



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES

Instituto de Investigaciones en Materiales

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE Sb_2S_3 y Bi_2S_3
NANOESTRUCTURADOS, UTILIZANDO IRRADIACIÓN DE
MICROONDAS”**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN:
Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Presenta:

Q.I. María Del Rocío Rosales Martínez

Tutor Principal:

Dr. Pankaj Sharma
IQ UNAM

Miembros del Comité Tutor:

Dr. José Norberto Farfán García
FQ UNAM

Dr. José Luis Arias Téllez
FESC UNAM

Dr. Jaime René Gutiérrez Pérez
BUAP

Dr. Gabriel Eduardo Sandoval Romero
CCADET UNAM

MÉXICO, D.F. JUNIO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme conocer en sus aulas a una gran variedad de profesores, siendo estos últimos los que han inculcado en mí el gusto por la ciencia.

A los miembros del jurado por su tiempo, sugerencias y observaciones para mejorar este trabajo de tesis.

Al CONACyT 123122-LIFYCS por el financiamiento otorgado para la elaboración de los estudios de DRX, EDX y SEM.

A la M. en C. María Luisa Ramón García por las DRX realizadas.

Al M. en C. José Campos Álvarez por los EDX y SEM realizados.

Agradezco al CONACyT por la beca otorgada para la realización de los estudios a nivel maestría (No. de becario 390581).

Al Dr. Pankaj Sharma

Dr. Sharma gracias por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo. De lo cual académicamente hablando, estoy enteramente agradecida. Pues nunca faltaron: artículos, libros y enseñanzas que se me fueran dadas para que hoy en día, sea una mejor estudiante que la que llego por primera vez frente a usted. Finalmente quiero agradecerle por esperar con paciencia la impresión de este trabajo de Tesis. El cual, pudo haberse realizado de una manera más pronta. Sin embargo debo decirle que necesitaba un poco de paz mental para poder realizar como usted bien dice, un esfuerzo final.

A mi papá +

Gracias papá por enseñarnos a no pedir más de lo que necesitamos. Pues como tu bien lo decías -para que quieren más si lo tienen todo- y pues sí básicamente lo teníamos todo. Sé que estas muy orgulloso de todos nosotros y donde quiera que estés te mando un fuerte abrazo.

A mi mamá

Quisiera poder demostrar todo el cariño, respeto y amor infinito que siento por ti, desafortunadamente todavía a la fecha no tengo palabras o cosa alguna que me alcance para agradecerte como se debe. Aunque no parezca, se que haces mil cosas que estoy segura yo no podría hacer. Hoy te puedo decir que sin el apoyo constante que me has dado, no me hubiera sido posible culminar este proyecto y es por esto mí querida mamá que nuevamente te agradezco el estar ahí brindándome tu paciencia y esfuerzo incondicional con el único fin de verme feliz.

A mis hermanos Bibiana y Víctor

Gracias hermanos por compartir con está hermana la aventura de su vida, gracias por dar de ustedes lo mejor hacía mi persona, llenándome de detalles hermosos. Es todo eso y no otras cosas lo que hace que me esfuerce por verlos felices en todos sentidos. No puedo darles más pues no tengo más, pero estén completamente seguros que todo lo que hago es impulsado por el gran amor y apoyo que he recibo de su parte.

A mi familia

Por apoyarnos en cada situación adversa que se nos ha presentado, dejándonos ver que la familia es lo más importante.

A mi equipo de trabajo

Agus y Erick, la verdad es genial trabajar con un ingeniero y un químico pues, mientras uno nos orienta sobre la dinámica de fluidos en la transferencia de hidrógeno del equipo de RMN, otro hace milagros para que en tan solo una hora su servidora aprenda teóricamente que es la RMN por lo cual estoy agradecida. En lo que a mí respecta para lo mucho o poco que pueda servir saben que cuentan conmigo.

A mis amigos

Alejandra Morales, Ricardo Arreola, Diego Pérez, Carmela Crisóstomo, Manuel Amézquita. Les agradezco el compartir parte de su vida, permitiéndome en muchas ocasiones, el entrar en esta, hasta el ámbito familiar. Tengo tantísimos recuerdos que sería imposible plasmarlos aquí pero, en definitiva les ofrezco mi más sincera amistad, reiterándoles mi agradecimiento por todo aquello que me obsequiaron de corazón.

Tened en mente que las cosas maravillosas que se aprenden en las escuelas son el trabajo de muchas generaciones, producidas por el esfuerzo entusiasta y la labor infinita en todos los países del orbe. Todo esto se pone en vuestras manos como herencia para que la recibáis, honréis, aumentáis y, un día con toda vuestra fe, la traspaséis a vuestra descendencia. Esta es la forma en que nosotros los mortales logramos la inmortalidad en las cosas permanentes que creemos en común.

-Albert Einstein

Abreviaturas

cm	Centímetro
CVD	Deposición química en fase vapor
EDX	Espectrometría de dispersión de energía de rayos-X
E _G	Banda de energía
EM	Espectrometría de masas
et al.	Et alli (y otros autores)
eV	Electronvoltio
FAB ⁺	Bombardeo atómico rápido positivo
g	Gramos
IE ⁺	Impacto electrónico
IR	Infrarrojo
M	Molaridad
m	Metros
MHz	Mega hertz
mL	Mililitros
nm	Nanómetro
mmol	Milimol
n	Densidad de flujo
p. eb.	Punto de ebullición
p. fus.	Punto de fusión
PID	Diferencial integral proporcional
P. M.	Peso molecular
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
S	Superficie
SEM	Microscopia electrónica de barrido
V	Volumen
τ	Tiempo de relajación
°C	Grado centígrado

ϵ'	Constante dieléctrica o permitividad relativa
ϵ''	Factor de pérdida
Ω	Ohm
μm	Micrómetro
σ	Conductividad típica
Z	Orden del eje cristalográfico
δ	Desplazamiento en partes por millón

Índice

Sección	Pág.
1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1. Nanociencia y nanotecnología	2
2.2. Semiconductores del grupo V-VI	7
2.3. Técnica de síntesis asistida por microondas	13
3. Objetivos	18
3.1. Objetivo general	18
3.2. Objetivos particulares	18
4. Parte experimental	19
4.1. Reactivos	19
4.2. Metodología	20
4.2.1. Síntesis de Bi_2S_3 (Compuesto I)	20
4.2.2. Síntesis de Bi_2S_3 (Compuesto II)	22
4.2.3. Síntesis de $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BiN}_3\text{S}_3$ (Compuesto III)	23
4.2.3.1. A partir de $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BiN}_3\text{S}_3$, síntesis de Bi_2S_3 (Compuesto III-I)	24
4.2.4. Síntesis de Sb_2S_3 (Compuesto IV)	25
4.2.5. Síntesis de Sb_2S_3 (Compuesto V)	26
4.2.6. Síntesis de Sb_2S_3 (Compuesto VI)	27
4.2.7. Síntesis de $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{SbN}_3\text{S}_3$ (Compuesto VII)	28

4.2.7.1. A partir de $C_{12}H_{30}SbN_3S_3$, síntesis de Sb_2S_3 (Compuesto VII-I)	29
5. Resultados y análisis de resultados	30
5.1. Bi_2S_3 (Compuesto I)	30
5.1.1. Difracción de rayos-X	30
5.1.2. Análisis por Espectrometría de dispersión de energía de rayos-X	31
5.1.3. Morfología	32
5.2. Bi_2S_3 (Compuesto II)	33
5.2.1. DRX	33
5.2.2. Análisis por EDX	35
5.2.3. Morfología	36
5.3. $C_{12}H_{30}BiN_3S_3$ (Compuesto III)	37
5.3.1. Espectrometría de masas	38
5.3.2. Espectroscopía infrarroja	39
5.3.3. Resonancia magnética nuclear	39
5.3.4. DRX de Bi_2S_3 (Compuesto III-I), sintetizado a partir de $C_{12}H_{30}BiN_3S_3$	40
5.3.5. Análisis por EDX	41
5.3.6. Morfología	43
5.4. Sb_2S_3 (Compuesto IV)	43
5.4.1. DRX	43
5.4.2. Análisis por EDX	45
5.4.3. Morfología	46

5.5. Sb₂S₃ (Compuesto V)	47
5.5.1. DRX	47
5.5.2. Análisis por EDX	49
5.5.3. Morfología	50
5.6. Sb₂S₃ (Compuesto VI)	51
5.6.1. DRX	51
5.6.2. Análisis por EDX	52
5.6.3. Morfología	54
5.7. C₁₂H₃₀SbN₃S₃ (Compuesto VII)	55
5.7.1. Espectrometría de masas	55
5.7.2. Espectroscopía infrarroja	56
5.7.3. Resonancia magnética nuclear	57
5.7.4. DRX de Sb₂S₃ (Compuesto VII-I), sintetizado a partir de C₁₂H₃₀SbN₃S₃	57
5.7.5. Análisis por EDX	59
5.7.6. Morfología	60
6. Conclusiones	61
7. Perspectivas	62
8. Referencias	64
9. Apéndice	67

1. Introducción

En las últimas décadas los sulfuros metálicos han atraído considerable interés principalmente por que adoptan estructuras diversas y pueden ser utilizados como semiconductores [1,2]. Recientemente se ha prestado mayor interés en la preparación de calcogenuros metálicos nanoestructurados, esto se debe a su amplio uso en áreas como óptica no lineal, luminiscencia, electrónica, catálisis y conversión de energía solar entre otros [2].

Entre los nanomateriales de sulfuro más interesantes se encuentran compuestos con formula molecular de tipo M_2X_3 (Donde $M=Bi$ o Sb y $X=S$) [1]. Dichos compuestos presentan estructura cristalina tipo ortorrómbica y una banda de energía que cubre la región del visible. Aunado a esto tienen propiedades interesantes, por ejemplo son semiconductores tanto en el estado cristalino como en el vítreo, desafortunadamente su área de investigación aún no ha recibido suficiente atención y su existencia demuestra que el campo de los semiconductores se encuentra en pleno desarrollo [3].

Es por esto que surge el interés en la obtención de la morfología controlada de compuestos nanoestructurados de tipo M_2X_3 (Donde $M= Sb, Bi; X= S$) que posean comportamiento fotovoltaico [4]. Para la síntesis de compuestos nanoestructurados se cuenta con diversos métodos reportados en la literatura, algunos de ellos son: precipitación química, síntesis solvotermal, reacción en fase gas, reacciones en estado sólido y pirólisis. Generalmente todas estas técnicas requieren altas temperaturas y el uso de varios reactivos tóxicos, así como precursores sensibles. Más aún de entre todas las técnicas reportadas en la literatura, la síntesis asistida por microondas a resultado ser más provechosa para la elaboración de una gran variedad de materiales nanoestructurados [5].

Por lo tanto debido al gran número de aplicaciones industriales encontradas en las nanoestructuras de los compuestos calcogenados binarios metálicos de tipo M_2X_3 (Donde $M= Sb, Bi; X= S$), es que surge el presente trabajo de investigación, en donde se pretende realizar un análisis de las características estructurales de estos materiales nanoestructurados. Para que con la información recabada se pueda analizar y comparar su relevancia en diferentes ámbitos científicos prestando mayor atención al campo de las celdas solares [5,6].

2. Antecedentes

2.1. Nanociencia y nanotecnología

En la actualidad los términos Nanocienciaⁱ y Nanotecnologíaⁱⁱ, se aplican a la creación de materiales, dispositivos y sistemas útiles que tengan al menos una de sus dimensiones en el orden de 1 a 100 nanómetrosⁱⁱⁱ [7]. Cabe mencionar que cuando los compuestos son nanoestructurados exhibirán propiedades muy diferentes a las que se encuentran en escala macroscópica y esto es lo que da origen a la tecnología y ciencia en escala nanométrica [8,7].

Los orígenes de la Nanotecnología se remontan al año de 1959, cuando el físico Richard Percy Feynman^{iv} en su famosa conferencia “There’s plenty of room at the bottom- Hay mucho sitio en el fondo”^v [8,9,10,11,12] atrae la atención de físicos e ingenieros hacia el mundo de lo minúsculo: El de la dimensión submicrométrica al vislumbrar una nueva frontera de la ciencia en donde se hace además la suposición de la capacidad de la sociedad para manipular las sustancias fabricando artefactos con una precisión de unos pocos átomos, lo que correspondería a la dimensión de 1 nm, aproximadamente [7,11,12].

Por lo tanto la nanoescala es lo suficientemente pequeña para la minimización extrema, pero lo suficientemente grande para acomodar varios átomos y con esto provocar que las propiedades fisicoquímicas se vean modificadas debido a un comportamiento intermedio entre el que presentan los átomos o moléculas aisladas y el material a escala microscópica [9,8].

ⁱ La Nanociencia se define como el estudio de los fenómenos y la manipulación de los materiales a escala atómica, molecular y macromolecular, donde las propiedades difieren significativamente de las observadas a mayor escala.

ⁱⁱ La nanotecnología es la producción y aplicación de las estructuras dispositivos y sistemas para controlar la forma y el tamaño a escala nanométrica.

ⁱⁱⁱ Está definición no es rígida y puede ser aplicada a estructuras que caen en intervalos que van mas allá de los cientos de nanómetros.

^{iv} Sociedad Física Americana.

^v Ganador del premio Nobel de Física por su contribución en el campo de la electrodinámica cuántica.

2.1.1. Características de los materiales nanoestructurados

- Su relación superficie/volumen (S/V) crece de manera exponencial cuando las dimensiones de las partículas que componen al material disminuyen. La relación S/V es conocida como superficie específica de un material y se define por unidad de volumen o por unidad de masa. Su crecimiento con la disminución del tamaño de partícula indica que la proporción relativa de átomos que se encuentran en la superficie aumenta, es decir, por debajo de cierto tamaño, la mayor parte de los átomos que conforman a la nanopartícula se encuentran en la superficie, por lo que los fenómenos de superficie adquieren una gran relevancia [8,10].
- Su comportamiento electrónico se encuentra en un estado intermedio entre el que caracteriza a un átomo o molécula y el propio de un material macrocristalino [8,10].

2.1.2. Efectos de las dimensiones a escala nanométrica

Muchas propiedades se ven modificadas en función del tamaño del sistema. Los efectos de la disminución del tamaño se enlistan enseguida:

- Propiedades estructurales: Cuando el tamaño de partícula se reduce, aumenta su área y su energía libre superficial, lo que conduce a cambios en el espaciamiento interatómico. Por ejemplo en semiconductores y en óxidos metálicos la distancia interatómica incrementa con la disminución de las dimensiones de la partícula.
- Propiedades térmicas: Los puntos de fusión disminuyen de manera considerable.
- Propiedades químicas: Aumenta el potencial de ionización y cambia la reactividad química. Las nanoestructuras tienen una alta relación área superficial/volumen y una estructura cristalográfica diferente, lo que puede causar una gran alteración en la reactividad química. Esto se observa en el mejoramiento de las propiedades catalíticas

y en el aumento en la solubilidad [10].

- **Propiedades mecánicas:** Muchas de ellas dependen de la presencia de defectos en el material. Conforme el tamaño del sistema decrece, la habilidad para soportar tales defectos es menor y las propiedades mecánicas cambian. Se puede citar el hecho de que muchos metales y cerámicos nanoestructurados son superplásticos.
- **Propiedades magnéticas:** La alta relación área superficial/volumen de las nanoestructuras hace que tengan una alta proporción de átomos con diferente acoplamiento magnético con átomos vecinos, lo que da como resultado cambios en las propiedades magnéticas. Así, se han encontrado fenómenos de superparamagnetismo en nanomateriales ferromagnéticos y magnetorresistencia gigante en multicapas a nanoescala.
- **Propiedades ópticas:** Particularmente, los semiconductores y los metales presentan grandes cambios en las propiedades ópticas, tales como el color, en función de la disminución del tamaño de partícula. En general, existe un desplazamiento de los máximos de absorción y emisión hacia regiones de mayor energía en los espectros electrónicos. Las propiedades fotocatalíticas, la fotoconductividad, la fotoemisión y la electroluminiscencia también pueden ser modificadas por la reducción en las dimensiones del sistema.
- **Propiedades electrónicas:** Existen cambios en las propiedades electrónicas de los sistemas nanoestructurados que se deben principalmente a la propiedad de los electrones de comportarse como onda (efectos mecánico cuánticos) y a la deficiencia de centros dispersores [8,10].

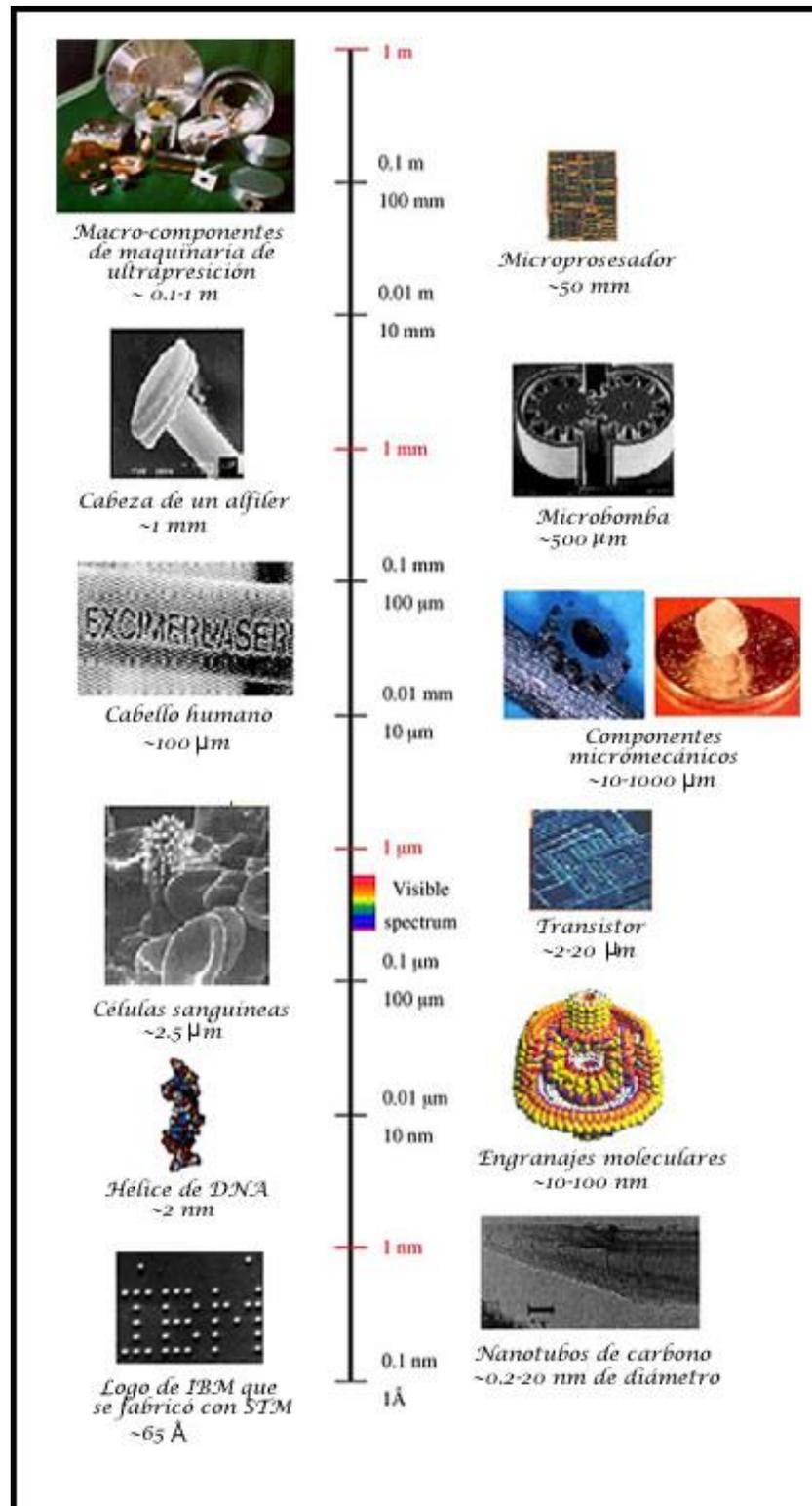


Figura 1. Escala de dimensiones m, μm y nm [13].

2.1.3. Métodos de síntesis de las nanoestructuras

Existen básicamente dos modos distintos para la obtención de la dimensión nanoscópica. El primero es conocido como “top-down”, en el cual una porción macroscópica de materia, normalmente en fase líquida, se somete a la acción controlada de campos de fuerzas, de modo que alguna de sus dimensiones características alcance el tamaño nanoscópico. En contraste, la segunda se basa en principios químicos y se denomina “bottom-up” en la literatura anglosajona, se parte de la dimensión atómica para que mediante la adecuada disposición de átomos y moléculas se puedan construir estructuras de complejidad superior [12].

Ambas técnicas poseen características y ventajas específicas. Mientras que el método “bottom-up” se encuentra en una fase pre-competitiva en el sentido de que su uso es poco frecuente, el método “top-down”, aunque más convencional desde un punto de vista científico, permite la generación de nanopartículas que pueden encontrarse hoy en día, incluso a nivel comercial, para su aplicación en muchos campos tecnológicos [12].

2.1.4. Aplicaciones potenciales

Diversas son las áreas científico-tecnológicas que requieren de la producción de nanopartículas y nanoestructuras complejas. Podemos citar algunos ejemplos de sus aplicaciones potenciales, por ejemplo en el campo del tratamiento selectivo del cáncer, las nuevas estrategias están basadas en la identificación de las células cancerosas y en su destrucción sin dañar tejido celular sano. Además el empleo de materiales orgánicos e inorgánicos (cerámicos, metálicos, materiales compuesto semiconductores) es de uso común en la síntesis de nanopartículas [12].

En este sentido, en las últimas décadas, también se ha prestado mayor interés a la preparación de nanopartículas de sulfuros metálicos principalmente por que adoptan estructuras diversas y pueden ser utilizados como semiconductores [1,2]. Esto se debe a su

amplio uso en áreas como óptica no lineal, luminiscencia, electrónica, catálisis y conversión de energía solar entre otros [2]. Entre los nanomateriales semiconductores de sulfuro más interesantes se pueden citar los compuestos con formula molecular de tipo M_2X_3 (Donde $M=As, Sb, Bi$ y $X=S, Se, Te$) [1].

2.2. Semiconductores del grupo V-VI

En las últimas décadas, el bajo costo y abundancia en la naturaleza tanto en su forma elemental como en forma de compuesto, ha originado que se preste interés en la síntesis de semiconductores formados por elementos de los grupos V (As, Sb, Bi) y VI (S, Se, Te) de la tabla periódica, los cuales ya han sido investigados por: Abd. El Salam F., et al., (1993), Gilbert L.R., et al., (1974), Fadel M. et al., (1999), Segura A, et al., (1977), Sobolev V.V., et al., (1968) [4,14,15].

Estos compuestos presentan formula molecular de tipo M_2X_3 (Donde $M =As, Sb, Bi$; $X = S, Se, Te$) y adoptan básicamente la estructura de la estibinita o bismutinita. En seguida se describen con mayor detalle estas estructuras [4,14,15].

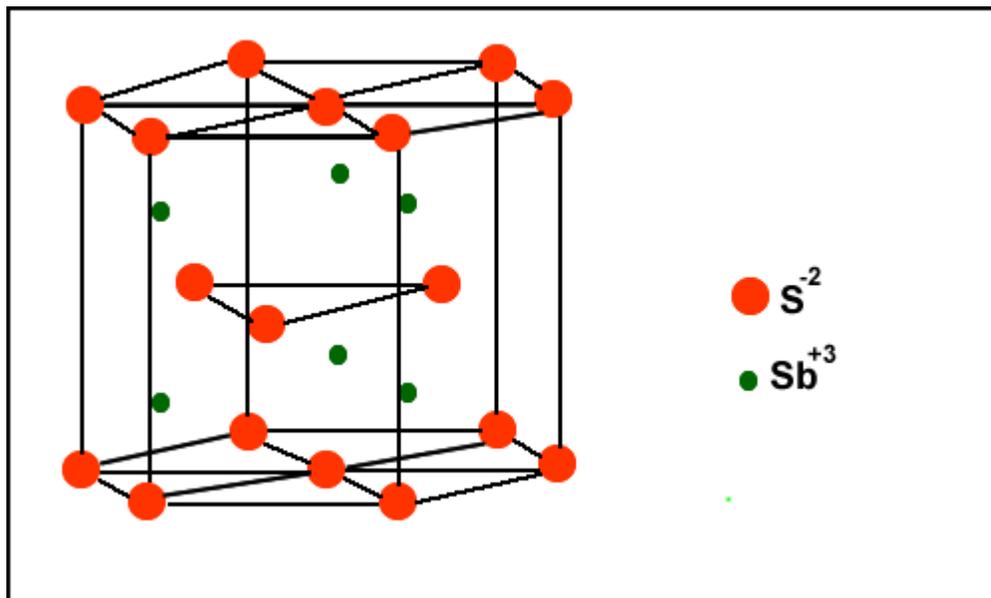
2.2.1. Estibinita

El sulfuro natural de antimonio Sb_2S_3 era utilizado desde la antigüedad como pigmento para pintarse las cejas y era conocido por los alquimistas con el nombre de *sibium* [16]. Es un mineral de aspecto blando que se torna negro superficialmente debido a la oxidación. En su forma natural se encuentra en fase cristalina ortorrómbica.

La estructura cristalina del Sb_2S_3 se ha refinado muchas veces, sin embargo se prefiere conservar el grupo espacial original con sus respectivos parámetros de celda unidad ($Pbnm$), a 11.20, b 11.28, c 3.83 Å y $Z=4$. El Sb_2S_3 adopta la estructura tipo corindón, en donde los cationes de Sb^{+3} ocupan 2/3 de los huecos octaédricos [17].

Tabla 1. Características de la estibinita Sb_2S_3 .

Mineral	Composición	Grupo espacial	a, Å	b, Å	c, Å	Z	Estructura cristalina
Estibinita Estibina	Sb_2S_3	<i>Pbnm</i>	11.20	11.28	3.83	4	Ortorrónica.

Figura 2. Estructura tipo corindón de la estibinita Sb_2S_3 .

Adicionalmente, se ha tomado interés por la síntesis de Sb_2S_3 nanoestructurado, ya que las nanopartículas de Sb_2S_3 presentan una interesante fotosensibilidad y alto poder termoeléctrico. Su banda prohibida tiene un intervalo de 1.78-2.5 eV cubriendo la región del infrarrojo cercano en el espectro solar. Es por esto que es un material prometedor para ser aplicado en áreas como la conversión de energía solar y tecnologías termoeléctricas de enfriamiento. Actualmente se está utilizando en microondas, televisores y baterías recargables, por mencionar algunos usos [4].

2.2.2. Bismutinita

Es un mineral de sulfuro de bismuto (Bi_2S_3), sus cristales son de color grisáceo y presentan brillo metálico. Se encuentra naturalmente en su fase cristalina ortorrómbica, tiene la ventaja estructural de poseer al átomo de bismuto, que es considerado un elemento “verde”, es decir, es compatible con el medio ambiente o no tóxico. De ahí que el sulfuro de bismuto resulte ser un potencial sustituto de semiconductores hechos con elementos tóxicos como Cd o Se [8].

La estructura cristalina del Bi_2S_3 pertenece al grupo espacial ($Pbnm$), siendo sus valores de parámetros de red: a 11.115, b 11.25, c 3.97 Å y Z=4. El sulfuro de bismuto adopta la estructura tipo corindón, en donde los cationes de Bi^{+3} ocupan 2/3 de los huecos octaédricos [17].

Tabla 2. Características de la bismutinita Bi_2S_3 .

Mineral	Composición	Grupo espacial	a, Å	b, Å	c, Å	Z	Estructura cristalina
Bismutinita Bismutina	Bi_2S_3	$Pbnm$	11.115	11.25	3.97	4	Ortorrómbica.

El sulfuro de bismuto amorfo se ha empleado en películas delgadas, sin embargo debido a que en fase amorfa el orden atómico se restringe a pequeñas regiones no se tendrá control ni en el tamaño de estas regiones ni en los efectos cuánticos que se vuelven importantes. Es por esto que el interés se ha dirigido a la síntesis controlada de sulfuro de bismuto en estado cristalino [8].

Asimismo cuando el tamaño de partícula del sulfuro de bismuto se lleva por debajo de los 80 nm, el valor de la brecha de energías prohibidas se encontrará en un intervalo de 1.25-1.7 eV, por lo que el sulfuro de bismuto absorberá la luz en un gran intervalo de longitudes de onda, incluyendo la región del visible, haciendo de la bismutinita una opción ideal para el

desarrollo de diversos dispositivos, entre los cuales se encuentra los utilizados en la conversión de la energía solar [18,19,20].

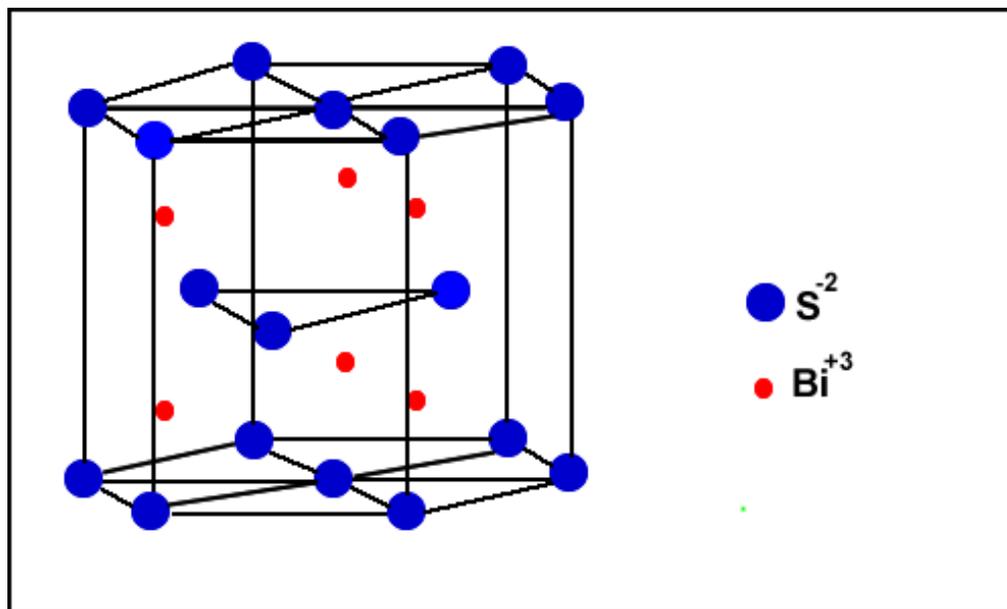


Figura 3. Estructura tipo corindón de la bismutinita Bi_2S_3 .

Además de esto, los compuestos con estructura tipo estibinita o bismutinita presentan la capacidad de interconvertirse entre el estado cristalino y el amorfo, lo que les confiere aplicaciones en discos ópticos grabables (Gravesteijn D. J., et al., (1989), Yamanda N., (1996), Borg H. J., et al., (1999) y en memorias eléctricas programables no volátiles (Ovshinsky S. (1998). Siendo así como se obtiene una tecnología más madura que se aplica en versiones de datos ópticos grabables como en sistemas de almacenamiento de CD (Disco compacto) y DVD (Disco versátil digital) [15].

De hecho los semiconductores de este grupo presentan propiedades interesantes en áreas como óptica no lineal, luminiscencia, electrónica, catálisis, conversión de energía solar y optoelectrónica [2,3]. Por ejemplo el Bi_2Se_3 es un semiconductor con banda de energía prohibida de ~ 0.24 eV que recientemente se ha utilizado como detector electroquímico de H_2O_2 y hemoglobina [21]. Por el contrario tanto el Bi_2Te_3 como el Sb_2Te_3 constituyen

materiales nanoestructurados, con aplicaciones potenciales en dispositivos termoeléctricos a temperatura ambiente [15,22].

Es por esto que existe mucho interés en la síntesis y caracterización física de los calcogenuros metálicos nanoestructurados, siendo una de las claves para el uso exitoso de estos materiales, la capacidad de adaptar su morfología, tamaño de dispersión, composición, estructura y funcionalidad de la superficie. Varios métodos se han reportado para la síntesis de calcogenuros metálicos nanoestructurados. Algunos de estos se mencionan a continuación [2].

- Deposición química en fase vapor: Es un proceso tecnológico muy utilizado en la fabricación de películas delgadas, recubrimientos superficiales, producción de materiales de alta pureza, síntesis de polvos y compuestos. La mayoría de los elementos químicos pueden ser depositados, ya sea para formar una película de un solo elemento o en mezcla de dos o más elementos dando lugar a la formación de un compuesto. Esta técnica tiene ventajas para la fabricación de películas delgadas debido a la formación de superficies uniformes. Es así como Desheng Kong et al., utilizando evaporación y condiciones de vacío, sintetizaron películas delgadas de Bi_2Te_3 y Bi_2Se_3 donde el mecanismo de crecimiento involucró la fase gaseosa de los átomos [23,24]. Desafortunadamente esta técnica presenta inconvenientes originados por las propiedades de los precursores, los cuales por lo general deben ser volátiles en el rango de las temperaturas ambiente y suelen ser altamente tóxicos ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), explosivos (B_2H_6) o corrosivos (SiCl_4), además se producen subproductos de reacción que pueden ser peligrosos (CO , H_2 o HF). Más aún, la principal desventaja es el hecho de que las películas se depositan a temperaturas elevadas, esto impone restricciones en el tipo de sustratos que se pueden revestir [23,24].
- Reacción en estado sólido: Es un tipo de reacción en donde se pone en contacto un reactivo sólido con otro producto sólido sin el uso de disolventes. Por consiguiente este tipo de reacciones se asocian generalmente a conversiones intercrystalinas (isomerización o pérdida de fragmentos volátiles). Su importancia radica en la alta

eficiencia y selectividad que se da entre los reactivos, además de que prácticamente no se obtienen residuos, lo que indica que las reacciones de estado sólido pueden ser consideradas como procedimientos económicos y ecológicamente favorables en la química, además de ser un método sencillo y eficaz para la preparación de nanopartículas con alto rendimiento y bajo costo [25].

- Pirólisis en spray: Es un método relativamente simple, reproducible y de bajo costo para la síntesis de nanocompuestos. Los polvos preparados por este método, en comparación con otros resultan ser más cristalinos, menos aglomerados, con mayor pureza y por lo general presentan grandes áreas superficiales específicas. Para realizar este método se utilizan soluciones de acetato o nitrato que contengan a los precursores de interés en la síntesis de nanopartículas metálicas. Sin embargo debido a que los nitratos producen gases peligrosos para el medio ambiente se prefiere utilizar soluciones de acetato del metal de interés [26].
- Síntesis solvotermal: Es un método de síntesis que se utiliza para preparar una variedad de materiales como metales, semiconductores, cerámicos y polímeros. El proceso involucra el uso de un disolvente bajo presión (Usualmente de 1 atm a 10,000 atm) y temperatura (Usualmente entre 100° C y 1000 °C) que facilite la interacción de los precursores durante la síntesis. Si se utiliza agua como disolvente, el método es llamado “Síntesis hidrotérmica”. El proceso se puede utilizar para preparar películas delgadas, cristales o nanocristales [27]. Un inconveniente de esta técnica de síntesis de nanopartículas, es que se requieren de 6 a 24 horas para que la reacción se lleve a cabo [28,29].

Cabe mencionar que los métodos de síntesis antes mencionados presentan desventajas, por ejemplo, en la evaporación de vacío es difícil obtener la cantidad estequiometría adecuada debido a las diferencias de presión que existen en las especies de reacción. Más aún todos los métodos de descomposición térmica requieren altas temperaturas (~500°C) así como el uso de reactivos sensibles o muy tóxicos [2,4].

Así pues, en la búsqueda de un método simple rápido y amigable con el medio ambiente se recurrió a la técnica de síntesis asistida por microondas. Este método puede reducir el tiempo de reacción de manera muy significativa y tiene la ventaja de realizar un calentamiento uniforme sin la presencia de un gradiente de temperatura. Más aún, la irradiación por microondas tiene un corto periodo de inducción térmica sin que exista un proceso de convección. Enseguida se describe mas a fondo la técnica de síntesis asistida por microondas.

2.3. Técnica de síntesis asistida por microondas

El calentamiento por microondas permite la interacción directa entre las microondas y el material, a saber la radiación del microondas interactúa con el material y después es absorbida por el material. Así, la energía electromagnética se convierte en energía térmica. El calor se genera desde el interior del material a diferencia de los métodos convencionales de calentamiento donde el calor es transferido de afuera hacia adentro. Es este calentamiento interno el que permite la reducción de costos y tiempo de reacción haciendo posible la síntesis de materiales [2]. Por lo tanto la irradiación de microondas es un método de calentamiento mucho más eficiente, rápido y simple comparado con los métodos convencionales. De ahí que la síntesis asistida por microondas haya sido ampliamente utilizada en la síntesis de complejos inorgánicos, reacciones orgánicas y en química analítica por mencionar algunos [2].

2.3.1. Microondas

La energía producida por el equipo de microondas es de tipo ionizante, debido a esto no se presentan cambios en la estructura molecular de las sustancias [30]. En el espectro electromagnético la región de la radiación perteneciente a las microondas está localizada entre el infrarrojo y las ondas de radio, comprendiendo el intervalo de 300 a 300, 000 MHz. Son cuatro frecuencias las establecidas para el uso en el campo científico, industrial, médico y de calentamiento por microondas 915 ± 25 , 2450 ± 13 , 5800 ± 75 y $22,125 \pm 125$ MHz. De las cuales la de 2450 MHz es la más utilizada [30,31].

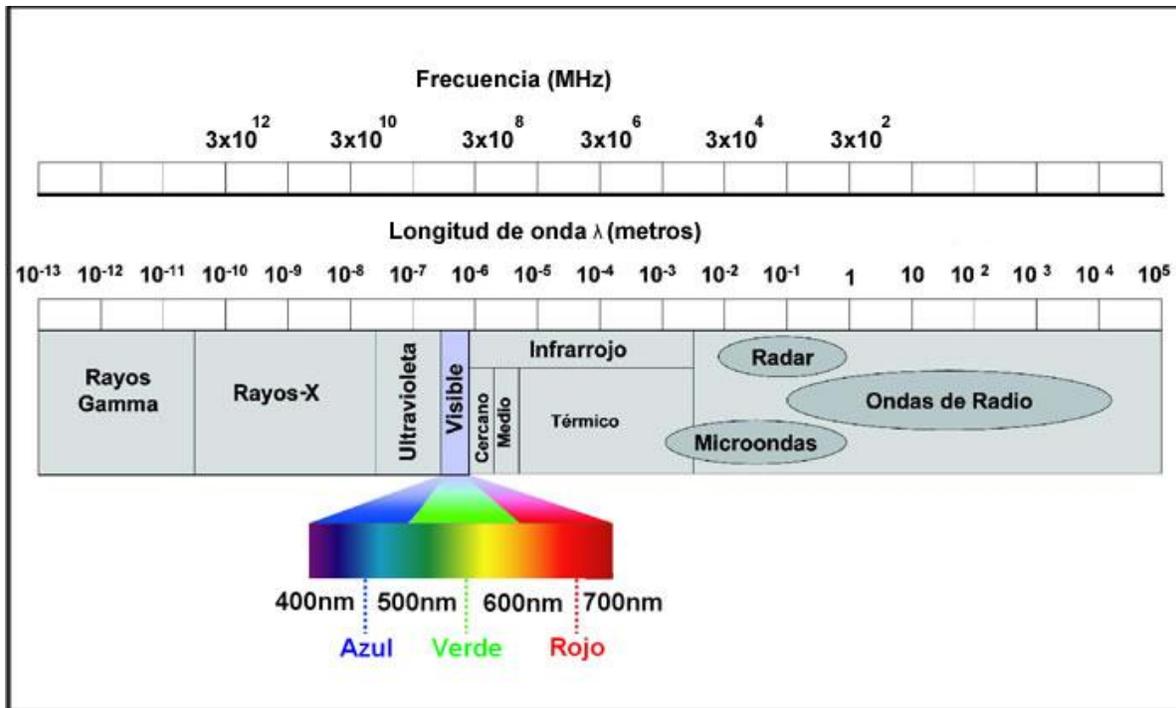


Figura 4. Espectro electromagnético.

2.3.2. Pérdida de ángulo

El patrón de calentamiento de una muestra que se calienta con energía de microondas dependerá de la pérdida de ángulo, la cual es expresada en forma de una tangente [30].

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

Siendo la constante dieléctrica, o permitividad relativa ϵ' , una medida de la habilidad de la muestra para almacenar la energía potencial eléctrica bajo la influencia de un campo eléctrico. Mientras que el factor de pérdida ϵ'' cuantifica la eficiencia con la cual la energía adsorbida es convertida a calor. En donde la palabra “pérdida” indica la cantidad de energía emitida por el microondas que se pierde, al ser disipada por la muestra en forma de calor. Es por esto que cuando la energía del microondas penetra la muestra, la energía adsorbida dependerá de la pérdida de ángulo. Por lo tanto, la energía de microondas adsorbida por la muestra se perderá por dos vías que ocurren simultáneamente: conducción iónica y rotación de dipolo [30,31].

2.3.3. Conducción iónica

La conducción iónica se debe a la migración conductora de iones disueltos en el campo electromagnético aplicado. Todos los iones en solución contribuyen al proceso de conducción, pero la fracción de corriente llevada por cualquier especie dada esta determinada por su concentración relativa y su movilidad inherente en el medio. Es así como la pérdida debida a la migración iónica dependerá del tamaño, la carga y la conductividad de los iones disueltos y estos a su vez están sujetos a la interacción de los iones con las moléculas del disolvente. Aunado a esto la conducción iónica se verá afectada por la concentración de iones, movilidad de iones y la temperatura de la solución [30].

2.3.4. Rotación de dipolo

La rotación de dipolo es un proceso en el cual las moléculas que presentan momento dipolar permanente o inducido se alinean en torno a un campo eléctrico. Conforme el campo eléctrico se incrementa las moléculas polarizadas se alinearán y conforme este disminuye la distribución aleatoria de las moléculas se restaurará. De hecho, el campo del microondas aplicado hace que las moléculas permanezcan más tiempo orientadas en una dirección que en otras direcciones. Es así como la orientación preferida impondrá orden molecular con cierto aporte de energía en el sistema. Es hasta que se retira el campo, que las moléculas regresan al desorden, liberándose con este proceso energía térmica en un tiempo de relajación t y como resultado se observará un incremento acelerado de la temperatura en el sistema [30,31].

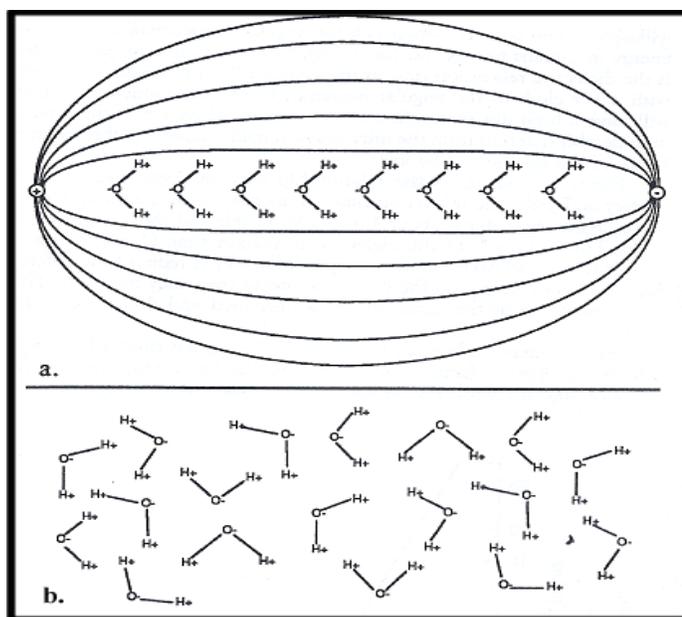


Figura 5. Rotación de dipolo de las moléculas.

2.3.5. Efecto de supercalentamiento

El tiempo de relajación τ , se refiere al tiempo que tarda un sistema en regresar al 63% de su desorden molecular cuando el campo eléctrico es interrumpido. El tiempo de relajación depende de la temperatura y decrece cuando esta aumenta. Dado que ϵ' y ϵ'' son dependientes de τ , la habilidad de un disolvente para convertir la energía de las microondas en calentamiento puede ser dependiente no solamente de la frecuencia, sino también de la temperatura [30,31].

2.3.6. Técnicas de síntesis asistidas por microondas

2.3.6.1. Libre de disolvente

El equipo utilizado en este tipo de técnica va desde el tipo doméstico el cual usualmente está provisto de reactores abiertos y su costo es relativamente bajo. Desafortunadamente, la falta de control en dichos dispositivos ha provocado accidentes que involucran explosiones.

2.3.6.2. Sistemas de reflujo

Se han desarrollado numerosos sistemas de reflujo como un esfuerzo para utilizar disolventes sin riesgo de explosión. En algunos sistemas se han modificado los hornos domésticos, mientras que otros han sido diseñados con cavidades modales simples. Existe poco riesgo de explosión con sistemas de reflujo, dado que estos sistemas se encuentran bajo presión atmosférica y los vapores inflamables no se liberan dentro de la cavidad del microondas. Sin embargo la temperatura, no se incrementa más de 13-26 °C por arriba del punto normal de ebullición del disolvente. No obstante este efecto particular de sobrecalentamiento puede aumentar y extender la velocidad de reacción, lo cual genera los mismos efectos que pueden ser alcanzados a temperaturas mucho más elevadas [31].

2.3.6.3. Sistemas presurizados

Las reacciones realizadas bajo presión en la cavidad del microondas también beneficia la velocidad de calentamiento por la acción de las microondas. El tipo de dispositivos diseñados con este propósito prevé una gran cantidad de fallas debidas a la presencia de reacciones térmicas incontrolables. La técnica ofrece un método simple para la realización de una síntesis rápida y es más versátil que la técnica precedente, sin embargo, ha sido poco explorada [31]. Lo anterior impulso a que la síntesis solvotermal se acoplará a la técnica de microondas con lo que se pudo aplicar está última en áreas como la preparación de complejos inorgánicos, reacciones orgánicas y catálisis para posteriormente extenderse a la síntesis de partículas nanocristalinas como Ag, CdS, CdSe, CeO₂ entre otros [25].

Es así como mediante el uso de la técnica de microondas se pretende la preparación de nanocristales de estibinita Sb₂S₃ y bismutinita Bi₂S₃ ambos pertenecientes al grupo V-VI de semiconductores ampliamente investigados por sus aplicaciones potenciales en áreas como la conversión de energía solar y tecnologías termoeléctricas de enfriamiento. Más aun actualmente se están utilizando estos compuestos en microondas, televisores y baterías recargables por mencionar algunos.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

- Sintetizar compuestos pnictógeno-azufrados nanoestructurados, para su ulterior aplicación en el ámbito de las celdas fotovoltaicas.

3.2. Objetivos particulares

- Sintetizar complejos que contengan un átomo de antimonio o bismuto directamente enlazado al átomo de azufre, para ser utilizados como precursores en la síntesis de compuestos pnictógeno-azufrados nanocristalinos, utilizando para tal efecto la técnica de síntesis asistida por microondas.
- Sintetizar compuestos nanocristalinos partiendo de tioureas en presencia de halogenuros de pnictógenos, utilizando para este propósito la técnica de síntesis asistida por microondas.
- Caracterizar los compuestos obtenidos desde el punto de vista de su distribución atómica, mediante técnicas de difracción de rayos-X y análisis de EDX.
- Caracterizar morfológicamente las estructuras obtenidas utilizando microscopia electrónica de barrido.

4. Parte experimental

4.1. Reactivos

El Na°, reactivos y disolventes anhidros utilizados en esta investigación son de disponibilidad comercial siendo usados sin previa purificación. La acetona grado técnico se obtuvo del almacén del I. Q. de la UNAM. El nitrógeno (N₂, 99.99%) utilizado se adquirió de la compañía AGA Gas y se secó sobre tamiz molecular. Los reactivos empleados en este trabajo se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Reactivos.

Compuesto	Especificaciones
SbCl ₃	99.99 % Sigma Aldrich.
BiCl ₃	99.99 % Sigma Aldrich.
C ₂ H ₅ NHCSNHNH ₂	97 % Sigma Aldrich.
CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	99.5 % Sigma Aldrich.
C ₆ H ₅ NHCSNHNH ₂	99 % Sigma Aldrich.
CH ₃ NHCSNHNH ₂	97% Sigma Aldrich.
CDCl ₃	99.8 % Sigma Aldrich.
HSCH ₂ CH ₂ NMe ₂ •HCl	99.99 % Sigma Aldrich.
NH ₂ CSNH ₂	R. A. Productos Químicos Monterrey, S. A.

4.2. Instrumentación

La caracterización de todos los compuestos se realizó por los siguientes métodos.

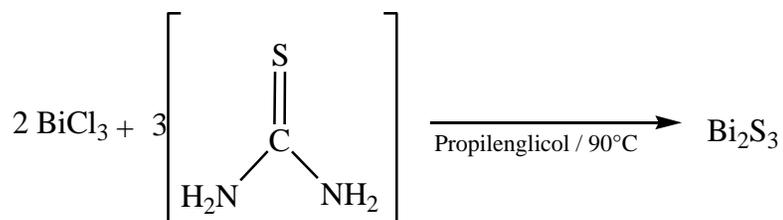
- La espectrometría de masas se efectuó en un espectrómetro JEOL JMS-SX102A usando las técnicas de bombardeo atómico rápido positivo (FAB⁺) e impacto electrónico (IE⁺).
- Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro marca Nicolet FTIR, modelo MAGNA 750, analizando los compuestos en pastilla/KBr.

- Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se realizaron en un espectrómetro JEOL ECLIPSE 300, utilizando como disolvente cloroformo deuterado.
- La difracción de rayos-X se realizó empleando el método de polvos, en un difractómetro Brucker Advance D-8 de configuración θ - θ , con una radiación de $\text{Cu K}\alpha$, un monocromador de grafito en el haz secundario y un detector de centello. La intensidad de la difracción fue medida en el intervalo 2θ de entre 3° y 110° , con paso de 0.02 grados en 9 segundos por punto.
- La microscopia electrónica de barrido (MEB) se llevo a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL 5600 LV y se empleó para el análisis morfológico de las muestras obtenidas.

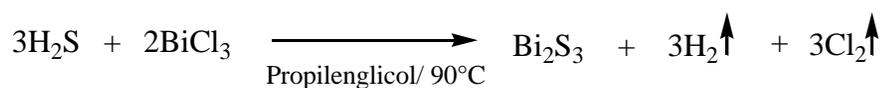
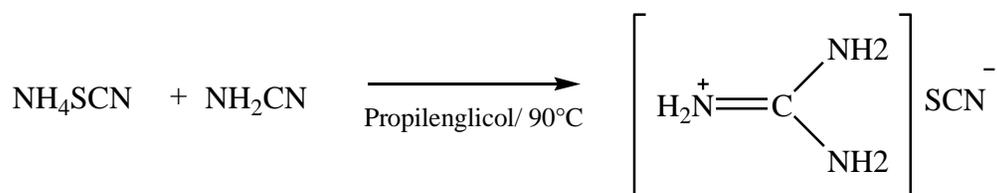
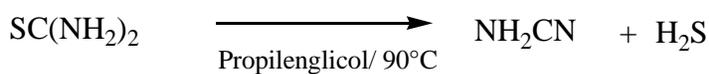
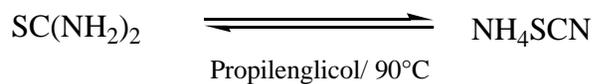
El metanol utilizado como disolvente para la obtención de los compuestos III, VII fue secado antes de usarse empleando los métodos convencionales.

4.3. Metodología general

4.3.1. Síntesis de Bi_2S_3 (Compuesto I)

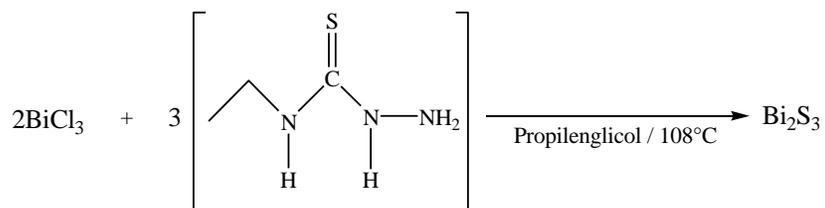


El proceso de pirolisis para la formación del sulfuro de bismuto, se plantea a continuación [32]:

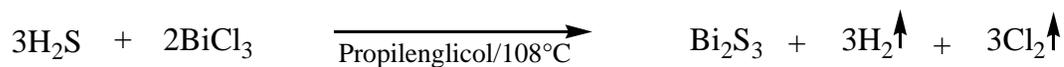
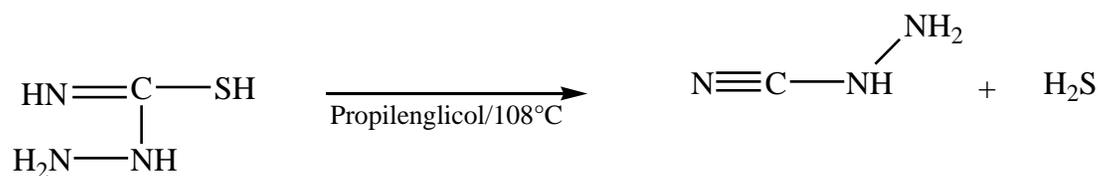
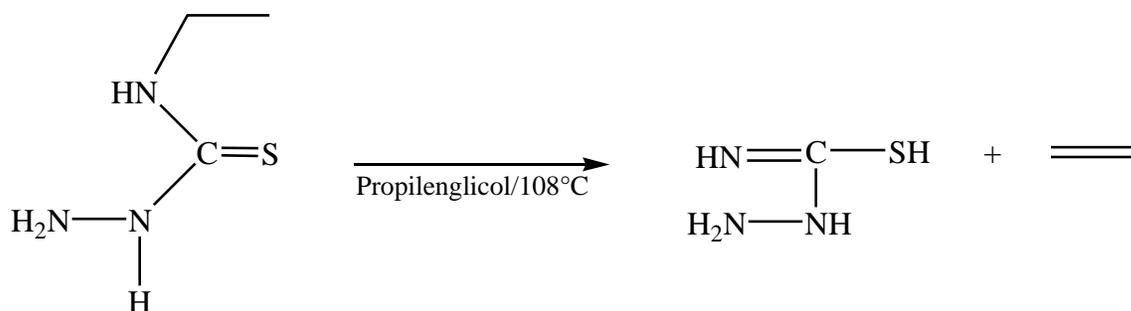


En un matraz bola se colocaron 1.14 g (15 mmoles) de tiourea, 3.15 g (10 mmoles) de BiCl_3 y 15mL de propilenglicol. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante durante un período de 5 minutos, con el fin de dispersar bien los componentes. Posteriormente la mezcla se calentó con agitación constante por un periodo de 8 minutos, manteniendo la temperatura en 90°C , utilizando una irradiación de microondas de 100 W. Una vez transcurrido este tiempo se permitió a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente. El producto obtenido se centrifugó y lavó por triplicado con metanol y H_2O destilada. Finalmente se procedió a su caracterización por las técnicas de SEM, difracción de rayos-X y EDX.

4.3.2. Síntesis de Bi_2S_3 (Compuesto II)



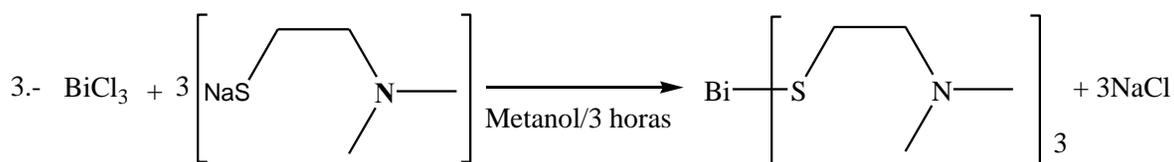
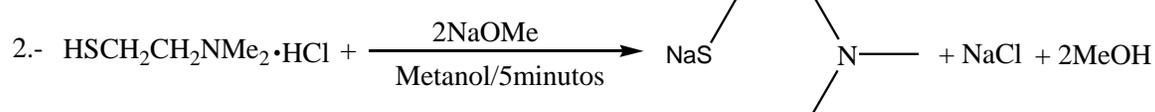
El proceso de pirolisis para la formación del sulfuro de bismuto, se plantea a continuación [33]:



En un matraz bola se colocaron 1.78 g (15 mmoles) de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCSNHNH}_2$, 3.15 g (10 mmoles) de BiCl_3 y 15 mL de propilenglicol. La mezcla de reacción se mantuvo en

agitación constante durante un período de 5 minutos, con el fin de dispersar bien los componentes. Posteriormente la mezcla se calentó con agitación constante durante 4 minutos, manteniendo la temperatura en 108 °C, utilizando una irradiación de microondas de 100 W. A continuación se permitió a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente. El producto obtenido se centrifugó y lavó por triplicado con metanol y H₂O destilada. Finalmente se procedió a su caracterización por las técnicas de SEM, difracción de rayos-X y EDX.

5.3.3. Síntesis de C₁₂H₃₀BiN₃S₃ (Compuesto III)



En un tubo Schlenk, previamente evacuado con 3 ciclos y bajo atmósfera inerte de nitrógeno, se colocaron 1.42 g (10 mmoles) de HSCH₂CH₂NMe₂•HCl disueltos en 10 mL de metanol anhidro (Solución A). La solución A se agregó gota a gota y de manera constante a una solución de NaOMe (10 mmoles^{vi}) la cual se dejó en agitación constante por un periodo de 5 minutos (Solución B).

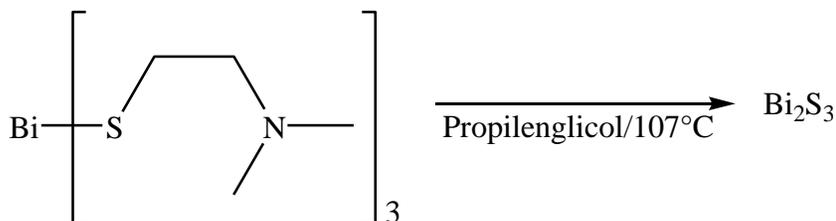
A la solución B se agregó gota a gota y de manera constante 0.05 g (3.33 mmoles) de BiCl₃ disuelto en 10 mL de metanol anhidro. La mezcla anterior se dejó en agitación constante

^{vi} Sintetizado in situ con 20 mmoles de Na^o y 20 mmoles de metanol.

durante 3 horas. La solución resultante se secó en condiciones de atmósfera inerte y el sólido obtenido se lavó por triplicado con hexano.

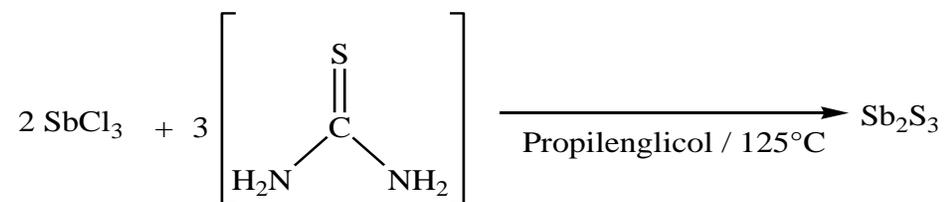
Posteriormente el producto obtenido se filtró y purificó mediante cromatografía en columna utilizando una mezcla de disolventes hexano-acetato de etilo. Finalmente el compuesto se recrystalizó para proceder a su caracterización, por las técnicas de IR, EM y RMN.

5.3.3.1. Síntesis de Bi_2S_3 (Compuesto III-I), a partir de $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BiN}_3\text{S}_3$ (Compuesto III)

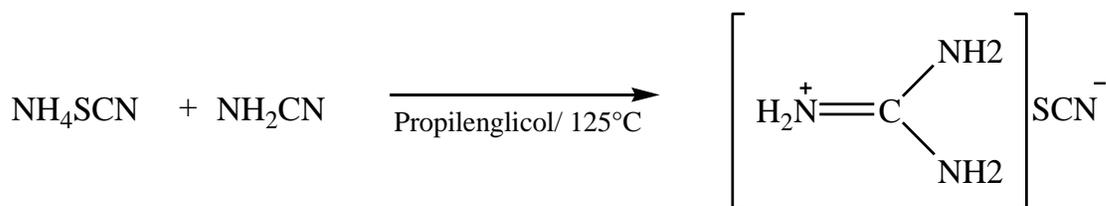
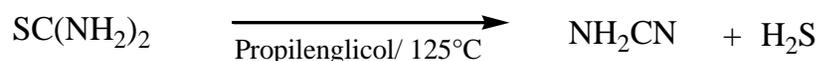


A continuación 3.33 mmoles del compuesto III [$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BiN}_3\text{S}_3$] se transfirieron a un matraz de bola y se disolvieron en 15 mL de propilenglicol y se calentó con agitación constante durante 8 minutos, manteniendo la temperatura en 107 °C, utilizando irradiación de microondas de 100 W. Entonces, transcurrido este tiempo se permitió a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente. El producto obtenido se centrifugó y lavó por triplicado con metanol y H_2O destilada. Finalmente se procedió a su caracterización por las técnicas de SEM, difracción de rayos-X y EDX.

5.3.4. Síntesis de Sb_2S_3 (Compuesto IV)



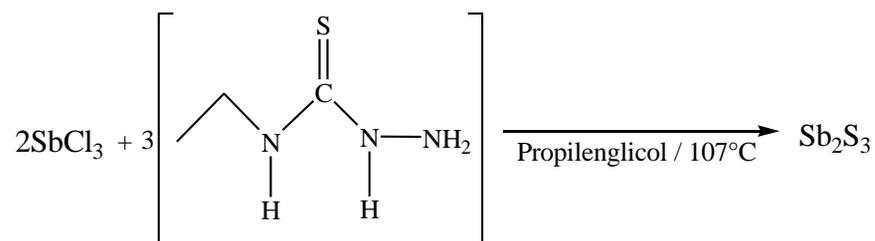
El proceso de pirolisis para la formación del sulfuro de antimonio, se plantea a continuación [32]:



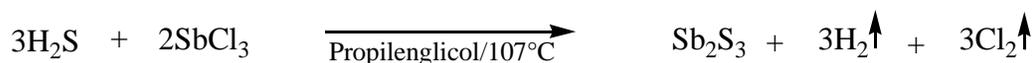
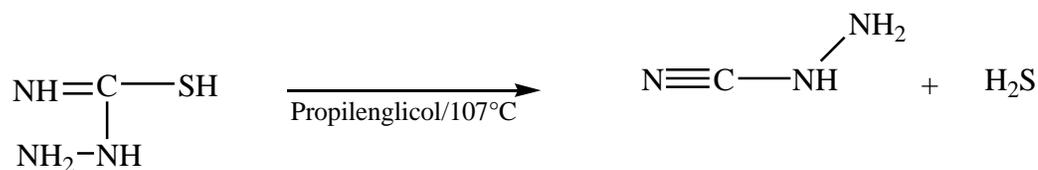
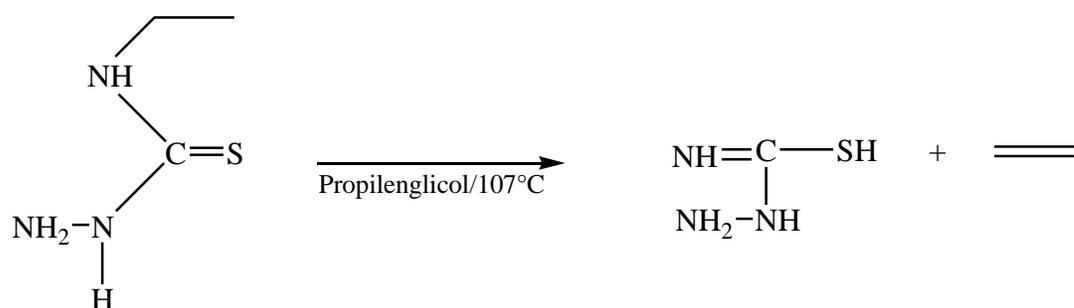
En un matraz bola se colocaron 1.14 g (15 mmoles) de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 2.28 g (10 mmoles) de SbCl_3 y 15 mL de propilenglicol. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante durante un período de 5 minutos, con el fin de dispersar bien los componentes. Después la mezcla se calentó con agitación constante durante 8 minutos, manteniendo la temperatura en 125°C , utilizando irradiación de microondas de 600 W. Entonces se permitió a la mezcla

alcanzar la temperatura ambiente. El producto obtenido se centrifugó y lavó por triplicado con metanol y H₂O destilada. Finalmente se procedió a su caracterización por las técnicas de SEM, difracción de rayos-X y EDX.

5.3.5. Síntesis de Sb₂S₃ (Compuesto V)

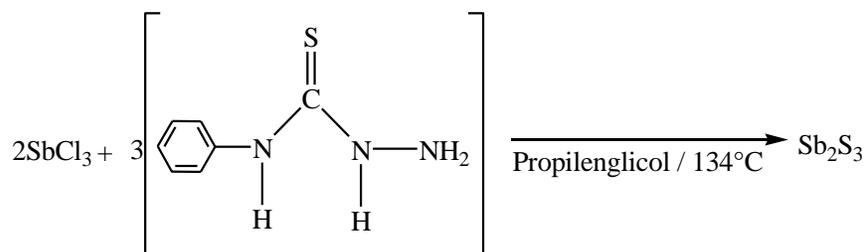


El proceso de pirolisis para la formación del sulfuro de antimonio, se plantea a continuación [33]:

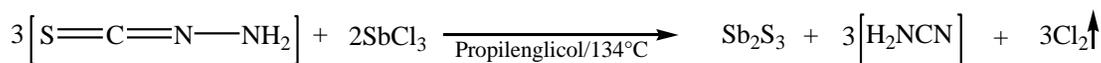
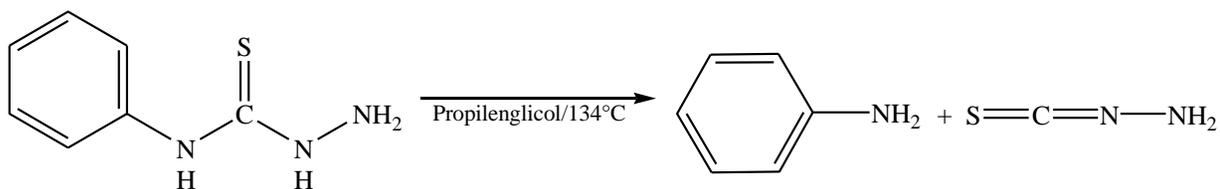


En un matraz bola se colocaron 1.78 g (15 mmoles) de $C_2H_5NHCSNHNH_2$, 2.28 g (10 mmoles) de $SbCl_3$ y 15 mL de propilenglicol. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante durante un período de 5 minutos, con el fin de dispersar bien los componentes. A continuación la mezcla se calentó con agitación constante durante 4 minutos manteniendo la temperatura en $107\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando irradiación de microondas de 600 W. Transcurrido este tiempo se permitió a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente. El producto obtenido se centrifugó y lavó por triplicado con metanol y H_2O destilada. Finalmente se procedió a su caracterización por las técnicas de SEM, difracción de rayos-X y EDX.

5.3.6. Síntesis de Sb_2S_3 (Compuesto VI)

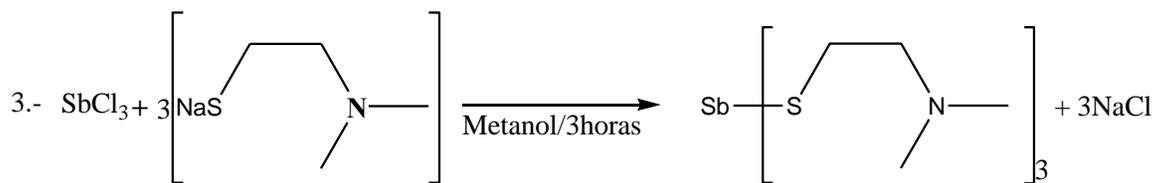
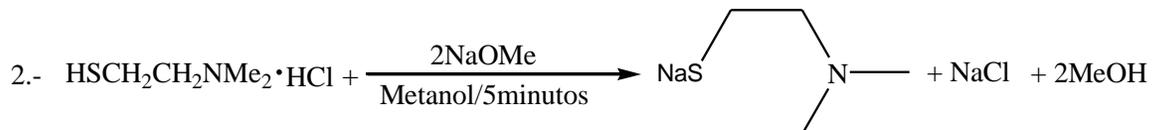


El proceso de pirolisis para la formación del sulfuro de antimonio, se plantea a continuación [34]:



En un matraz bola se colocaron 2.5 g (15 mmoles) de $C_6H_5NHCSNHNH_2$, 2.28 g (10 mmoles) de $SbCl_3$ y 15 mL de propilenglicol. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante durante un período de 5 minutos, con el fin de dispersar bien los componentes. Posteriormente la mezcla de reacción se calentó con agitación constante durante 4 minutos, manteniendo la temperatura en $134\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando irradiación de microondas de 600 W. Una vez transcurrido este tiempo se permitió a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente. El producto obtenido se centrifugó y lavó por triplicado con metanol y H_2O destilada. Finalmente se procedió a su caracterización por las técnicas de SEM, difracción de rayos-X y EDX.

5.3.7. Síntesis de Sb_2S_3 (Compuesto VII)



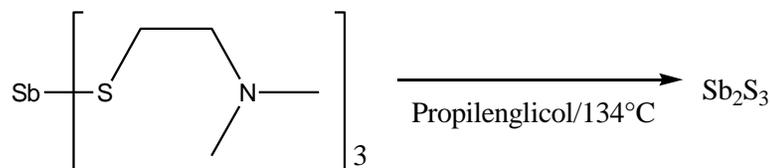
En un tubo Schlenk, previamente evacuado con 3 ciclos y bajo atmósfera inerte de nitrógeno, se colocaron 1.42 g (10 mmoles) de $HSCH_2CH_2NMe_2 \cdot HCl$ disueltos en 10 mL de metanol anhidro (Solución A). La solución A se agregó gota a gota y de manera constante a

una solución de NaOMe (10 mmoles^{vii}), la cual se dejó en agitación constante por un periodo de 5 minutos (Solución B).

Después a la solución B se le agregó gota a gota y de manera constante 0.05 g (3.33 mmoles) de SbCl₃ disuelto en 10 mL de metanol anhidro. La mezcla anterior se dejó en agitación constante por un período de 3 horas. La solución resultante se secó en condiciones de atmósfera inerte y el sólido obtenido se lavó por triplicado con hexano.

Posteriormente el producto obtenido se filtró y se procedió a su purificación por cromatografía en columna utilizando una mezcla de disolventes hexano-acetato de etilo. Finalmente el compuesto se recrystalizó para proceder a su caracterización, por las técnicas de IR, EM y RMN.

5.3.7.1. Síntesis de Sb₂S₃ (Compuesto VII-I)



A continuación 3.33 mmoles del compuesto VII [C₁₂H₃₀SbN₃S₃] se transfirieron en un matraz de bola y se disolvieron en 15 mL de propilenglicol, con agitación constante durante 8 minutos y manteniendo la temperatura en 134 °C, utilizando irradiación de microondas de 100 W. Enseguida, se permitió a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente. El producto obtenido se centrifugó y lavó por triplicado con metanol y H₂O destilada. Finalmente se procedió a su caracterización por las técnicas de SEM, difracción de rayos-X y EDX.

^{vii} Sintetizado in situ con 20 mmoles de Na^o y 20 mmoles de metanol.

5. Resultados y análisis de resultados

5.1. Bi₂S₃ (Compuesto I)

5.1.1. DRX

La Figura 6, muestra el patrón de difracción de rayos-X para el compuesto I sintetizado. Se observan picos bien definidos, sin embargo estos no coinciden con los descritos en el patrón estándar para el mineral bismutínita (JCPDS 17-0320). Por lo tanto no pueden ser indexados adecuadamente.

Tabla 4. Propiedades del patrón de difracción del compuesto I.

2θ°	θ	Sen ² θ	(hkl)	(hkl)/JCPDS 17-0320
11.96	5.98	0.01085	No corresponde	(020),(200),(002)
23.60	11.80	0.04182	No corresponde	(120),(210),(021)
24.01	12.00	0.04322	No corresponde	(220),(202),(022)
25.78	12.89	0.04976	No corresponde	(101),(011),(110)

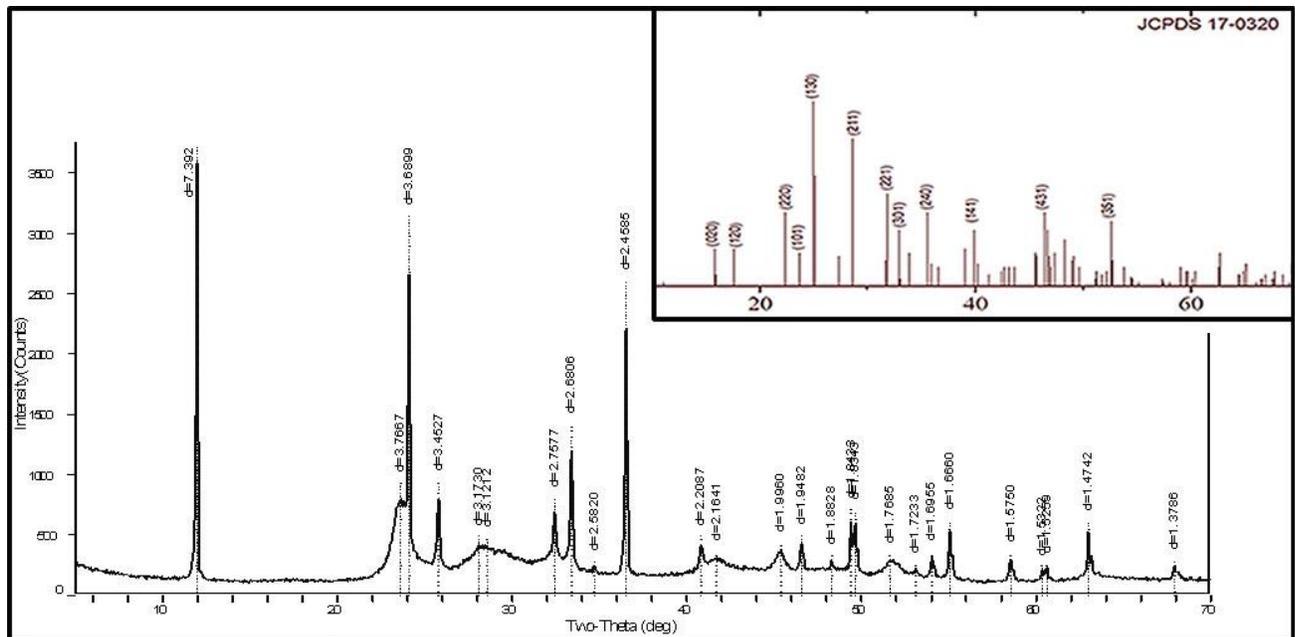


Figura 6. Patrón de difracción de rayos-X para Bi₂S₃ (Compuesto I).

5.1.2. Análisis por EDX

El compuesto I se analizó por EDX, el espectro obtenido se muestra en la Figura 7. Se observaron picos para Bi, S, Mo, C y F. Los picos de Mo y F provienen del estándar manejado para realizar el análisis.

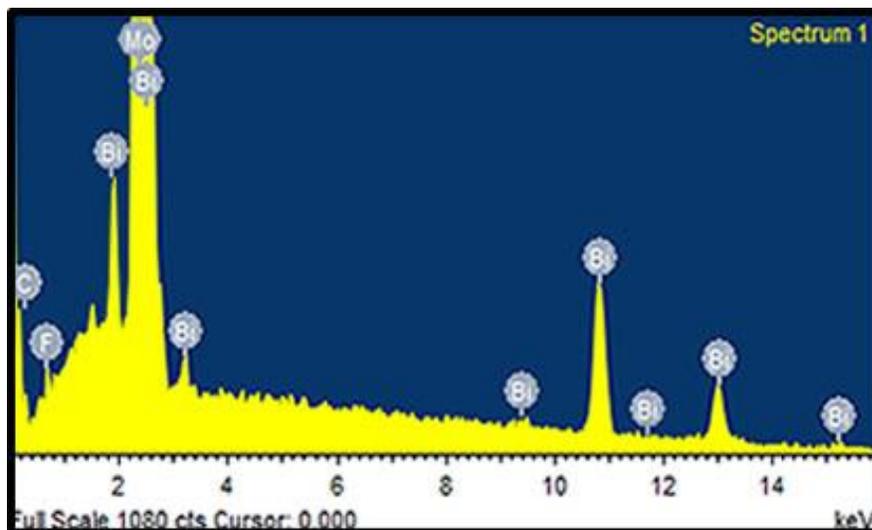


Figura 7. EDX para Bi_2S_3 (Compuesto I).

Tabla 5. % en peso del Compuesto I.

Elemento	% Peso
S	18.12
Bi	74.29
C	5.02
F	2.58
Total	100.00

5.1.3. Espectroscopía Infrarroja compuesto I

En la Figura 8 se muestra el espectro de IR del compuesto sintetizado. Las bandas de absorción centradas en 1611 y 1093 cm^{-1} corresponden a la Tiourea que no reacciona, mientras

que la banda localizada en 3270 cm^{-1} se atribuyó al grupo O-H del H_2O adsorbido en la superficie de la muestra [35].

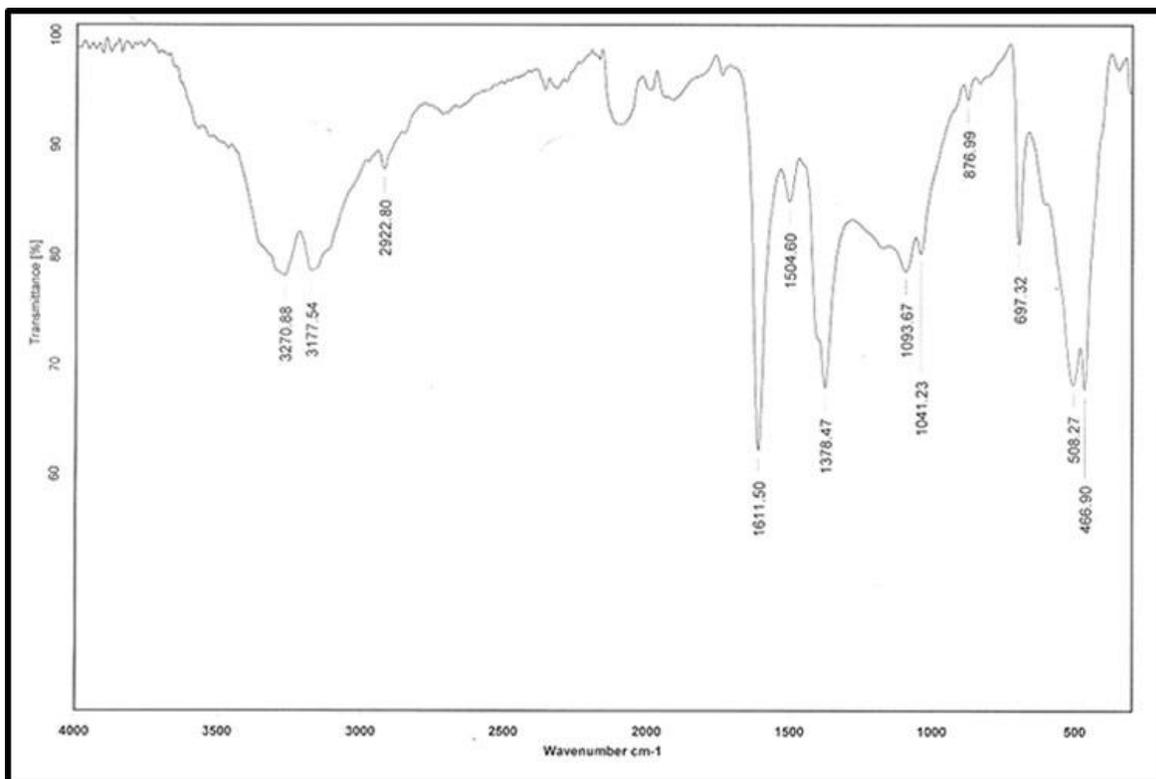


Figura 8. Espectro de infrarrojo de (Compuesto I).

5.1.4. Morfología

La morfología de las partículas del compuesto preparado fue estudiada utilizando la técnica de SEM. En la Figura 9 se aprecia que el producto Bi_2S_3 forma agregados amorfos en el orden de los micrómetros. Estos agregados no son similares lo que indica que el tamaño de partícula no es uniforme (En cuanto a forma y tamaño se refiere) [1].

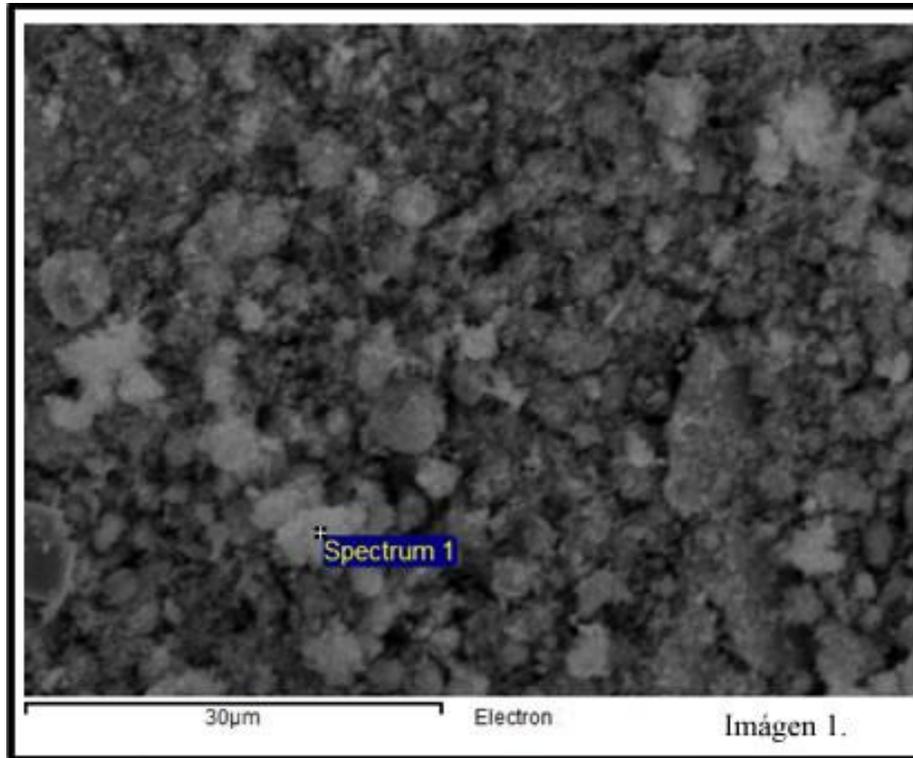


Figura 9. SEM del Bi₂S₃ (Compuesto I).

5.2. Bi₂S₃ (Compuesto II)

5.2.1. DRX

En la Figura 10 se muestra el patrón de difracción de rayos-X para el compuesto II, el cual se obtuvo con un rendimiento del 11.92%. Se observan picos bien definidos en 120, 220 y 101, que coinciden con los reportados para el patrón estándar (JCPDS 17-0320). Dichos picos pueden ser indexados adecuadamente, para el mineral bismutinita con estructura ortorrómbica, composición Bi₂S₃ y parámetros de red de: $a=11.14 \text{ \AA}$, $b=11.30 \text{ \AA}$ y $c=3.98 \text{ \AA}$.

Tabla 6. Propiedades del patrón de difracción del compuesto II.

$2\theta^\circ$	θ	$\text{Sen}^2\theta$	(hkl)	(hkl)/JCPDS 17-0320
17.69	8.85	0.02364	(120)	(120),(210),(021)
22.62	11.31	0.03846	(220)	(220),(202),(022)
23.68	11.84	0.04209	(101)	(101),(011),(110)

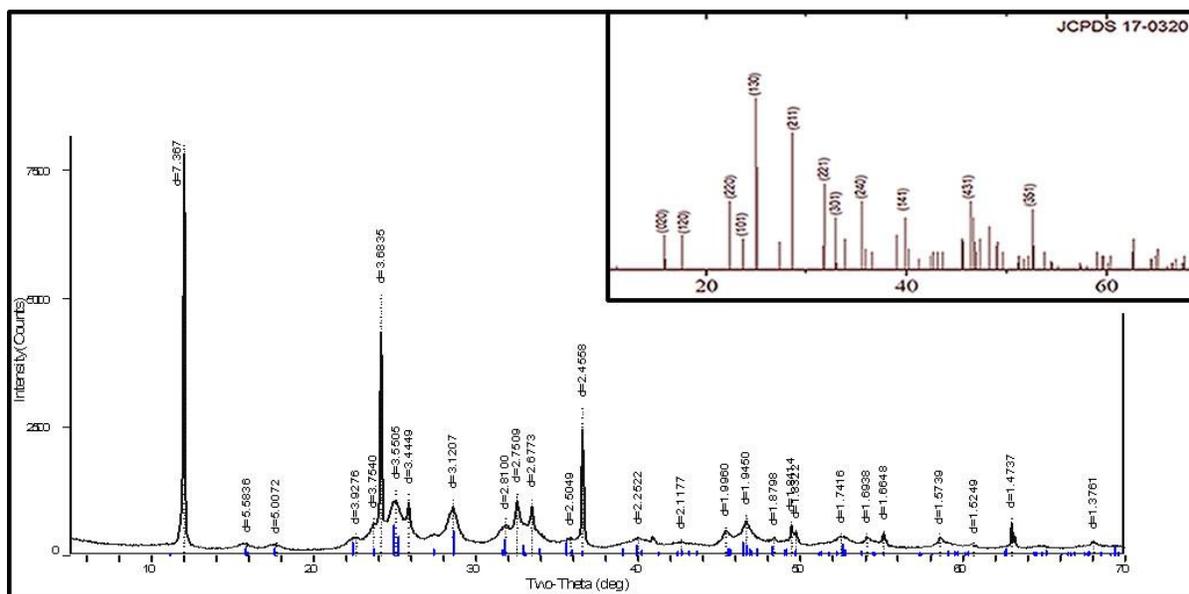


Figura 10. Patrón de difracción de rayos-X para Bi₂S₃ (Compuesto II).

Aprovechando los resultados de difracción de rayos-X, se calculó el tamaño de grano del Bi₂S₃ y utilizando la fórmula de Scherrer, $D = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$, donde, $\lambda = 0.15406$ nm; θ es el ángulo de Bragg y β es la anchura a la mitad de la altura del pico de XRD. Se calculó el valor promedio de tamaño de grano de 14.78 nm de los picos (130), (211) y (231), que aparecen en ángulos de $2\theta = 24.928$, 28.605 y 36.556 respectivamente.

Tabla 7. Picos considerados para calcular el tamaño de grano, del compuesto II.

$2\theta^\circ$	θ	$\text{Sen}^2\theta$	(hkl)
24.928	12.464	0.02364	(120)
28.605	11.31	0.03846	(220)
35.556	11.84	0.04209	(101)

5.6.2 Análisis por EDX

La muestra se analizó por EDX, el espectro obtenido se muestra en la Figura 11. Se observan picos únicamente para Bi y S, lo cual indica la pureza de la muestra.

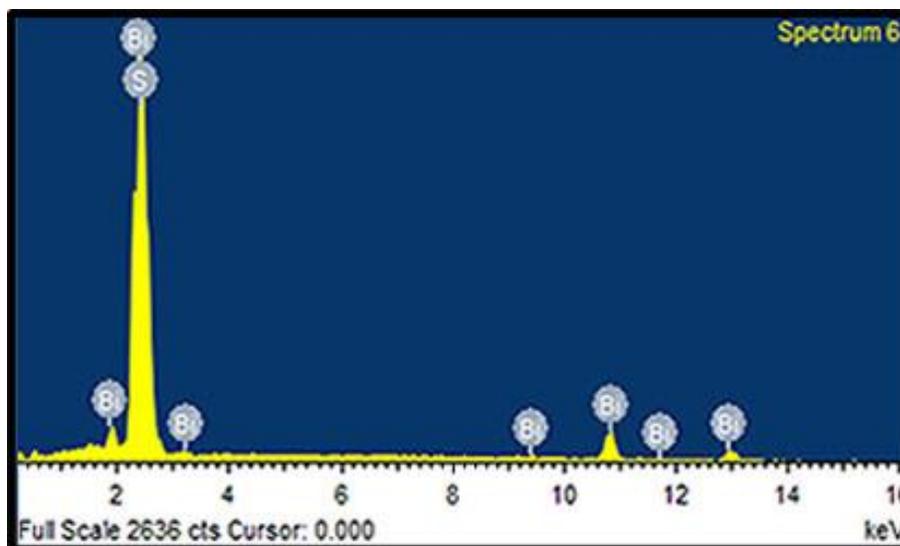


Figura 11. EDX para Bi_2S_3 (Compuesto II).

Tabla 8. % en peso del Bi_2S_3 (Compuesto II).

Elemento	% Peso
S	12.25
Bi	87.75
Total	100.00

5.2.3. Espectroscopía infrarroja compuesto II

En la Figura 12 no se observan bandas características de compuestos orgánicos que pudieran ser residuos de la síntesis, sólo se observa en 523 cm^{-1} la señal característica de las

vibraciones de los átomos. También se observan las vibraciones de estiramiento del enlace Bi-S en 606 cm^{-1} [35,36].

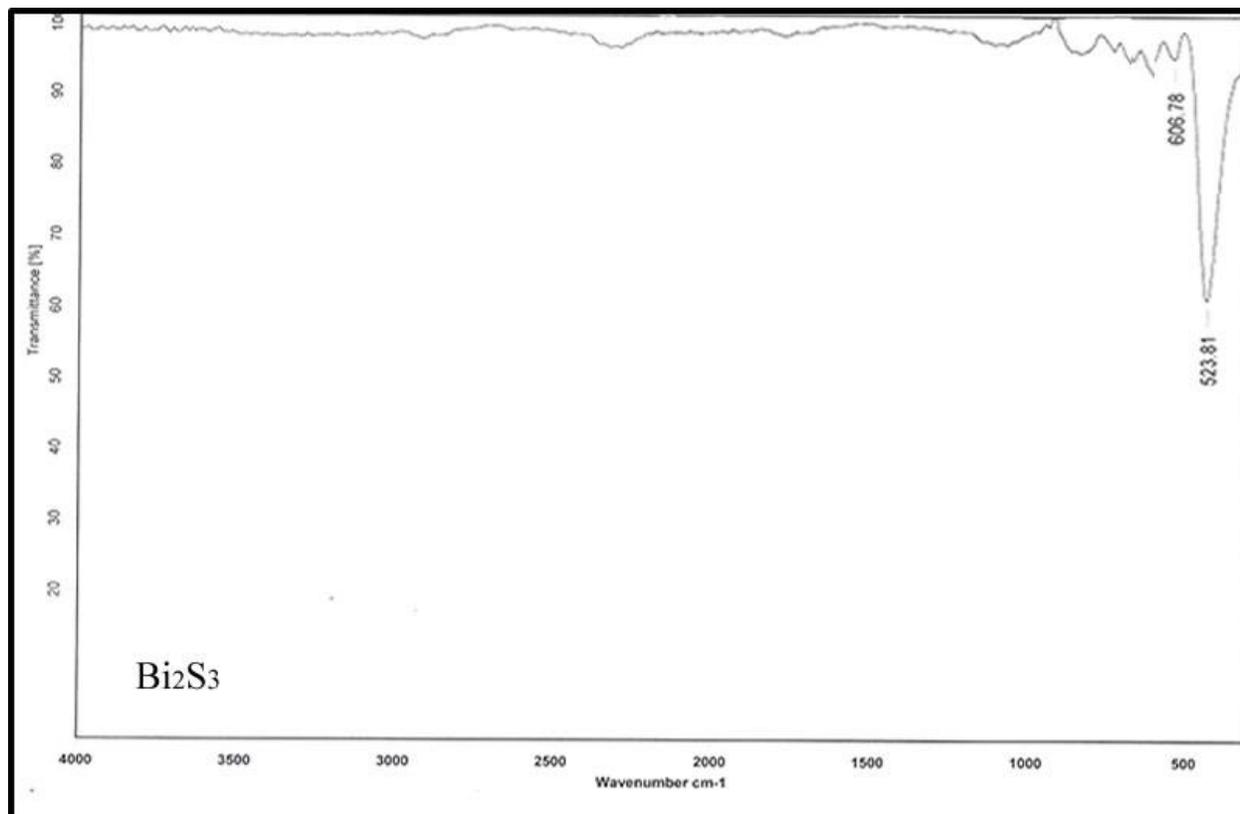


Figura 12. Espectro de infrarrojo de Bi₂S₃ (Compuesto II).

5.2.4. Morfología

La morfología de las partículas del sulfuro metálico preparado fue estudiada utilizando la técnica de SEM. En la Figura 13 se aprecia que el producto Bi₂S₃ forma agregados amorfos en el orden de los micrómetros. Estos agregados son muy similares, lo que indica un tamaño de partícula uniforme [1].

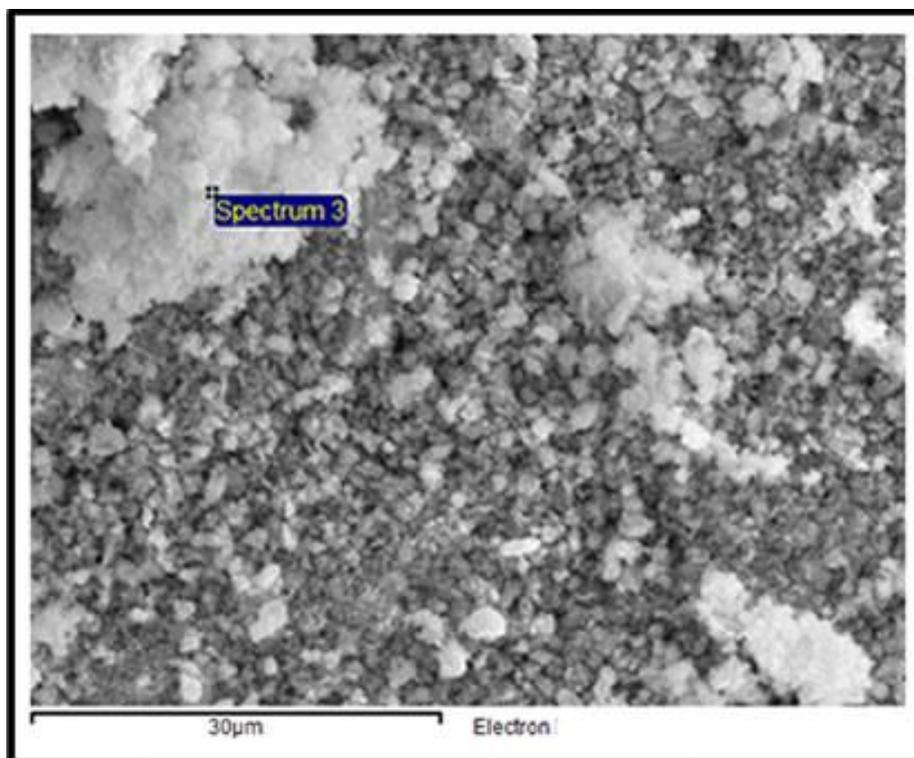


Figura 13. SEM del Bi_2S_3 (Compuesto II).

5.3. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BiN}_3\text{S}_3$ (Compuesto III)

La estructura del compuesto III, se muestra en la Figura 14. El compuesto es soluble en acetona, cloroformo y metanol. Por el contrario es insoluble en hexano y acetato de etilo.

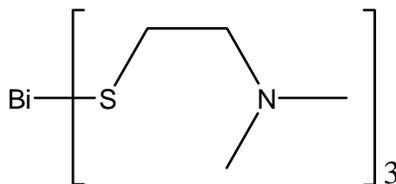


Figura 14. Compuesto $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BiN}_3\text{S}_3$ (Compuesto III).

La Tabla 9 muestra la fórmula condensada propuesta, peso molecular, rendimiento, color y punto de fusión del compuesto sintetizado.

Tabla 9. Propiedades del compuesto III.

Compuesto	Fórmula condensada propuesta	Peso molecular (g/mol) teórico	Rendimiento	Punto de fusión °C	Color
III	C ₁₂ H ₃₀ BiN ₃ S ₃	521.56	64%	158-160	Amarillo

Para la caracterización del compuesto III se utilizó la técnica de bombardeo atómico rápido positivo (FAB⁺), la cual no evidenció el ión molecular [M]⁺. Sin embargo se observaron los fragmentos sucesivos en 346 m/z, 312 m/z y 269 m/z asignados a los iones con pérdida de los grupos C₄H₁₀N, S y C₂H₆N en 346 m/z, 312 m/z y 269 m/z respectivamente.

Tabla 10. Fragmentos representativos para el compuesto sintetizado. Donde [M]⁺ representa al ion molecular, R es C₄H₁₀NS y el porcentaje de abundancia se encuentra entre paréntesis.

Compuesto	EM m/z	Técnica empleada
III	417(100%) [M-(C ₄ H ₁₀ NS)] ⁺ 346(8%) [M-(R)-(C ₄ H ₁₀ N)] ⁺ 312(20.4%) [M-(R)-(C ₄ H ₁₀ N)-S] ⁺ 269(4%) [M-(R)-(C ₄ H ₁₀ N)-(S)-C ₂ H ₆ N] ⁺	FAB ⁺

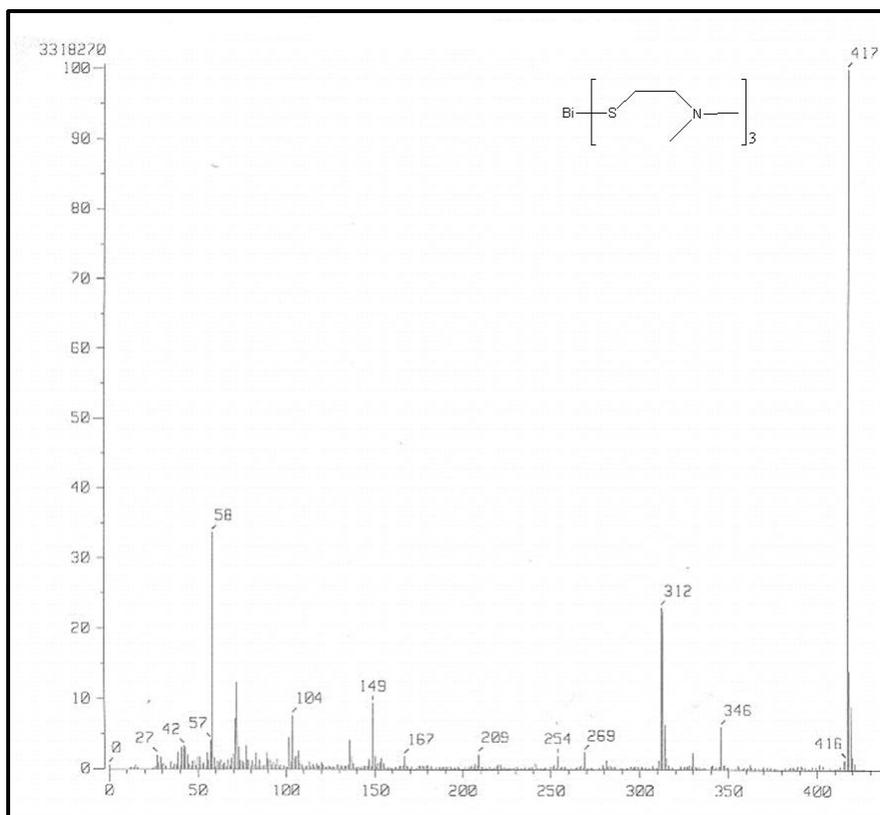


Figura 15. Espectro de masas para el compuesto III.

En el análisis de Espectroscopía Infrarroja (Espectro 1_[Ver apéndice]), se observan las frecuencias características de la tensión C-H asignable a los grupos metilo como bandas en el intervalo de 2800-3000 cm^{-1} . Además a menor frecuencia se observa la banda característica de la tensión del enlace C-N en 1288 cm^{-1} , así como las vibraciones de estiramiento del enlace C-S en 760 cm^{-1} , a su vez se observan las vibraciones de estiramiento del enlace Bi-S en 690 cm^{-1} [36,37].

El espectro de RMN- ^1H del compuesto se realizó en cloroformo deuterado (Espectro 3_[Ver apéndice]).

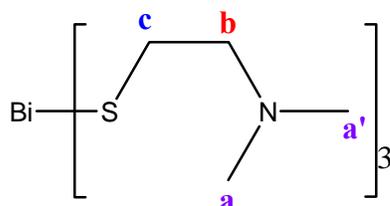


Figura 16. Protones seleccionados para el análisis de $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BiN}_3\text{S}_3$ (Compuesto III).

Se observa una señal simple con desplazamiento químico de δ 2.38 ppm que integra para 18 protones de los grupos metilos (H_a) y ($\text{H}_{a'}$). Además de una señal triple en δ 2.92 ppm que integra para 6 protones (H_b) del carbono enlazado directamente al átomo de nitrógeno. Finalmente se observa una señal triple en δ 3.72 ppm que integra para 6 protones (H_c) del carbono enlazado directamente al átomo de azufre. Lo anterior es similar a lo descrito para un compuesto de plomo $\{\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}$, pero con un corrimiento de los desplazamientos a campo más alto [29].

En el espectro de RMN ^{13}C del compuesto III (Espectro 5_[Ver apéndice]) se observa una señal en 45.36 ppm que corresponde a los dos carbonos (C_a, a') de los grupos metilos. En 66.00 ppm se sitúa la señal asignada al carbono (C_b) que se encuentra directamente enlazado al átomo de nitrógeno, además en 26.34 ppm se observa la señal del carbono (C_c) que se encuentra directamente enlazado al átomo de azufre.

5.3.4. DRX del Bi_2S_3 (Compuesto III-I)

La Figura 17 muestra el patrón de difracción de rayos-X para el compuesto III-I, el cual se obtuvo con un rendimiento del 52.80%. Se observan picos bien definidos (101), (211) y (002) que coinciden con lo publicado en el patrón estándar (JCPDS 17-0320). Dichos picos pueden ser indexados adecuadamente, para el mineral bismutinita con estructura ortorrómbica y composición Bi_2S_3 con parámetros de red de: $a=11.14 \text{ \AA}$, $b=11.30 \text{ \AA}$ y $c=3.98 \text{ \AA}$.

Tabla 11. Propiedades del patrón de difracción del compuesto III-I.

$2\theta^\circ$	θ	$\text{Sen}^2\theta$	(hkl)	(hkl)/JCPDS 17-0320
23.64	11.82	0.04195	(101)	(101),(011),(110)
28.52	14.26	0.06067	(211)	(211),(121),(112)
45.34	22.67	0.14855	(002)	(002),(020),(200)

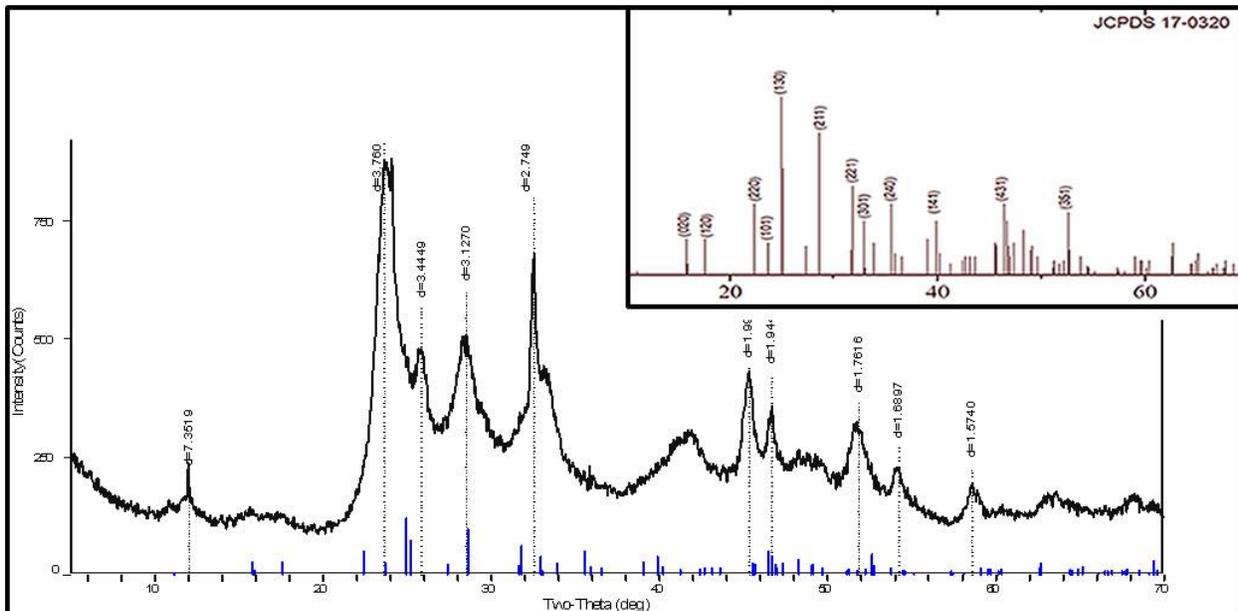


Figura 17. Patrón de difracción de rayos-X para Bi_2S_3 (Compuesto III-I).

Aprovechando los resultados de difracción de rayos-X se calculó el tamaño de grano del Bi_2S_3 utilizando la fórmula de Scherrer, $D=0.9\lambda/\beta \cos \theta$, donde, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$; θ es el ángulo de Bragg y β es la anchura a la mitad de la altura del pico de XRD. Se calculó el valor promedio de

tamaño de grano de 8.05 nm de los picos (101), (211) y (002), que aparecen en ángulos de $2\theta = 23.72$, 28.52 y 45.34 respectivamente.

Tabla 12. Picos considerados para calcular el tamaño de grano, del compuesto III-I.

$2\theta^\circ$	θ	$\text{Sen}^2\theta$	(hkl)
23.72	11.86	0.04223	(101)
28.52	14.26	0.06067	(211)
45.34	22.67	0.14855	(002)

5.3.5. Análisis por EDX

La muestra se analizó por EDX, el espectro obtenido se muestra en la Figura 18. Se observan picos únicamente para Bi y S lo cual indica la pureza de la muestra.

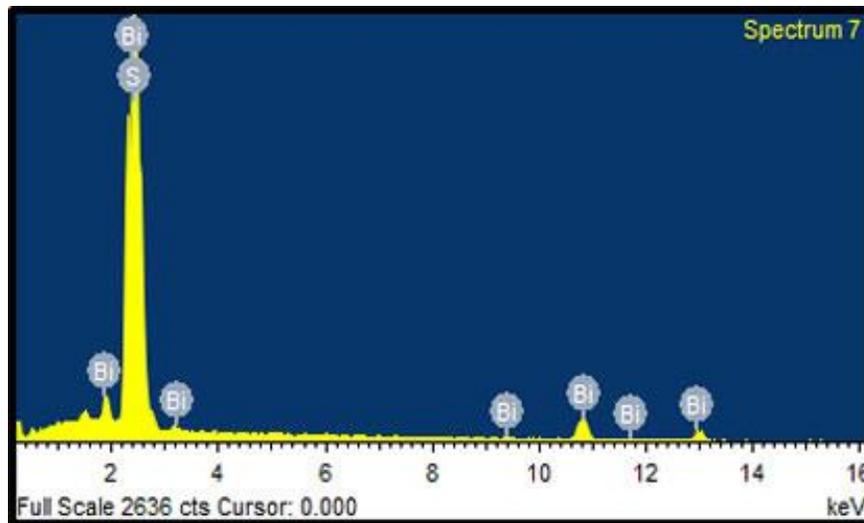


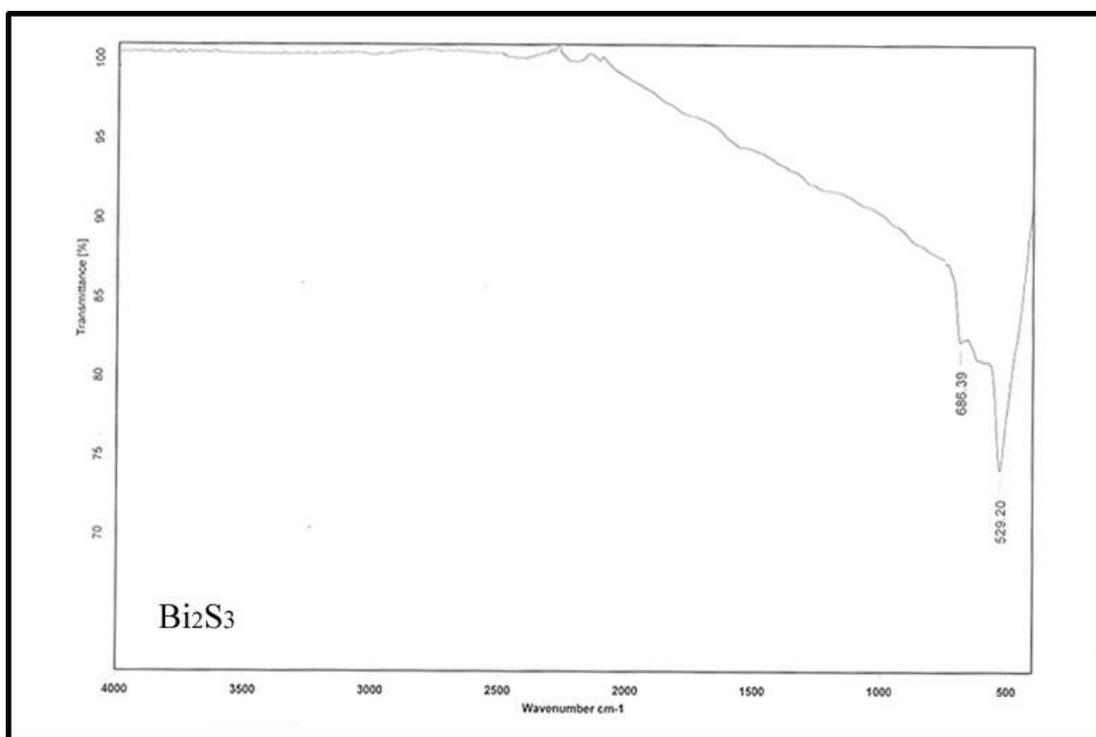
Figura 18. EDX para Bi_2S_3 (Compuesto III-I).

Tabla 13. % en peso del Bi_2S_3 (Compuesto III-I).

Elemento	% Peso
S	18.53
Bi	81.47
Total	100.00

5.3.6. Espectroscopía infrarroja compuesto III-I

En la Figura 19 no se observan bandas características de compuestos orgánicos que pudieran ser residuos de la síntesis, sólo se observa en 529 cm^{-1} la señal característica de las vibraciones de la red cristalina. También se observan las vibraciones de estiramiento del enlace Bi-S en 686 cm^{-1} [35].

Figura 19. Espectro de infrarrojo de Bi_2S_3 (Compuesto III-I).

5.3.7. Morfología

La morfología de las partículas del sulfuro metálico preparado fue estudiada utilizando la técnica de SEM. En la Figura 20 se aprecia que el producto de Bi_2S_3 obtenido forma agregados amorfos en el orden de los micrómetros. Estos agregados son muy similares, lo que indica un tamaño de partícula uniforme [1].

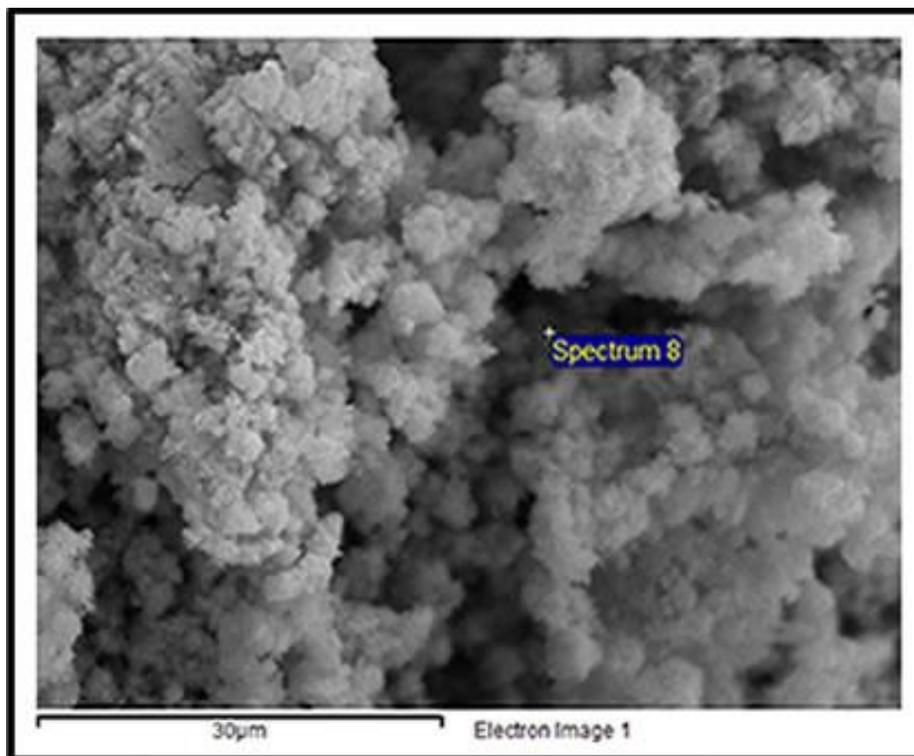


Figura 20. SEM del Bi_2S_3 (Compuesto III-I).

5.4. Sb_2S_3 (Compuesto IV)

5.4.1. DRX

La Figura 21 muestra el patrón de difracción de rayos-X para el compuesto IV, el cual se obtuvo con un rendimiento del 71.58%. Se observan picos bien definidos (220), (130) y (230) que coinciden con los descritos en el patrón estándar (JCPDS 75-1310). Dichos picos pueden ser

indexados adecuadamente, para el mineral estibinita con estructura ortorrómbica, composición Sb_2S_3 y parámetros de celda de: $a=11.22 \text{ \AA}$, $b=11.28 \text{ \AA}$ y $c=3.84 \text{ \AA}$.

Tabla 14. Propiedades del patrón de difracción del compuesto IV.

$2\theta^\circ$	θ	$\text{Sen}^2\theta$	(hkl)	(hkl)/JCPDS 75-1310
22.22	11.11	0.03771	(220)	(220),(022),(202)
24.88	12.44	0.04640	(130)	(130),(310),(031)
28.46	14.23	0.06042	(230)	(230),(320),(023)

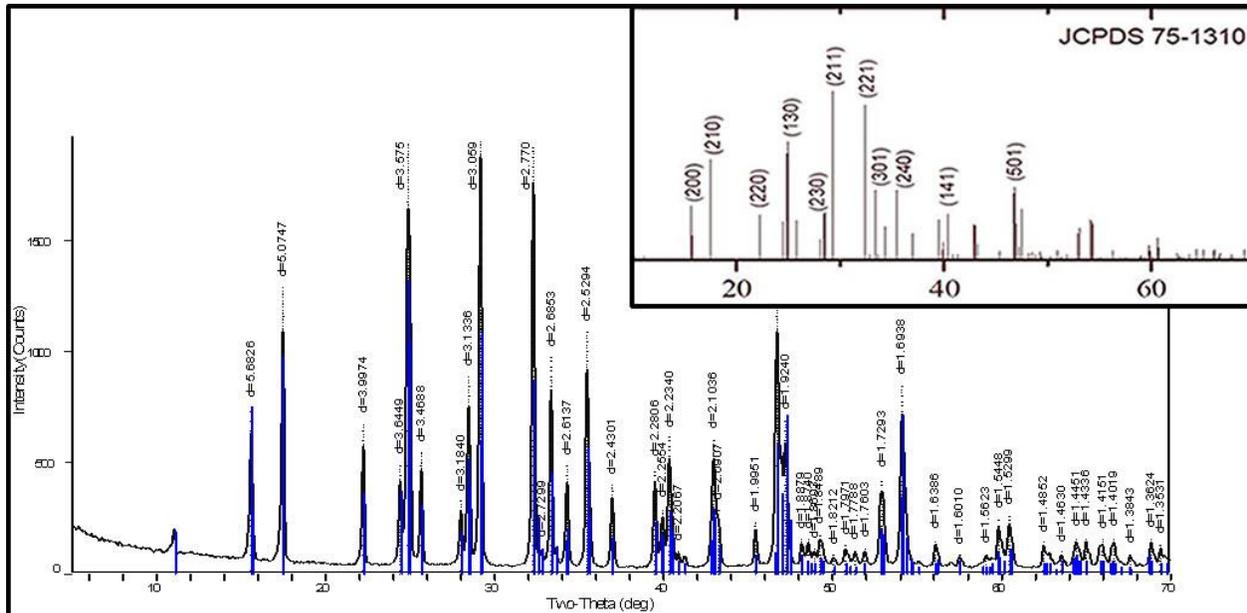


Figura 21. Patrón de difracción de rayos-X para Sb_2S_3 (Compuesto IV).

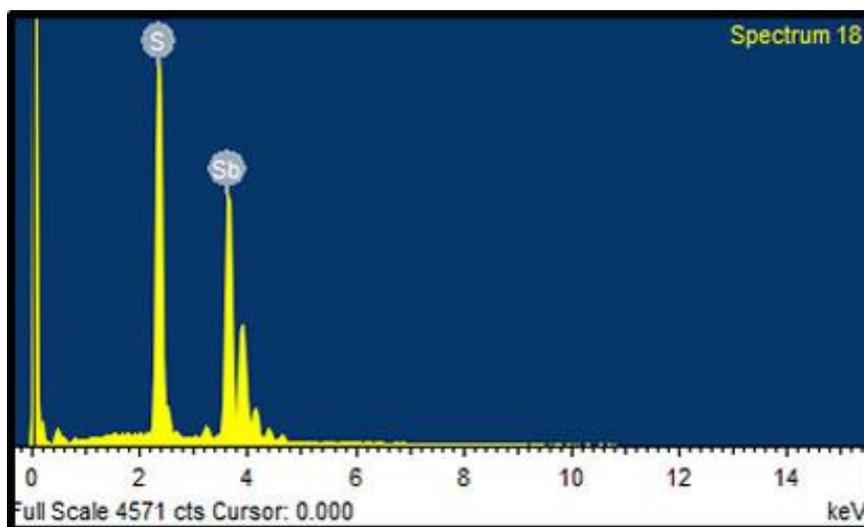
Aprovechando los resultados de difracción de rayos-X se calculó el tamaño de grano del Sb_2S_3 utilizando la fórmula de Scherrer, $D = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$, donde, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$; θ es el ángulo de Bragg y β es la anchura a la mitad de la altura del pico de XRD. Se calculó el valor promedio de tamaño de grano de 53.09 nm de los picos (020), (120) y (220), que aparecen en ángulos de $2\theta = 15.581, 17.461$ y 22.220 respectivamente.

Tabla 15. Picos considerados para calcular el tamaño de grano, del compuesto IV.

$2\theta^\circ$	θ	$\text{Sen}^2\theta$	(hkl)
15.58	7.79	0.01837	(020)
17.46	8.73	0.02304	(120)
22.22	11.11	0.03713	(220)

5.4.2. Análisis por EDX del compuesto IV

El compuesto IV se analizó por EDX, el espectro obtenido se muestra en la Figura 22. Se observan picos únicamente para Sb y S lo cual indica la pureza de la muestra.

Figura 22. EDX para Sb_2S_3 (Compuesto IV).Tabla 16. % en peso del Sb_2S_3 (Compuesto IV).

Elemento	% Peso
S	29.41
Sb	70.59
Total	100.00

5.4.3. Espectroscopía infrarroja compuesto IV

En la Figura 23 no se observan bandas características de compuestos orgánicos que pudieran ser residuos de la síntesis. La banda en 468 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace Sb-S con distancias mas cortas. Mientras tanto en 330 cm^{-1} se observa la señal de vibración que puede ser asignada al estiramiento del enlace Sb-S más largo [38,39].

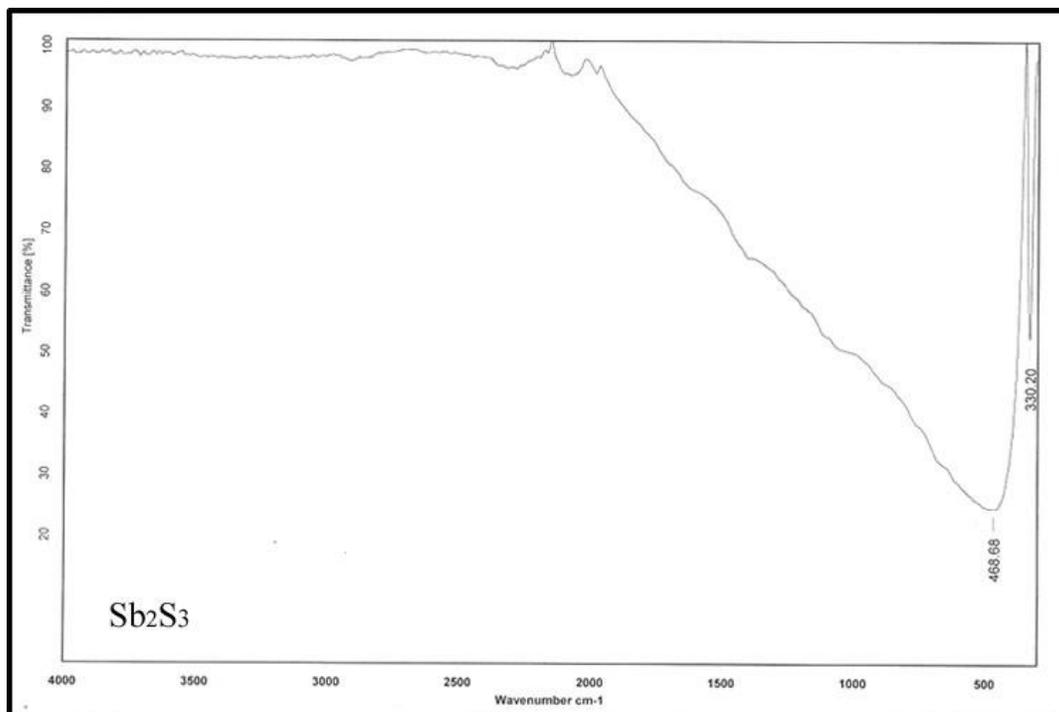


Figura 23. Espectro de infrarrojo de Sb₂S₃ (Compuesto IV).

5.4.4. Morfología

La morfología de las partículas del sulfuro metálico preparado fue estudiada utilizando la técnica de SEM. En la Figura 24 se aprecia que el producto Sb₂S₃ forma agregados con forma de barra en el orden de los micrómetros. Estos agregados son muy similares lo que indica un tamaño de partícula uniforme [1].

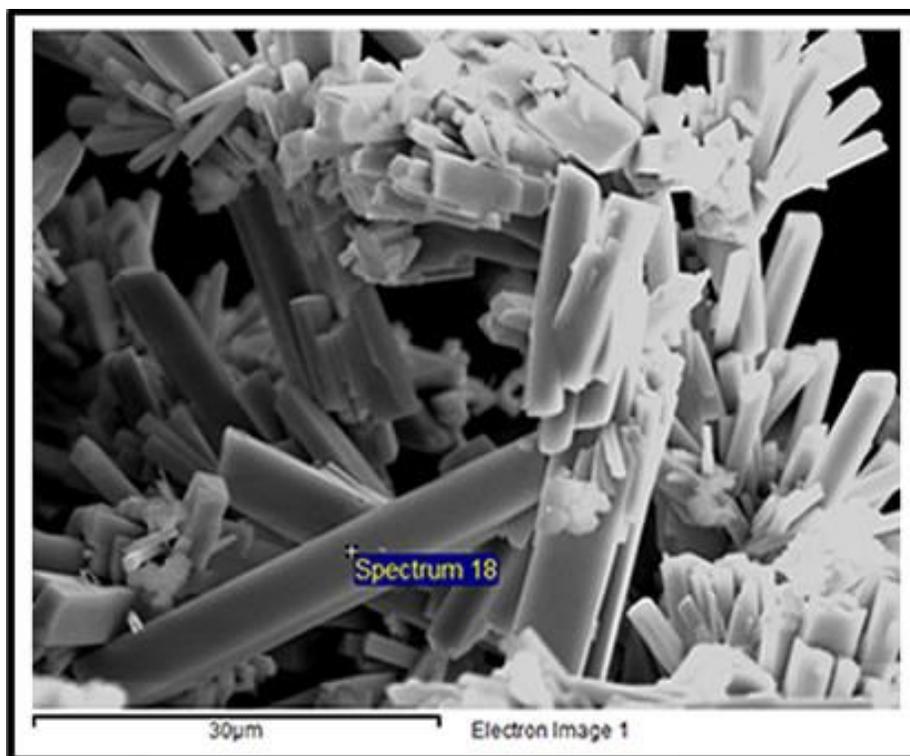


Figura 24. SEM del Sb_2S_3 (Compuesto IV).

5.5. Sb_2S_3 (Compuesto V)

5.5.1. DRX

La Figura 25 muestra el patrón de difracción de rayos-X, para el compuesto V sintetizado, el cual se obtuvo con un rendimiento del 13.53%. Se observan picos bien definidos (220), (301) y (230) que coinciden con los reportados en el patrón estándar (JCPDS 75-1310). Dichos picos pueden ser indexados adecuadamente, para el mineral estibinita con estructura ortorrómbica con composición Sb_2S_3 y parámetros de red de: $a=11.22 \text{ \AA}$, $b=11.28 \text{ \AA}$ y $c=3.84 \text{ \AA}$.

Tabla 17. Propiedades del patrón de difracción del compuesto V.

$2\theta^\circ$	θ	$\text{Sen}^2\theta$	(hkl)	(hkl)/JCPDS 75-1310
22.22	11.11	0.03771	(220)	(220),(022),(202)
33.30	16.65	0.08209	(301)	(130),(310),(031)
28.46	14.23	0.06042	(230)	(230),(320),(023)

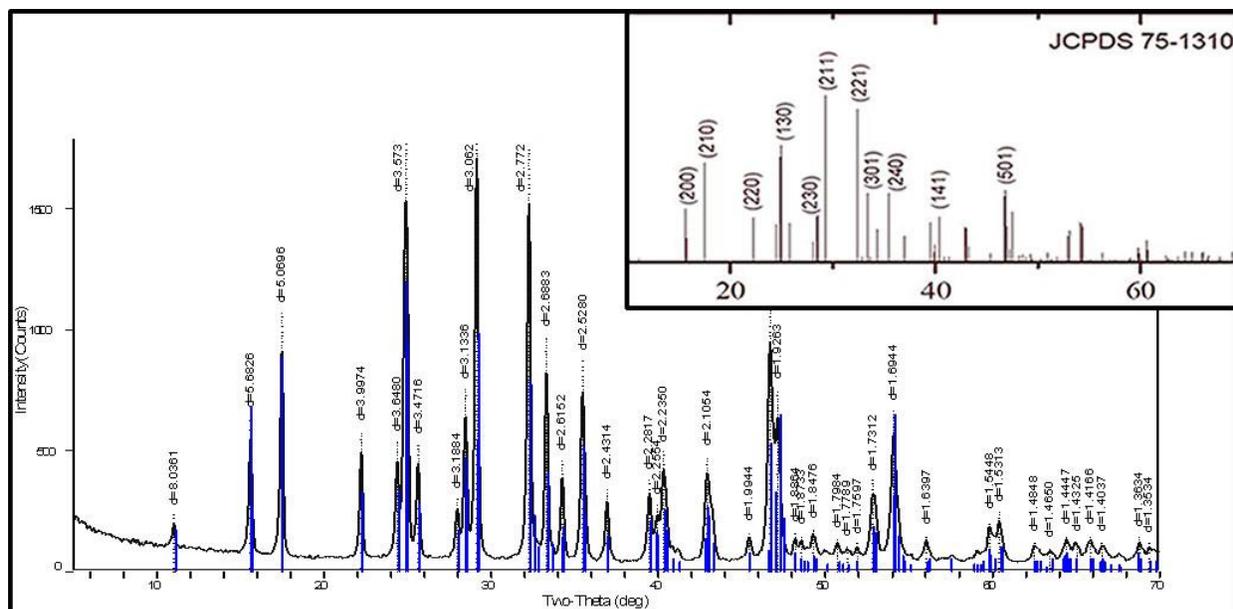


Figura 25. Patrón de difracción de rayos-X para Sb₂S₃ (Compuesto V).

Aprovechando los resultados de difracción de rayos-X se calculó el tamaño de grano del Sb₂S₃ sintetizado y utilizando la fórmula de Scherrer, $D = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$, donde, $\lambda = 0.15406$ nm; θ es el ángulo de Bragg y β es la anchura a la mitad de la altura del pico de XRD. Se calculó el valor promedio de tamaño de grano de 28.72 nm de los picos (110), (020) y (220), que aparecen en ángulos de $2\theta = 11.001$, 15.581 y 22.22 respectivamente.

Tabla 18. Picos considerados para calcular el tamaño de grano, del compuesto V.

$2\theta^\circ$	θ	$\text{Sen}^2\theta$	(hkl)
11.00	5.5	9.81×10^{-3}	(110)
15.58	7.79	0.01837	(020)
22.22	11.11	0.03713	(220)

5.5.2. Análisis por EDX

El compuesto V se analizó por EDX, el espectro obtenido se muestra en la Figura 26. Se observan picos para Sb, S y Cl lo cual indica que la muestra no es totalmente pura.

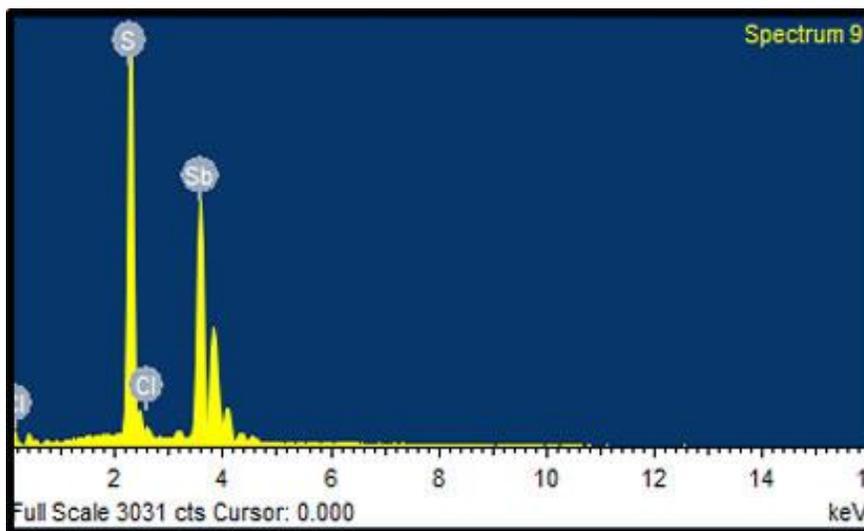


Figura 26. EDX para Sb_2S_3 (Compuesto V).

Tabla 19. % en peso del Sb_2S_3 (Compuesto V).

Elemento	% Peso
S	28.69
Sb	70.35
Cl	0.96
Total	100.00

5.5.3. Espectroscopía infrarroja compuesto V

En la Figura 27 no se observan bandas características de compuestos orgánicos que pudieran ser residuos de la síntesis. La banda en 494 cm^{-1} corresponde a la vibración de

estiramiento del enlace Sb-S con distancias más cortas. Mientras tanto en 331 cm^{-1} se observa la señal de vibración que puede ser asignada al estiramiento del enlace Sb-S más largo [38,39].

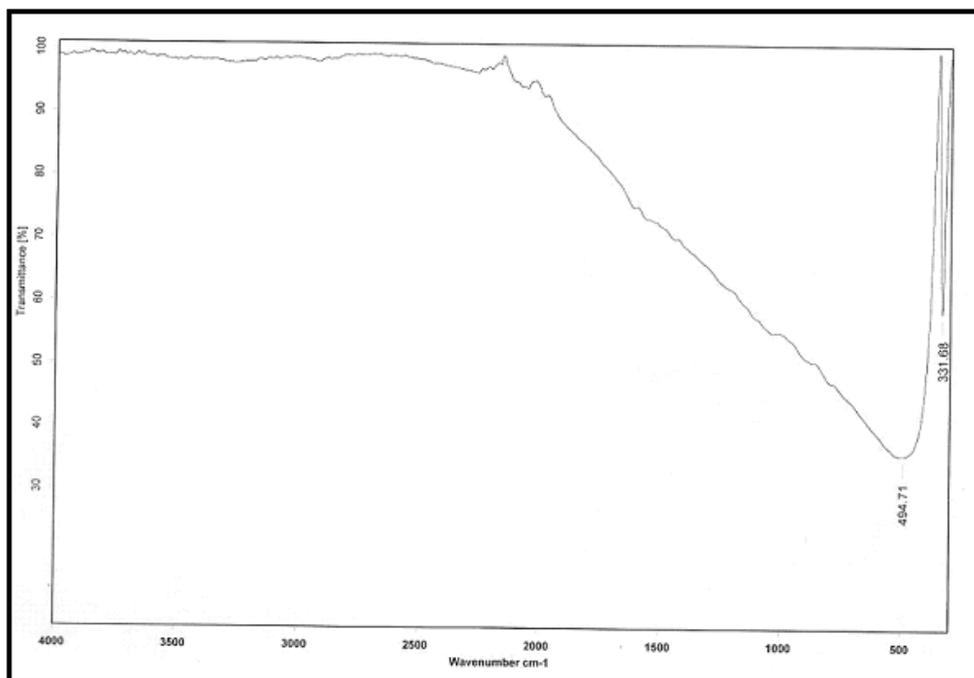


Figura 27. Espectro de infrarrojo de Sb₂S₃ (Compuesto V).

5.5.4. Morfología

La morfología de las partículas del sulfuro metálico preparado fue estudiada utilizando la técnica de SEM. En la Figura 28 se aprecia que el Sb₂S₃ obtenido forma agregados amorfos en el orden de los micrómetros. Estos agregados son muy similares lo que indica un tamaño de partícula uniforme [1].

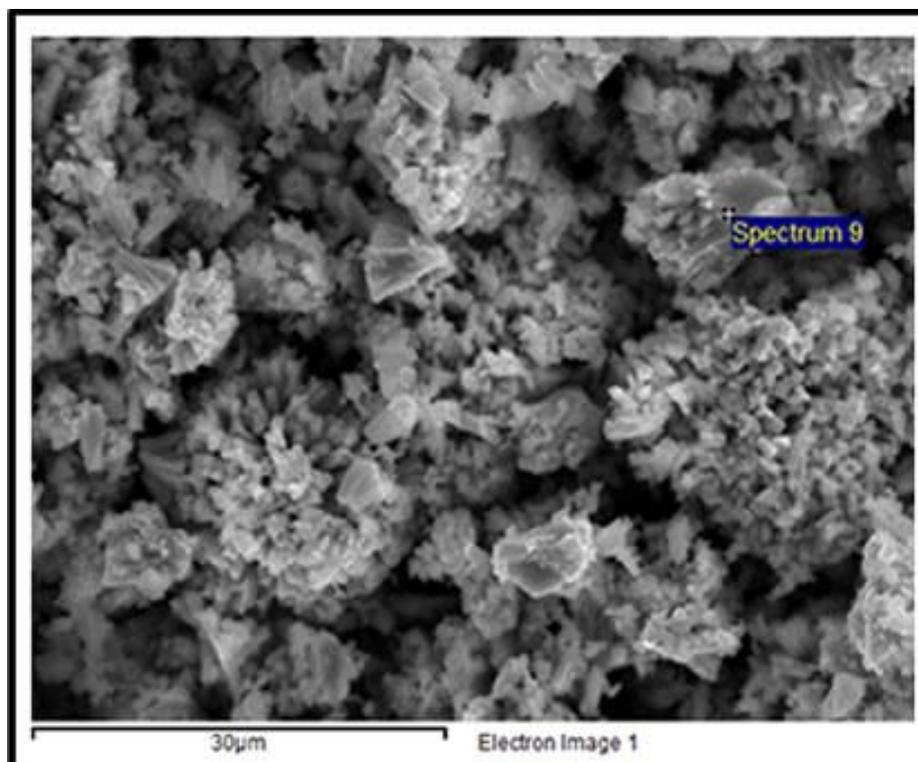


Figura 28. SEM de Sb_2S_3 (Compuesto V).

5.6. Sb_2S_3 (Compuesto VI)

5.6.1. DRX

En la Figura 29 se muestra el patrón de difracción de rayos-X para el compuesto VI, el cual se obtuvo con un rendimiento del 35.92%. Se observan picos bien definidos (220), (130) y (230) que coinciden con los reportados en el patrón estándar (JCPDS 75-1310). Dichos picos pueden ser indexados adecuadamente, para el mineral estibinita con estructura ortorrómbica, composición Sb_2S_3 y parámetros de red de: $a=11.22 \text{ \AA}$, $b=11.28 \text{ \AA}$ y $c=3.84 \text{ \AA}$.

Tabla 20. Propiedades del patrón de difracción del compuesto VI.

$2\theta^\circ$	θ	$\text{Sen}^2\theta$	(hkl)	(hkl)/JCPDS 75-1310
22.26	11.13	0.03726	(220)	(220),(202),(022)
24.90	12.45	0.21558	(130)	(130),(310),(013)
28.49	14.25	0.06055	(230)	(230),(302),(023)

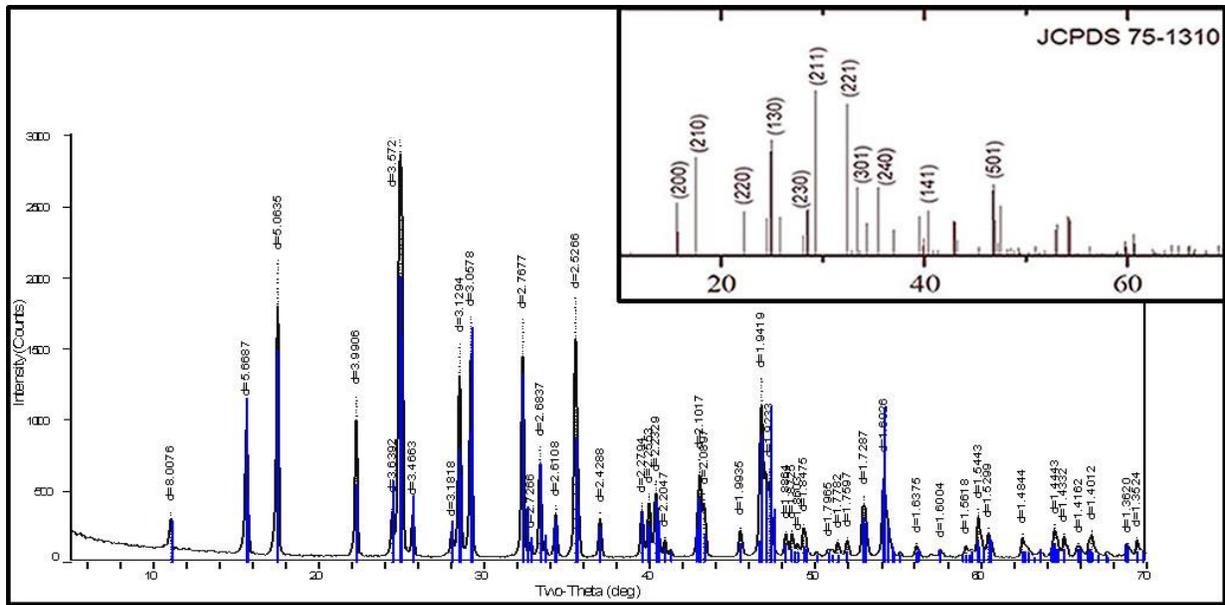


Figura 29. Patrón de difracción de rayos-X para Sb_2S_3 (Compuesto VI).

Aprovechando los resultados de difracción de rayos-X se calculó el tamaño de grano del Sb_2S_3 utilizando la fórmula de Scherrer, $D = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$, donde, $\lambda = 0.15406$ nm; θ es el ángulo de Bragg y β es la anchura a la mitad de la altura del pico de XRD. Se calculó el valor promedio de tamaño de grano de 35.71 nm de los picos (220), (110) y (111), que aparecen en ángulos de $2\theta = 22.259$, 24.439 y 25.679 respectivamente.

Tabla 21. Picos considerados para calcular el tamaño de grano, del compuesto VI.

$2\theta^\circ$	θ	$\text{Sen}^2\theta$	(hkl)
22.26	11.13	0.03726	(220)
24.44	12.22	0.04480	(110)
25.68	12.84	0.04938	(111)

5.6.2. Análisis por EDX

La muestra VI se analizó por EDX, el espectro obtenido se muestra en la Figura 30. Se observan picos únicamente para Sb y S lo cual indica la pureza de la muestra.

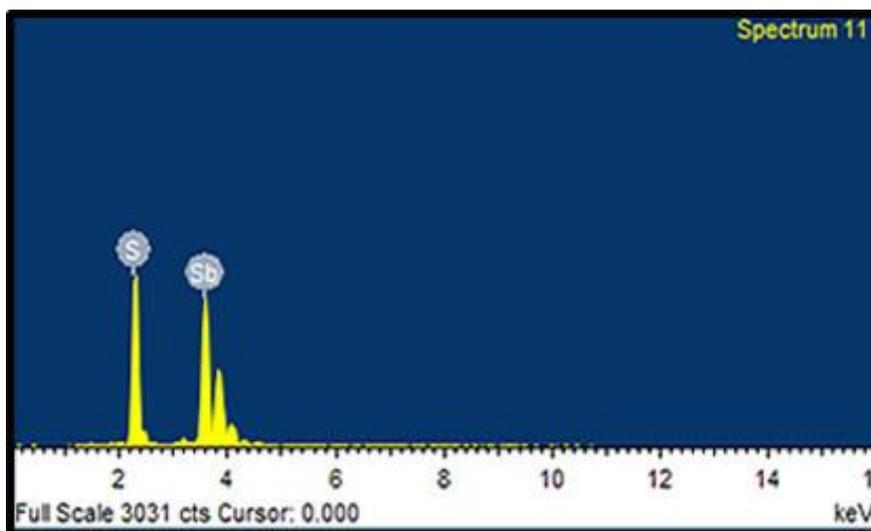


Figura 30. EDX para Sb_2S_3 (Compuesto VI).

Tabla 21. % en peso del Sb_2S_3 (Compuesto VI)

Elemento	% Peso
S	23.39
Sb	76.71
Total	100.00

5.6.3. Espectroscopía infrarroja compuesto VI

En la Figura 31 no se observan bandas características de compuestos orgánicos que pudieran ser residuos de la síntesis. La banda en 494 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace Sb-S con distancias más cortas. Mientras tanto en 331 cm^{-1} se observa la señal de vibración que puede ser asignada al estiramiento del enlace Sb-S más largo [38,39].

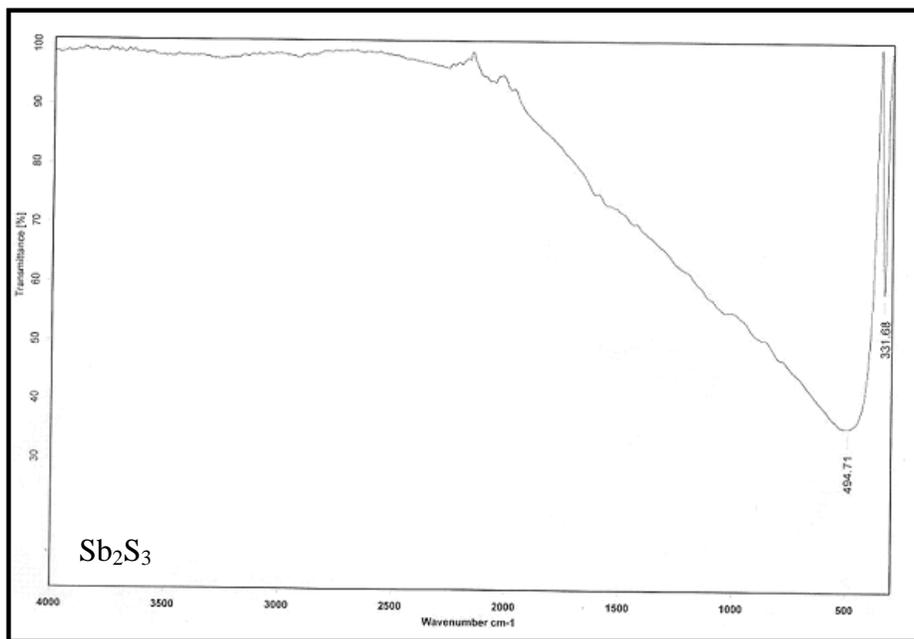


Figura 31. Espectro de infrarrojo de Sb_2S_3 (Compuesto VI).

5.6.4. Morfología

La morfología de las partículas del sulfuro metálico preparado fue estudiada utilizando la técnica de SEM. En la Figura 32 se aprecia que el producto de Bi_2S_3 forma agregados con forma de barra y longitud variable en el orden de los micrómetros. Estos agregados son muy similares lo que indica un tamaño de partícula uniforme [1].

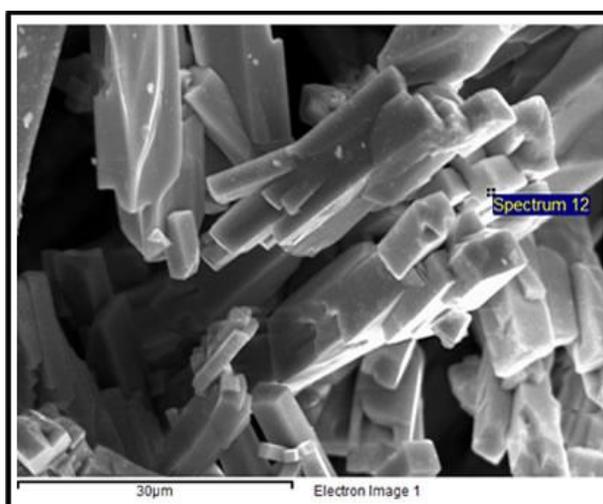


Figura 32. SEM del Sb_2S_3 (Compuesto VI).

5.7. $C_{12}H_{30}SbN_3S_3$ (Compuesto VII)

La estructura del compuesto VII se muestra en la Figura 33. El compuesto es soluble en acetona, cloroformo y metanol. Por el contrario es insoluble en hexano, acetato de etilo y etanol.

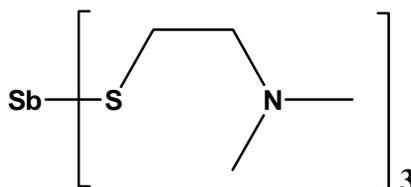


Figura 33. Compuesto $C_{12}H_{30}SbN_3S_3$ (Compuesto VII).

La Tabla 12 muestra la fórmula condensada propuesta, peso molecular, rendimiento, color y punto de fusión del compuesto sintetizado.

Tabla 22. Propiedades del $C_{12}H_{30}SbN_3S_3$ (Compuesto VII).

Compuesto	Fórmula condensada propuesta	Peso molecular teórico (g/mol)	Rendimiento	Punto de fusión °C	Color
VII	$C_{12}H_{30}SbN_3S_3$	434.33	48%	89-91	Blanco

Para la caracterización del compuesto VII, se utilizó la técnica de Impacto Electrónico (IE^+), el cual no evidenció el ión molecular $[M]^+$. Sin embargo se observó el fragmento $[M-R]^+$ en m/z 329(100%) donde R es $C_4H_{10}NS$. Se observan los fragmentos sucesivos en 258 m/z , 225 m/z , 198 m/z y 153 m/z asignados a los iones con pérdida de los grupos C_4NH_{10} , S, C_2H_6 y NC_2H_4 respectivamente.

Tabla 23. Fragmentos representativos para el compuesto sintetizado. Donde $[M]^+$ representa al ion molecular, R es $C_4H_{10}NS$ y el porcentaje de abundancia se encuentra entre paréntesis.

Compuesto	EM m/z	Técnica empleada
VII	329(100%) $[M-C_4H_{10}NS]^+$ 258(35%) $[M-(R)-C_4H_{10}N]^+$ 225(17%) $[M-(R)-(C_4H_{10}N)-S]^+$ 198(5%) $[M-(R)-(C_4H_{10}N)-(S)-C_2H_6]^+$ 153(5%) $[M-(R)-(C_4H_{10}N)-(S)-(C_2H_6)-NC_2H_4]^+$	IE^+

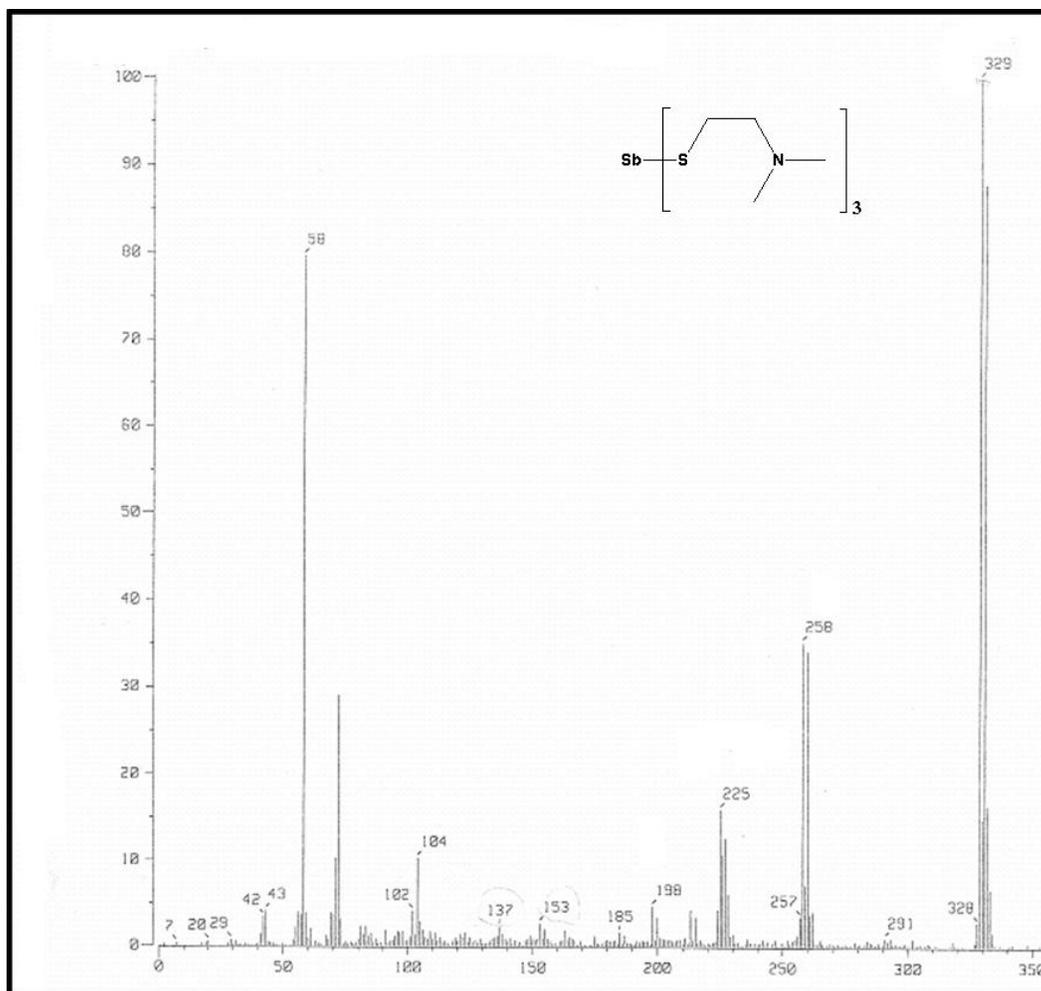


Figura 34. Espectro de masas experimental para $C_{12}H_{30}SbN_3S_3$ (Compuesto VII).

En el análisis de Espectroscopía Infrarroja (Espectro 2_[Ver apéndice]) se observan las frecuencias características de la tensión C-H asignable a los grupos metilo como bandas en el intervalo de $2800-3000\text{ cm}^{-1}$. Además a menor frecuencia se observa la banda característica de la tensión del enlace C-N en 1200 cm^{-1} , así como las vibraciones de estiramiento del enlace Sb-S en 453 cm^{-1} [38].

El espectro de RMN- 1H del compuesto sintetizado se realizó en cloroformo deuterado (Espectro 4_[Ver apéndice]).

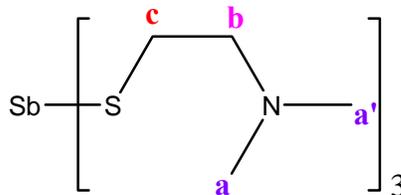


Figura 35. Protones seleccionados para el análisis de $C_{12}H_{30}SbN_3S_3$ (Compuesto VII).

En el espectro de RMN 1H del compuesto VII se observa una señal simple con un desplazamiento químico de δ 2.31 ppm que integra para 18 protones de los grupos metilos (H_a , a'). Además de una señal triple con un desplazamiento químico de δ 2.72 ppm que integra para 6 protones (H_b) del carbono enlazado directamente al átomo de nitrógeno. Finalmente se observa una señal triple con un desplazamiento químico de δ 2.96 ppm que integra para 6 protones (H_c) del carbono enlazado directamente al átomo de azufre. Lo anterior es similar para lo descrito en un compuesto de plomo $\{Pb(SeCH_2CH_2NMe_2)_2\}$ pero con un corrimiento de los desplazamientos a campo más alto [29].

En el espectro de RMN ^{13}C del compuesto VII (Espectro $\delta_{[Ver\ ap\acute{e}ndice]}$) se observa una señal en 45.01 ppm que corresponde a los dos carbonos (C_a , a') de los grupos metilos. En 66.55 ppm se sitúa la señal asignada al carbono (C_b) que se encuentra directamente enlazado al átomo de nitrógeno, además se observa en 27.52 ppm la señal del carbono (C_c) que se encuentra directamente enlazado al átomo de azufre.

5.7.4. DRX del Sb_2S_3 (Compuesto VII-I)

La Figura 36 muestra el patrón de difracción de rayos-X para el compuesto VII-I, el cual se obtuvo con un rendimiento del 29.41%. Se observan picos bien definidos (220), (130) y (221) que coinciden con los reportados en el patrón estándar (JCPDS 75-1310) y que pueden ser indexados adecuadamente, para el mineral estibinita con estructura ortorrómbica, composición Sb_2S_3 y parámetros de red de: $a=11.22 \text{ \AA}$, $b=11.28 \text{ \AA}$ y $c=3.84 \text{ \AA}$.

Tabla 24. Propiedades del patrón de difracción del compuesto VII-I.

$2\theta^\circ$	θ	$\text{Sen}^2\theta$	(hkl)	(hkl)/JCPDS 75-1310
22.28	11.14	0.03732	(220)	(220),(202),(022)
24.89	12.45	0.04644	(130)	(130),(310),(013)
32.35	16.18	0.07760	(221)	(221),(212),(122)

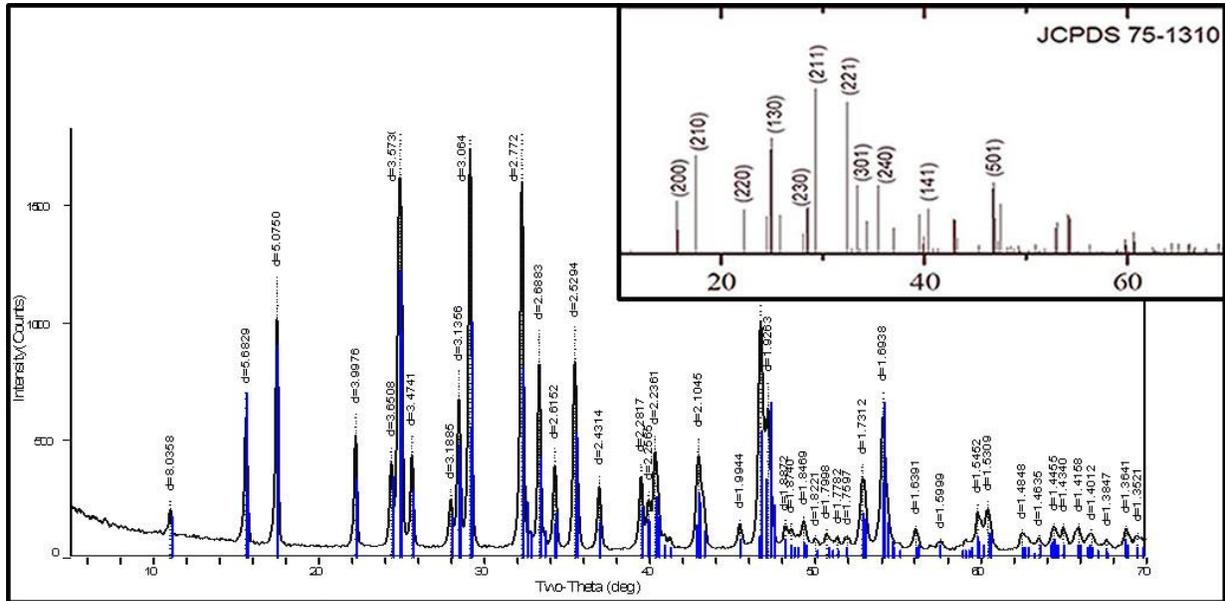


Figura 36. Patrón de difracción de rayos-X para Sb_2S_3 (Compuesto VII-I).

Aprovechando los resultados de difracción de rayos-X se calculó el tamaño de grano del Sb_2S_3 utilizando la fórmula de Scherrer, $D = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$, donde, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$; θ es el ángulo de Bragg y β es la anchura a la mitad de la altura del pico de XRD. Se calculó el valor promedio de tamaño de grano de 35 nm de los picos (110), (020) y (220), que aparecen en ángulos de: $2\theta = 11.001, 15.58$ y 22.219 respectivamente.

Tabla 25. Picos considerados para calcular el tamaño de grano, del compuesto VII-I.

$2\theta^\circ$	θ	$\text{Sen}^2\theta$	(hkl)
11.00	5.5	9.2×10^{-3}	(110)
15.58	7.92	0.01837	(020)
22.22	11.11	0.03713	(220)

5.7.5. Análisis por EDX

La muestra se analizó por EDX, el espectro obtenido se muestra en la Figura 37. Se observan picos únicamente para Sb y S lo cual indica la pureza de la muestra.

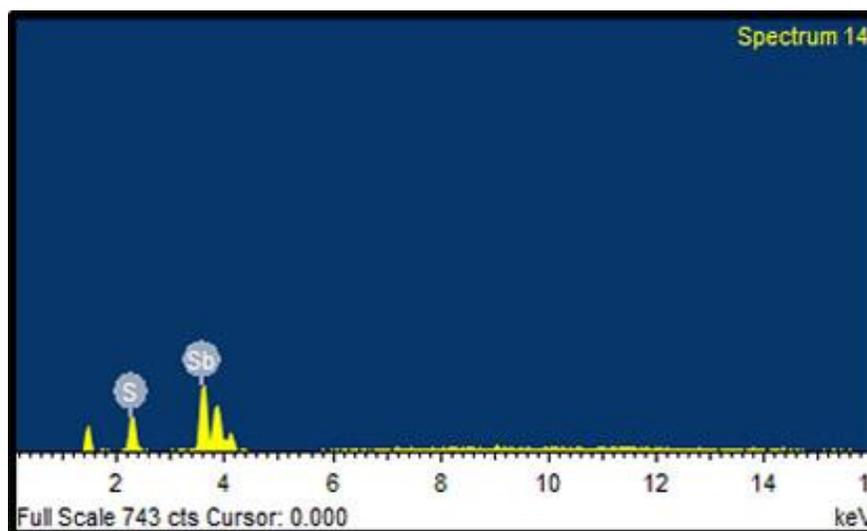


Figura 37. EDX para Sb_2S_3 (Compuesto VII-I).

Tabla 26. % en peso del Sb_2S_3 (Compuesto VII-I).

Elemento	% Peso
S	11.76
Sb	88.24
Total	100.00

5.7.6. Espectroscopía infrarroja de Sb_2S_3 (Compuesto VII-I)

En la Figura 38 no se observan bandas características de compuestos orgánicos que pudieran ser residuos de la síntesis. La banda en 510 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace Sb-S con distancias más cortas. Mientras tanto en 331 cm^{-1} se observa la señal de vibración que puede ser asignada al estiramiento del enlace Sb-S más largo [38,39].

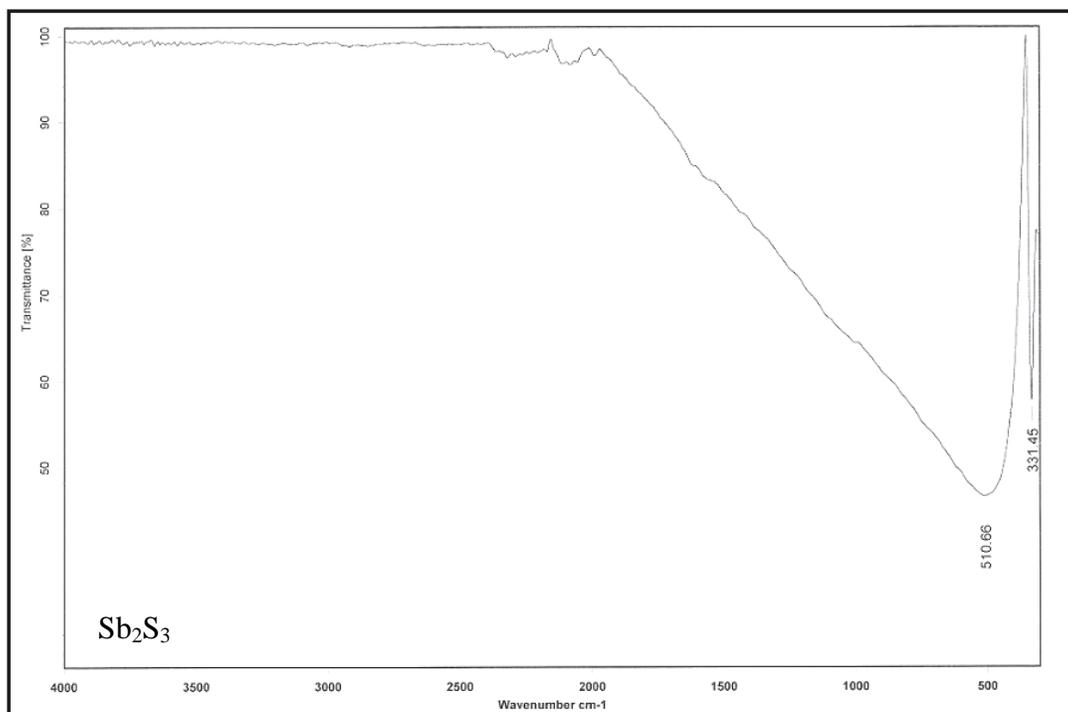


Figura 38. Espectro de infrarrojo de Sb_2S_3 (Compuesto VII-I).

5.7.7. Morfología

La morfología de las partículas del sulfuro metálico preparado fue estudiada utilizando la técnica de SEM. En la Figura 39 se aprecia que el producto de Sb_2S_3 forma agregados con forma de barra en el orden de los micrómetros. Estos agregados son muy similares lo que indica un tamaño de partícula uniforme [1].

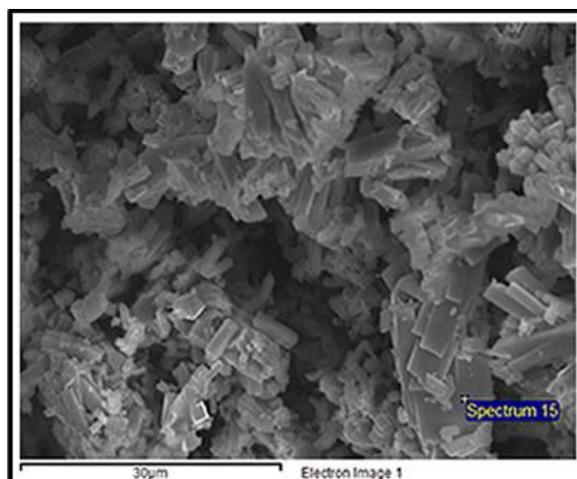


Figura 39. SEM del Sb_2S_3 (Compuesto VII-I).

7. Conclusiones

- Se sintetizaron de manera adecuada los complejos $C_{12}H_{30}BiN_3S_3$ (Compuesto III) y $C_{12}H_{30}SbN_3S_3$ (Compuesto VII), los cuales resultaron ser buenos precursores para la síntesis asistida por microondas de nanocristales de Bi_2S_3 (Compuesto III-I) y Sb_2S_3 (Compuesto VII-I) respectivamente.
- Se obtuvieron satisfactoriamente in situ los siguientes compuestos: Bi_2S_3 (Compuesto II), Sb_2S_3 (Compuesto III), Sb_2S_3 (Compuesto IV), Sb_2S_3 (Compuesto V) y Sb_2S_3 (Compuesto VI) nanocristalinos, utilizando la síntesis asistida por microondas vía húmeda. No se requirieron condiciones extremas de temperatura, tiempo, presión o pH, lo que hace de la síntesis asistida por microondas un método amigable con el medio ambiente.
- Todas las muestras fueron analizadas por difracción de rayos-X, SEM y EDX. El tamaño promedio de cristal de cada uno de los compuestos sintetizados se obtuvo utilizando la fórmula de Scherrer y los resultados obtenidos oscilan en el orden de los nanómetros.
- Se dedujo que el factor que influye en el tamaño y la morfología de las partículas obtenidas es la temperatura. Lo anterior se corrobora observando que los difractogramas obtenidos para los compuestos de Bi_2S_3 (Compuesto II), Bi_2S_3 (Compuesto III-I), Sb_2S_3 (Compuesto IV), Sb_2S_3 (Compuesto V), Sb_2S_3 (Compuesto VI) y Sb_2S_3 (Compuesto VII-I) fueron indexados adecuadamente para las estructuras bismutinita y estibinita respectivamente.
- La morfología de los compuestos IV, VI y VII-I son más definidas que la de los compuestos II, III-I y V, esto se atribuye a que los compuestos IV, VI y VII-I fueron sintetizados a temperaturas más elevadas.
- Por otro lado el Bi_2S_3 (Compuesto I) sintetizado in situ y cuya temperatura de trabajo fue de $90\text{ }^\circ\text{C}$ no pudo ser indexado, debido a que presentaba impurezas de reactantes que se quedaron en el material final.

8. Perspectivas

Las perspectivas que este trabajo ha planteado son diversas y se encuentran en áreas diferentes. En primera instancia se puede enfocar el trabajo de investigación hacia la obtención de nanoestructuras preparadas in situ en presencia de surfactantes o moldes químicos, lo que conllevaría a la síntesis de nanopartículas con formas bien definidas que aun no han sido ampliamente estudiadas [40].

A su vez, mediante diversas rutas de síntesis, se busca la obtención de nuevos complejos, que no requieran condiciones extremas de preparación y que sirvan como precursores para la síntesis de nanopartículas de sulfuros metálicos que a su vez, puedan ser utilizados como materia prima en la fabricación de celdas solares de tipo heterounión con estructura tipo AgM_xS_y , (Donde: $M = Bi$ o Sb). Lo anterior se puede realizar utilizando el método de co-evaporación secuencial de los precursores [41].

En dicho método las condiciones de temperatura de sustrato y tasa de evaporación se determinan a través de un exhaustivo estudio de parámetros. Una vez que se tienen las condiciones requeridas los precursores se evaporan y depositan sobre un sustrato de vidrio. Cabe mencionar que el orden de evaporación para depositar las capas metálicas se deberá ir variando, manteniendo inicialmente las masas de sustrato fijas.

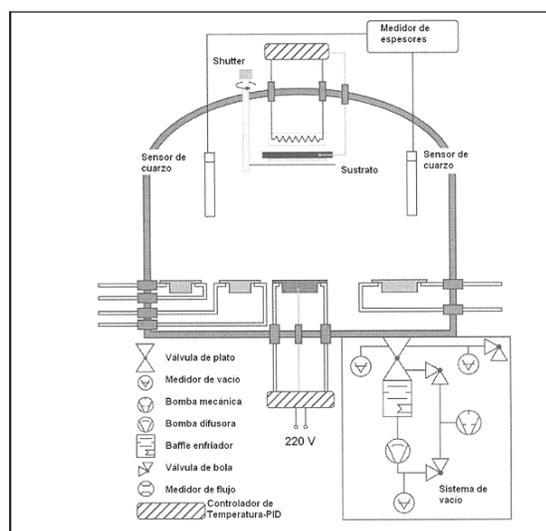


Figura 40. SEM del Sb_2S_3 (Compuesto VII-I).

El sistema utilizado para la síntesis de las películas delgadas se muestra en la figura 40; este está compuesto por las siguientes unidades:

- a) Una cámara de evaporación que este conectada al sistema de vacío y que permita trabajar a presiones del orden de 2×10^{-5} mbar. Dentro de la cámara se encuentran los siguientes instrumentos: Dos crisoles de tungsteno y dos celdas Knudsen.
- b) Sistema de calentamiento del sustrato utilizando radiación proveniente de una resistencia plana de grafito, por la cual se hace pasar una corriente del orden de 80 A.
- c) Un monitor de espesores que permite medir la velocidad de deposición y el espesor de las especies evaporadas usando como censor un cristal de cuarzo.
- d) Controladores de temperatura PID (Diferencial integral proporcional) usados para el control de la temperatura de sustrato y de las fuentes de evaporación [41].

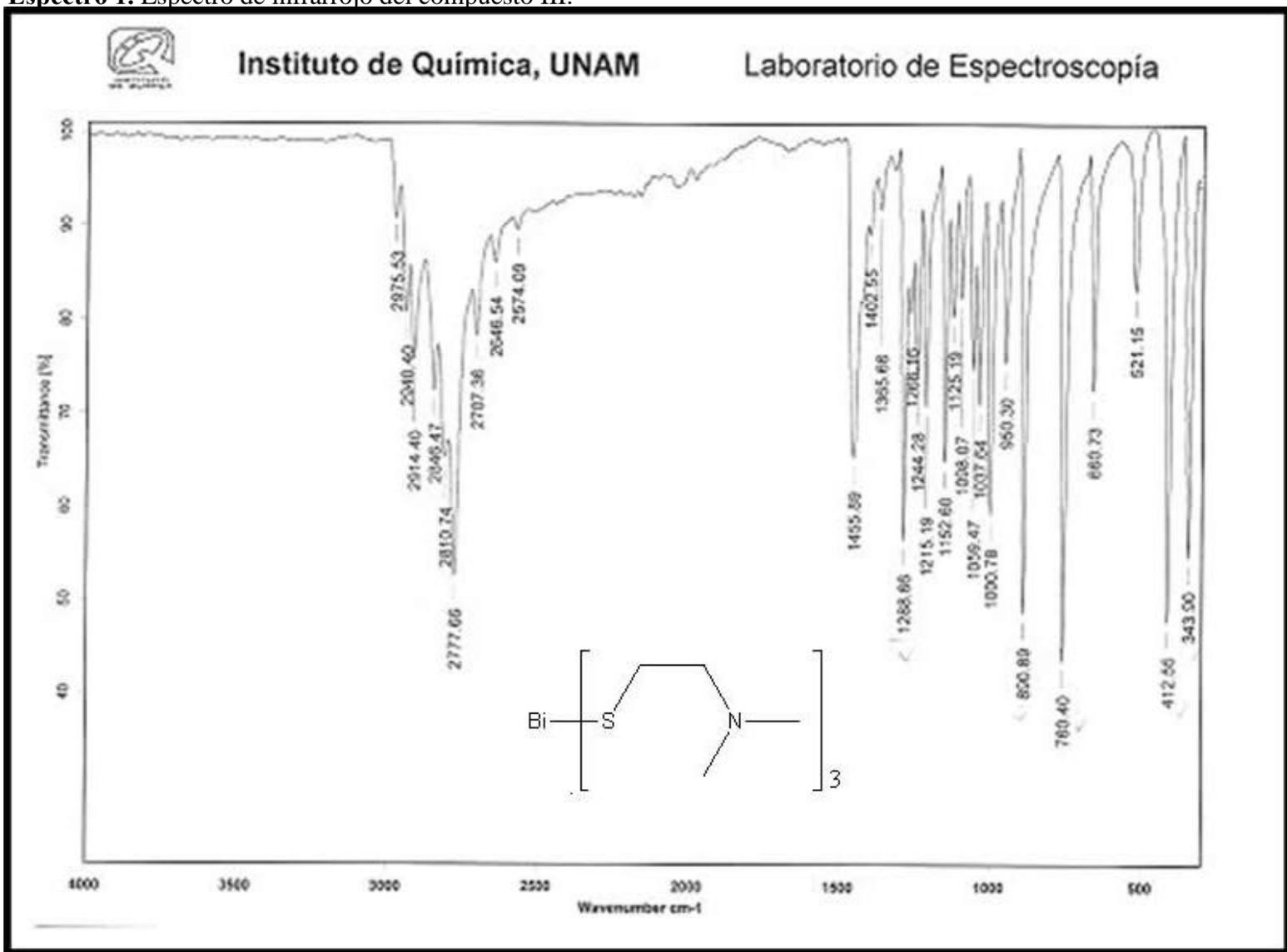
9. REFERENCIAS.

- [1] X. Yang, W. Xiang, X. Zhang, H. Liu, *Adv. Mater. Res.* 97 (2010) 2144-2147.
- [2] D.C. Kaibin Tang, G. Shen, J. Sheng, Z. Fang, X. Liu, H. Zheng, Y. Qian, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 206-209.
- [3] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, second ed., Springer, New York, 2005, pp. 1-11.
- [4] H. Yang, X. Su, A. Tang, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1357-1363.
- [5] T. Thongstem, C. Pilapong, J. Kavicnchan, A. Phuruangrat, *J. Alloy. Compd.* 500 (2010) 195.
- [6] Y. Peña, *Películas Delgadas Semiconductoras de compuestos V-VI por depósito químico para aplicaciones en celdas solares*, Tesis Doctoral. UNAM. México, (2006).
- [7] L.E. Smart, E.A. Moore, *Solid State Chemistry and Introduction*, third ed., Taylor & Francis Group, New York, (2005), pp. 413-511.
- [8] M. Vega, *Síntesis y caracterización de nanoestructuras de sulfuro de bismuto*, Tesis Doctoral. UNAM. México, (2008).
- [9] S.J. Billinge, *J. of solid state Chem.* 181 (2008) 1695-1700.
- [10] J.N. Lalena, D.A. Clearly, *Principles of Inorganic Materials Design*, second ed., John Wiley & Sons Inc., New Jersey, (2010), pp. 531-556.
- [11] R.P. Feynman, There is plenty of room at the bottom. [<http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>, 24 de mayo de 2013]
- [12] A. Barrero, *Generación de nanopartículas de estructura compleja por medios electrohidrodinámicos*, Secretaría de Publicaciones Unidad de Sevilla, España, (2006), pp. 52-58.
- [13] A.G. Mamalis, *J. of Mater. Process. Technology.* 181 (2007) 52-58.
- [14] R.H. Bari, L.A. Patil, *Indian J. of Pure & Appl. Phy.* 48 (2010) 127-132.
- [15] A.A. Moez, *Australian J. of Basic and Appl. Sci.* 8 (2011) 1305-1312.
- [16] J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity*, third ed., Harper & Row, New York, (1983), pp. 558-596.
- [17] I. Kostov, *Sulphide minerals: Cryst. Chem. Parageneses and Syst./Ivan Kostov, jordanka minceva-stefanova*, Stuttgart Alen, E., Schweizerbart'sche, (1982), pp. 11-17.
- [18] J. Wu, F. Qin, G. Cheng, H. Li, J. Zhang, X. Yaoping, H.J. Yang, Z. Lu, X. Yu, R. Chen, *J. of Alloy. Compd.* 509 (2011) 2116-2126.

- [19] J. Ma, J. Yang, L. Jiao, T. Wang, J. Lian, X. Duan, W. Zheng, Dalton Trans. 40 (2011) 10100-10109.
- [20] J. Zhang, W. Zhang, Z. Yang, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 6239-6242.
- [21] H. Fan, S. Zhang, P. Ju, H. Su, S. Ai, Electrochimica Acta. 64 (2012) 171-176.
- [22] R. Jin, G. Chen, J. Pei, H. Xu, Z.S. Lv, RSC Adv. 2 (2012) 1450-1456.
- [23] D. Chen, K. Tang, S. Guozhen, J. Sheng, Z. Fang, X. Liu, H. Zheng, Y. Qian, Mater. Chem. and Phys. 82 (2003) 206-209.
- [24] J.H. Park, T.S. Sudarshan, Chem. Vapor Deposition, ASM International, United States of America, (2001), pp. 1-23.
- [25] G. Liu, H. Zhao, X. Liu, W. Wang, J. of Appl. Spectrosc. 78 (2011) 318-325.
- [26] G.H. Reza, S. Mahboobeh, S.M. Ali, J. Iran, Chem. Eng. 30 (2011) 1-6.
- [27] B. Gertsen, Chem. 5 (2012) 1-13.
- [28] L. Chen, W. Zhu, Q. Han, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Mater. Lett. 63 (2009) 1258-1261.
- [29] G. Kedarnath, L.B. Kumbhare, S. Dey, A.P. Wadawale, V.K. Jain, Polyhedron. 28 (2009) 2749-2753.
- [30] H.M. Kingston, B.L. Jassie, Introduction to microwave sample: Theory and practice, second ed., American Chemical Society, Washington D.C. (1988), pp. 27-34.
- [31] H. Mendoza, Preparación asistida por microondas de poli(imidas) de tipo [(2,4,6-Trimetil-1,4-Fenilendiamina)A, [4,4 (hexafluoroisopropil) anhídrido diftálico, dianhídrido piromelítico]B, Tesis Maestría. UNAM. México, (2008), pp. 27-34.
- [32] V.P. Timchenko, A.L. Novozhilov, O.A. Slepysheva, Russian J. Chem. 74 (2004) 1046-1050.
- [33] N. Al-Awadi, M. Hilmy, T. Mathew, I. El-Gamry, H. Chem. 7 (1996) 417-420.
- [34] E. Lizarraga, C. Zabaleta, J.A. Palop, J. Therm. Anal. Cal. 93 (2008) 887-898.
- [35] Y. Bessekhoud, M. Mohammedi, M. Trari, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells. 73 (2002) 339-350.
- [36] R.G. Goel, H.S. Prasad, Dep. of Chem. 8 (1971) 2529-2532.
- [37] K.R. Chaudhari, N. Yadav, A. Wadawale, V.K. Jain, R. Bohra, Inorg. Chim. Acta. 363 (2010) 375-380.
- [38] B. Minceva-Sukarova, G. Javanovski, P. Makreski, B. Soptrajanov, R. Griffith, R. Willis, I. Grzetic, J. of Mol. Struct. 651 (2003) 181-189.

- [39] Th. Hasapis, E. Hatzikraniotis, K.M. Paraskevopoulos, K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, XXV Panhellenic Conf. On Solid State Phys. And Mater. Sci.
- [40] V.M. García, Películas delgadas de selenuros de metales (Bi, Cd, Cu y Zn) por depósito químico y tratamientos postdepósito para aplicaciones fotovoltaicas, Tesis Doctoral. UNAM. México, (1998).
- [41] J.I. Ordoñez, Síntesis y estudio de propiedades de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Colombia, (2012), pp. 23-25.

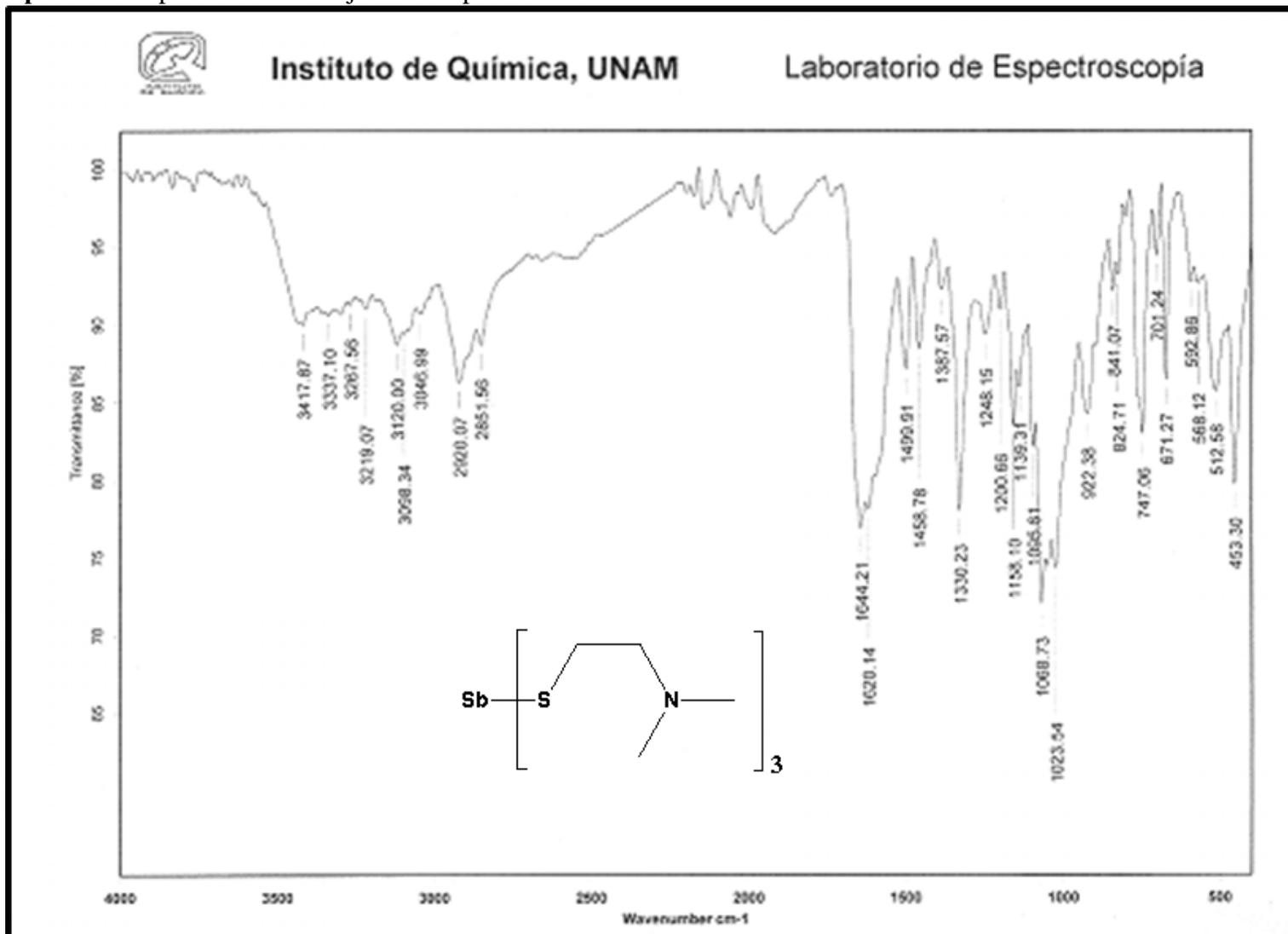
Espectro 1. Espectro de infrarrojo del compuesto III.



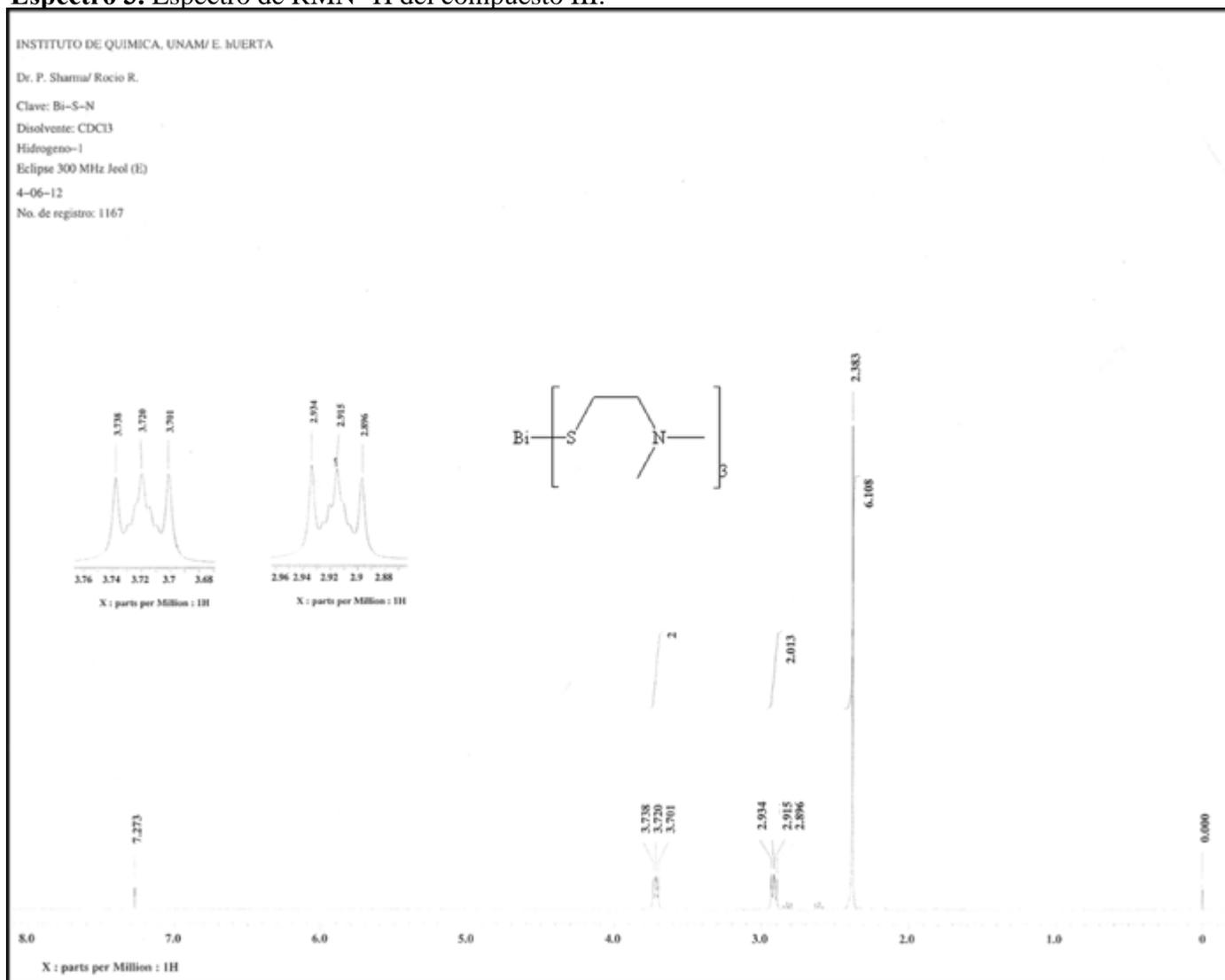
Apéndice.

Apéndice

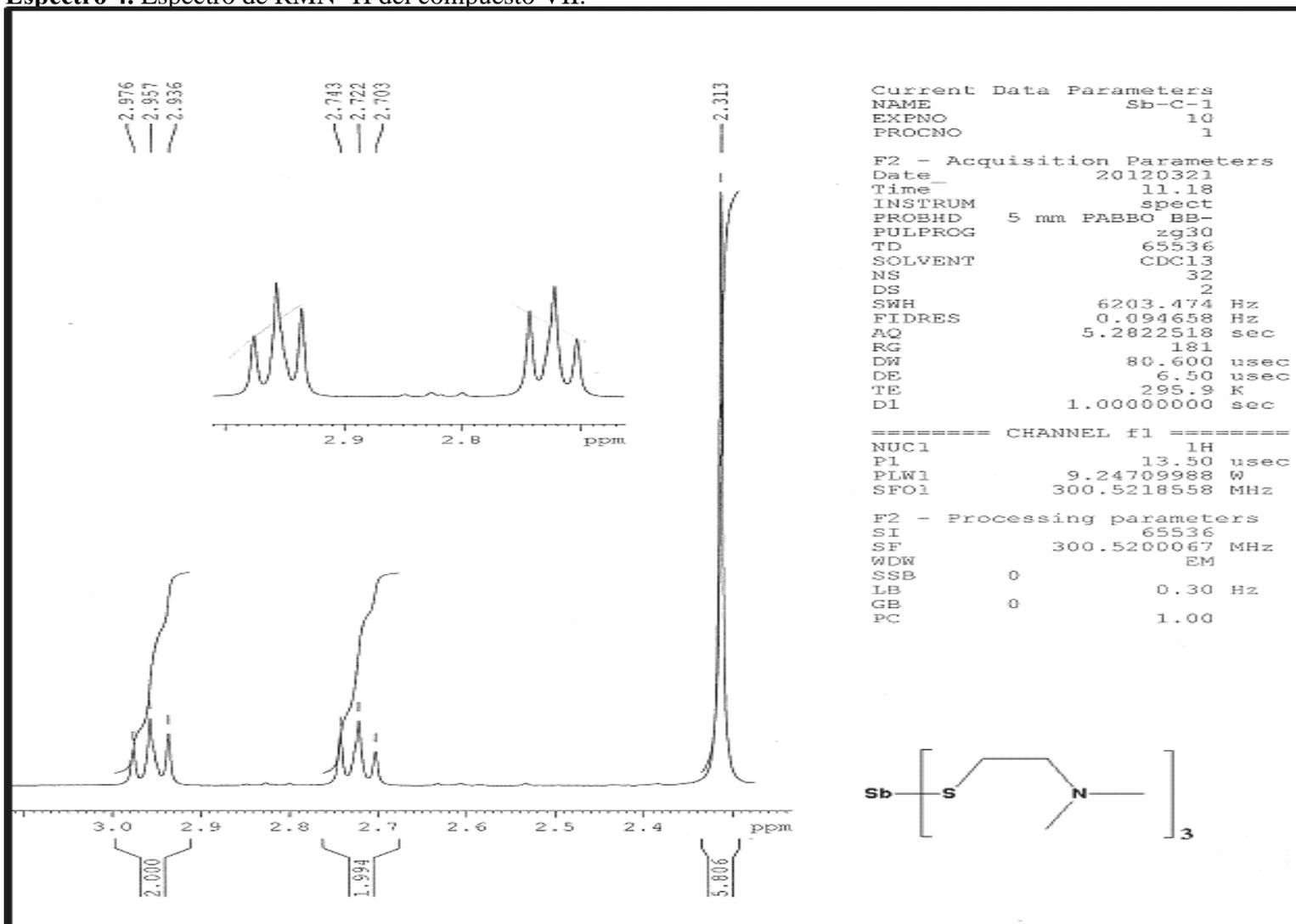
Espectro 2. Espectro de infrarrojo del compuesto VII.



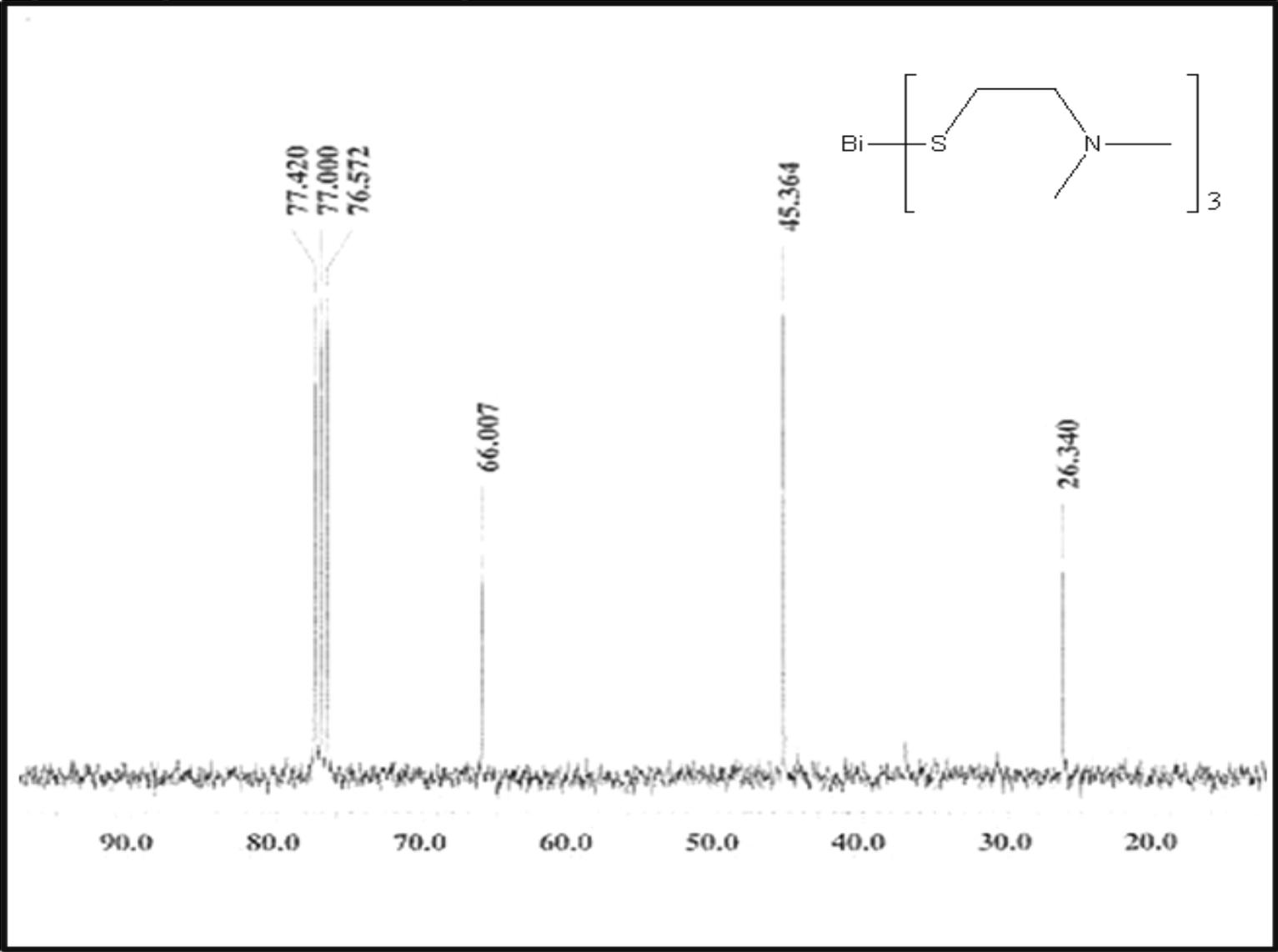
Espectro 3. Espectro de RMN ^1H del compuesto III.



Espectro 4. Espectro de RMN ¹H del compuesto VII.



Espectro 5. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto III.



Espectro 6. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto VII.

