



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis y caracterización de compositos a base de halloysita con nanoestructuras
de Cobre y Bismuto.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Quím. CAROLINA BEATRIZ VEGA VERDUGA

Dr. DAVID DÍAZ

FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO B, LABORATORIO 213

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO DE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. María Elena Villafuerte Castrejón

VOCAL: Dr. Lauro Bucio Galindo

VOCAL: Dra. María del Pilar Carreón Castro

VOCAL: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

SECRETARIO: Dr. Alfonso Ramón García Márquez

El presente trabajo fue desarrollado en el laboratorio 213, del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Edificio B de la Facultad de Química, UNAM.

Los resultados derivados del presente trabajo de tesis se han presentado en los siguientes foros:

- Modalidad poster científico en XXVI International Materials Research Congress, agosto 20-25 de 2017. Título del cartel: "Nanocomposites based on halloysite and bismuth nanostructures"

A mis padres por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la UNAM y al Posgrado en Ciencias Químicas por permitirme continuar con mi formación académica. Adicionalmente, agradezco a CONACYT por la beca otorgada (N° Becario 595033) para la realización de mis estudios de maestría.

Un especial agradecimiento a mi tutor, Dr. David Díaz, por permitirme formar parte de su grupo de investigación y por sus valiosas aportaciones en el desarrollo de esta tesis.

Para la culminación de esta tesis, fue necesaria la ayuda y consejos de varias personas de manera directa o indirecta. A mis compañeros y amigos del laboratorio 213 agradezco toda la ayuda otorgada. A la MSc. Caterine Daza por todo su tiempo, ideas, búsquedas bibliográficas y sobre todo por su sincera amistad. Al MSc. Fabián Ruíz por toda la paciencia al responder mis múltiples dudas, por toda la ayuda con software, libros y muchas cosas más, eres un gran amigo. A la Dra. Nidia García por todas sus observaciones, comentarios y revisiones, también por los divertidos momentos de ocio. Al Dr. José Luis Ortiz por compartir conmigo su conocimiento y todas sus enseñanzas en el laboratorio, por sus consejos que han sido invaluable. A la MSc. Lituania Pérez por su colaboración en ciertas mediciones, y sobre todo por su amistad durante esta etapa. Al Msc. Juan Rizo por su colaboración con nanoestructuras de óxido cuproso.

Agradezco a los sinodales por el tiempo, dedicación y sus acertadas correcciones durante la revisión de este trabajo de investigación.

Un reconocimiento a los profesionales que me ayudaron en las distintas técnicas de caracterización. Al Ing. Iván Puente del laboratorio de microscopia de USAI por el tiempo dedicado para la obtención de la gran mayoría de imágenes SEM y HR-TEM aquí mostradas. Al Dr. Jose Israel Betancourt Reyes por permitirme la obtención de imágenes SEM en el IIM. Al Dr. Raúl Herrera y la Ing. María Cristina Zorrilla del IFUNAM por su apoyo en la medición de espectros Raman de nanocompositos. Al Dr. Umapada Pal y la Dra. Mou Pal por su colaboración en la medición de espectros Raman de halloysita.

A mis padres por contribuir con su buen ánimo y energía para conseguir mis objetivos, por apoyarme en las buenas y no tan buenas decisiones; por todos los detalles invaluable que hacen por mí. A mis hermanos, porque siempre cuento con ustedes para pelear y reír, espero que esta tesis motive nuevos retos en sus vidas.

Índice

ÍNDICE GENERAL

1	Antecedentes.....	2
1.1	Materiales Compuestos.....	2
1.2	Silicatos y Estructuras basadas en SiO ₄	2
1.3	Filosilicatos.....	3
1.4	Arcillas y Minerales de Arcillas	5
1.5	Halloysita	5
1.5.1	Estructura.....	6
1.5.2	Morfología	7
1.5.3	Compuestos de Intercalación con Halloysita	8
1.5.4	Aplicación de los nanocompositos basados en halloysita	9
1.6	Materiales Nanoestructurados.....	11
1.7	Estructuras basadas en Bismuto	12
1.7.1	Bismuto Cerovalente	12
1.7.2	Carbonato de Bismutilo	12
1.7.3	Sulfuro de Bismuto	13
1.8	Estructuras basadas en Cobre	15
1.8.1	Óxido Cuproso.....	15
1.8.2	Óxido Cúprico.....	16
2	Planteamiento del Problema.....	19
2.1	Planteamiento del problema	19
2.2	Hipótesis.....	20
2.3	Objetivos.....	20

2.3.1	Objetivo general.....	20
2.3.2	Objetivos específicos	21
3	Metodología experimental	23
3.1	Reactivos y equipos usados para la síntesis de los nanomateriales.	23
3.2	Metodología de síntesis.....	24
3.2.1	Síntesis de nanopartículas de bismuto cerovalente Bi (NPs de Bi CV) y del nanocomposito con halloysita.....	24
3.2.2	Síntesis de nanopartículas de carbonato de bismutilo (BiO) ₂ CO ₃ y nanocomposito con halloysita	25
3.2.3	Síntesis de nanopartículas de sulfuro de bismuto Bi ₂ S ₃ y nanocomposito con halloysita	26
3.2.4	Síntesis de nanopartículas de óxido cuproso (Cu ₂ O) y nanocomposito con halloysita	27
3.2.5	Síntesis de nanopartículas de óxido cúprico (CuO) y nanocomposito con halloysita	28
3.3	Equipos utilizados para la caracterización de los nanomateriales sintetizados.	29
4	Resultados y Discusión.....	32
4.1	Caracterización del aluminosilicato halloysita.....	32
4.2	Caracterización de nanocomposito NPs Bi CV-HNT	39
4.3	Caracterización del composito NPs (BiO) ₂ CO ₃ -HNT	44
4.4	Síntesis de NPs Bi ₂ S ₃	54
4.5	Caracterización de óxido cuproso (Cu ₂ O) y nanocomposito con halloysita.. ..	62
4.6	Síntesis de óxido cúprico (CuO)	72

5	Conclusiones y Perspectivas.....	84
5.1	Conclusiones.....	84
5.2	Perspectivas	86
6	Anexos.....	88
6.1	Anexo A: Intercalación de DMSO en nanotubos de halloysita.....	88
6.2	Anexo B: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para NPS Bi CV-HNT	88
6.3	Anexo C: Caracterización de nanocomposito NPs (BiO) ₂ CO ₃ -HNT utilizando 12 horas como tiempo de impregnación.	89
6.4	Anexo D: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para nanopartículas de Bi ₂ S ₃	91
6.5	Anexo E: Caracterización de nanocomposito Cu ₂ O-HNT utilizando glucosa como agente reductor	91
6.6	Anexo F: Imagen SEM y análisis de mapeo EDS para nanopartículas de CuO y Cu ₂ O.....	93
6.7	Anexo G: Síntesis y caracterización de nanocomposito Fe ₃ O ₄ -HNT.....	94
7	Bibliografía	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 a) Lámina tetraédrica b) Lámina octaédrica (O _a se refiere oxígeno apical, O _b oxígeno basal, a y b son los parámetros de celda).....	4
Figura 1.2 Estructura de nanotubos de halloysita.	7
Figura 1.3 Mecanismo de (a) rotación (b) enrollamiento en la lámina tetraédrica de halloysita.	8
Figura 1.4 Número de publicaciones referentes a halloysita, información obtenida de SciFinder	11

Figura 3.1 Esquema de síntesis de nanocompositos NPs Bi CV-HNTs y NPs $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNTs.....	26
Figura 3.2 Esquema de síntesis de nanocomposito NPs Bi_2S_3 -HNTs	27
Figura 4.1 Espectro infrarrojo de halloysita aldrich	33
Figura 4.2 Patrón de difracción de rayos X de halloysita	34
Figura 4.3 Seguimiento del proceso de calentamiento de halloysita mediante difracción de rayos X.....	35
Figura 4.4 Espectro Raman de nanotubos de halloysita (HNT)	37
Figura 4.5 Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de halloysita a distintas ampliaciones	37
Figura 4.6 Análisis EDS para composición elemental de Halloysita	38
Figura 4.7 Imágenes obtenidas mediante TEM y HR-TEM para nanotubos de halloysita.....	39
Figura 4.8 Seguimiento mediante difracción de rayos X del proceso de transformación de NPs Bi CV a $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ en presencia de halloysita.	40
Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos X del composito NPs Bi CV-HNT	41
Figura 4.10 Patrón de difracción de rayos X para NPs Bi CV utilizando síntesis acuosa sin agente estabilizante.	42
Figura 4.11 Imágenes obtenidas por SEM y análisis EDS para composito NPs Bi CV-HNT	43
Figura 4.12 (a) (b) y (c) imágenes HR-TEM de composito NPs Bi CV-HNT (d) Distribución de tamaño para nanopartículas de Bi CV en composito con nanotubos de halloysita.....	44
Figura 4.13 Patrón de difracción de rayos X de carbonato de bismutilo.....	45
Figura 4.14 Patrón de difracción de rayos X de composito $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT.....	46
Figura 4.15 Espectros FT-IR de carbonato de bismutilo y composito $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT	48
Figura 4.16 Espectros Raman de carbonato de bismutilo y composito $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT	49

Figura 4.17 (a) Espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ nanoestructurado y composito con HNT (b) gráfica de $(A\hbar\nu)^2$ vs $E(\text{eV})$ para evaluar el <i>band gap</i>	50
Figura 4.18(a) imagen SEM (b) análisis EDS de nanoestructuras de carbonato de bismutito	51
Figura 4.19 Imagen SEM y análisis EDS mapeo de nanocomposito $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT	52
Figura 4.20 Imágenes HR-TEM de nanoplacas de carbonato de bismutito	52
Figura 4.21 (a)(b) y (c) Imágenes HR-TEM de composito $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT (d) Distribución de tamaño de partícula de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	53
Figura 4.22 Estructura cristalina de sulfuro de bismuto ortorrómbico	54
Figura 4.23 Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de Bi_2S_3	55
Figura 4.24 Patrón de difracción de rayos X de nanocomposito NPs Bi_2S_3 -HNT	56
Figura 4.25 Representación de los modos vibracionales normales de Bi_2S_3 ortorrómbico activos en Raman a) A_g b) B_{1g} c) B_{2g} d) B_{3g} y IR activo e) B_{3u}	56
Figura 4.26 Espectro Raman para nanopartículas de sulfuro de bismuto (NPs Bi_2S_3)	57
Figura 4.27 Espectro de dispersión Raman para nanocomposito NPs Bi_2S_3 -HNT ..	58
Figura 4.28 a) Espectro de absorción (modo F(R)) de nanopartículas Bi_2S_3 y nanocomposito NPs Bi_2S_3 -HNT. b) Estimación de la energía de band-gap directo para ambos materiales.	59
Figura 4.29 Imágenes de microscopía SEM para el nanocomposito NPs Bi_2S_3 -HNT	60
Figura 4.30 (a)(b)(c) Imágenes HR-TEM composito Bi_2S_3 -HNT (d) Distribución de tamaño de partícula Bi_2S_3 en composito.....	61
Figura 4.31 Imágenes TEM de nanopartículas de Bi_2S_3 sin nanotubos de halloysita.	62
Figura 4.32 (a) Patrón de difracción de rayos X de Cu_2O nanoestructurado (b) Celda unitario de Cu_2O	63

Figura 4.33 Patrón de difracción de rayos X de nanocomposito Cu ₂ O-HNT	64
Figura 4.34 Espectro de dispersión Raman para Cu ₂ O nanoestructurado.....	65
Figura 4.35 Espectro de dispersión Raman para nanocomposito Cu ₂ O-HNT	66
Figura 4.36 Espectros FTIR (a) NPs Cu ₂ O (b) Nanocomposito Cu ₂ O-HNT.....	67
Figura 4.37. (a) Espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis del Cu ₂ O nanoestructurado y (b) gráfica de $(A\hbar\nu)^2$ vs E(eV) para evaluar el intervalo de banda de Cu ₂ O nanoestructurado.....	68
Figura 4.38 . (a) Espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis de nanocomposito Cu ₂ O-HNT y (b) gráfica de $(A\hbar\nu)^2$ vs E(eV) para evaluar el intervalo de banda de nanocomposito Cu ₂ O-HNT	69
Figura 4.39 Imagen SEM y análisis de mapeo EDS para nanocomposito Cu ₂ O-HNT	69
Figura 4.40 Imágenes de microscopia electrónica de barrido para nanopartículas Cu ₂ O (b) (c) detector BES (b) detector SEI.....	70
Figura 4.41 (a) (b) (c) imágenes HR-TEM para nanocomposito Cu ₂ O-HNT (d) Distribución de tamaño de partícula	71
Figura 4.42 Imágenes de microscopia electrónica de transmisión (HR-TEM) para nanoestructuras de Cu ₂ O.....	72
Figura 4.43 (a) Patrón de difracción de rayos X (b) Estructura cristalina de CuO...	73
Figura 4.44 Patrón de difracción de rayos X del nanocomposito CuO-HNT	74
Figura 4.45 Espectros FTIR (a) nanoestructuras de CuO (b) nanocomposito CuO-HNTs	75
Figura 4.46 Espectro de dispersión Raman para nanoestructuras de CuO.....	76
Figura 4.47 Espectro de dispersión Raman para nanocomposito CuO-HNT.....	77
Figura 4.48 (a) Espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis de CuO y (b) gráfica de $(A\hbar\nu)^{1/2}$ vs E(eV) para evaluar el intervalo de banda de CuO.....	78
Figura 4.49 (a) Espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis de nanocomposito CuO-HNT y (b) gráfica de $(A\hbar\nu)^{1/2}$ vs E(eV) para evaluar el intervalo de banda de nanocomposito CuO-HNT	79

Figura 4.50 Imagen de microscopía SEM y análisis de mapeo EDS para nanocomposito CuO-HNT	79
Figura 4.51 Imágenes SEM de nanoestructuras de CuO.....	80
Figura 4.52 Imágenes TEM para nanocomposito CuO-HNT	81
Figura 4.53 Imágenes TEM para nanoestructuras de CuO.....	82
Figura 6.1 Patrón de difracción de rayos X de HNT-DMSO	88
Figura 6.2 Imágenes SEM de NPs Bi CV-HNT (a) y (c) detector electrones secundarios (b) detector de electrones retrodispersados.....	89
Figura 6.3 Patrón de difracción de rayos X de nanocomposito NPs (BiO) ₂ CO ₃ -HNT utilizando 12 horas de impregnación	89
Figura 6.4 (a) (b) y (c) imágenes HR-TEM (d) distribución de tamaño de partícula para nanocomposito NPS (BiO) ₂ CO ₃ -HNT.....	90
Figura 6.5 Imágenes SEM para NPs Bi ₂ S ₃ (a) y (b) detector de electrones secundarios (c) y (d) detector de electrones retrodispersados	91
Figura 6.6 Patrón de difracción de rayos X de nanocomposito NPs Cu ₂ O-HNT utilizando glucosa como agente reductor	92
Figura 6.7 (a) (b) y (c) imágenes HR-TEM (d) distribución de tamaño de partícula para nanocomposito NPs Cu ₂ O-HNT	93
Figura 6.8 Imagen SEM y análisis de mapeo EDS para NPs de CuO	94
Figura 6.9 Imagen SEM y análisis de mapeo EDS para NPs de Cu ₂ O.....	94
Figura 6.10 Patrón de difracción de rayos X de NPs de Fe ₃ O ₄	95
Figura 6.11 Patrón de difracción de rayos X de nanocomposito NPs Fe ₃ O ₄ -HNTs.	96
Figura 6.12 a) Espectro de absorción (modo F(R)) de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ y nanocomposito NPs Fe ₃ O ₄ -HNTs. b) Estimación de la energía de band-gap directo para ambos materiales.	97
Figura 6.13 Espectros FTIR para nanotubos de halloysita, NPs Fe ₃ O ₄ y nanocomposito NPs Fe ₃ O ₄ -HNTs	98
Figura 6.14 Espectro de dispersión Raman de nanopartículas de Fe ₃ O ₄	99
Figura 6.15 Espectro de dispersión Raman de nanocomposito NPs Fe ₃ O ₄ -HNTs.	100

Figura 6.16 Imagen SEM y análisis de mapeo EDS de nanocomposito NPs Fe ₃ O ₄ -HNTs	100
Figura 6.17 Imágenes HR-TEM del nanocomposito NPs Fe ₃ O ₄ -HNTs	101

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Å = angstrom (10^{-10} m)

DMSO = Dimetilsulfóxido

DRX = difracción de rayos X

FFT = (*Fast Fourier Transform*) Transformada rápida de Fourier

ν = número de onda (cm^{-1})

HR-TEM = (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) microscopía electrónica de transmisión de gran resolución

SEM = (*Scanning Electron Microscopy*) microscopía electrónica de barrido

TEM = (*Transmission Electron Microscopy*) microscopía electrónica de transmisión

EDS = (*Energy Dispersive Spectroscopy*) espectroscopia de energía dispersiva

IR = infrarrojo

λ = longitud de onda

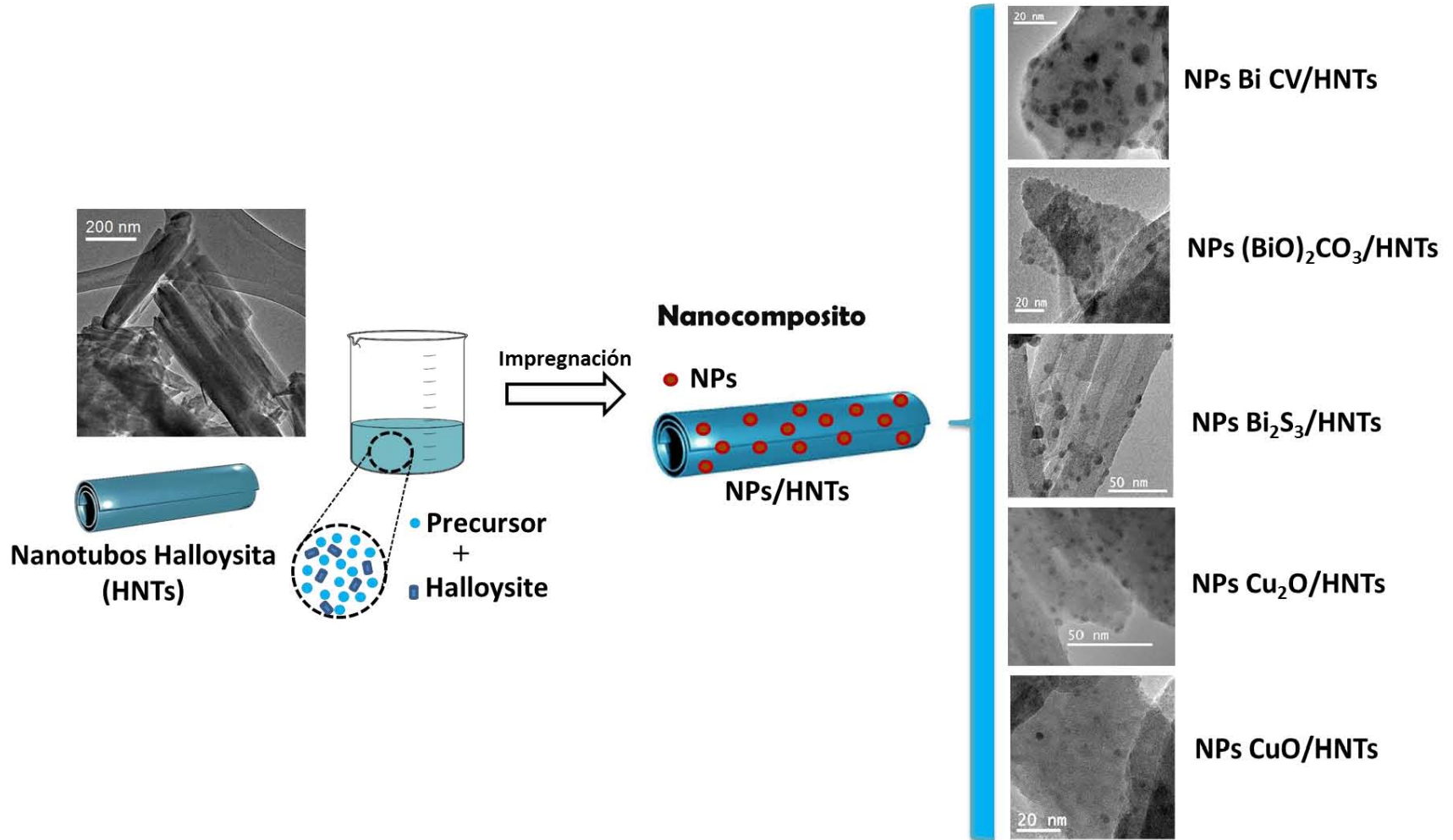
nm = nanómetros (10^{-9} m)

NPs = nanopartículas

NPs Bi CV = nanopartículas de bismuto cerivalente

SD = (*Standard Deviation*) desviación estándar

RESUMEN GRÁFICO



RESUMEN

En el desarrollo de este trabajo de investigación se ha sintetizado y caracterizado nanocompositos a base de halloysita con nanopartículas de óxido cuproso (Cu_2O), óxido cúprico (CuO), bismuto cerovalente (Bi), carbonato de bismutilo ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) y sulfuro de bismuto (Bi_2S_3).

Se utilizó halloysita, ya que es un filosilicato que se encuentra en forma de nanotubos de multicapas y constituye una alternativa de morfología similar a los nanotubos de carbono; adicionalmente, posee características químicas distintas en la superficie externa e interna.

La formación de estos nanocompositos contribuyó a mantener las nanopartículas dispersas de manera homogénea sobre halloysita, evitando de esta manera su aglomeración, además se evidenció el aumento en estabilidad de NPs Bi CV en medio acuoso, y también se tuvo control de tamaño de partícula.

La caracterización de los nanocompositos incluyó espectroscopias de absorción electrónica (UV-visible), dispersión Raman (con fuentes láser 632 nm), ATR-FTIR, difracción de rayos X en polvos. La morfología se evidenció utilizando microscopía de barrido electrónico (SEM) y microscopía de transmisión electrónica (TEM); también se utilizó espectroscopia de energía dispersiva (EDS) asociadas al microscopio para identificar elementos particulares del sistema y su distribución en la muestra.

ABSTRACT

In this work, nanocomposites based on halloysite nanotubes have been synthesized and characterized. The nanocomposites were developed with cuprous oxide (Cu_2O), cupric oxide (CuO), zerovalent (Bi), bismuth subcarbonate ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) and bismuth sulfide (Bi_2S_3) nanoparticles.

Halloysite is an aluminosilicate with multilayer nanotubular structure. Halloysite nanotubes are a low-cost alternative with similar morphology over carbon nanotubes. In addition, the tubular structure is combined with differences in reactivity between the external surface and internal surface.

The development of these nanocomposites helped to maintain nanoparticles dispersed all over halloysite and avoiding particle agglomeration. Also, it was well noticed that the stability of zerovalent bismuth nanoparticles increased with halloysite in aqueous media. Lastly, halloysite nanotubes contributed to maintain size control and a narrow size distribution of nanoparticles.

The characterization of the nanocomposites included several spectroscopic techniques such as electronic absorption spectroscopy (UV-Vis), Raman dispersion spectroscopy (632 nm and 532 nm), ATR-FTIR. Also, X-ray diffraction was used for structure characterization. The morphology of the nanocomposites was studied with scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). In addition, energy dispersive spectroscopy (EDS) was used to determine composition and identify the distribution of particular elements over halloysite.

Capítulo 1

Antecedentes

En este capítulo, se describirán las propiedades y aplicaciones de los sistemas propuestos.

1 Antecedentes

1.1 Materiales Compuestos

Los materiales compuestos, también llamados compositos, se obtienen al unir dos materiales con el objetivo de conseguir una combinación de propiedades que de otro modo no sería posible con los materiales originales.^[1]

Composito

De acuerdo a la definición establecida por la IUPAC, un composito es un material multicomponente que comprende diferentes dominios de fase (no gaseosos) en los que al menos un tipo de dominio de fase es una fase continua.^[2] Estos materiales compuestos se pueden clasificar en tres categorías, particulados como en el concreto, con fibras como la fibra de vidrio y laminares como la madera contrachapada.

Nanocomposito

Es un composito en el que, como mínimo, uno de los dominios de fase presenta al menos una dimensión en escala nanométrica.^[2] En las diversas síntesis llevadas a cabo en el desarrollo este trabajo de investigación, se evidencia la formación de nanocompositos en donde la fase continua son los nanotubos de halloysita y se tienen nanopartículas de óxidos y sulfuros metálicos como fase dispersa.

1.2 Silicatos y Estructuras basadas en SiO_4

Los silicatos son el grupo de minerales con mayor abundancia en la Corteza terrestre. La estructura fundamental de los silicatos es $(\text{SiO}_4)^{4-}$ donde cada oxígeno presenta coordinación con silicio; estos tetraedros basados en silicio pueden tener distintas formas de unión o interacción entre ellos, lo cual define el tipo de silicato. Los nesosilicatos, también llamados ortosilicatos, constituyen tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ que no comparten vértices entre sí, se encuentran “aislados”. Estas estructuras se mantienen unidas mediante cationes metálicos bivalentes como Mg^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} en

coordinación octaédrica. Como ejemplo se tiene los minerales olivinos como las fosterita Mg_2SiO_4 .^[3]

Se tiene también los sorosilicatos que están formados por la unión de dos tetraedros que comparten un vértice, estas unidades tetraédricas dobles se encuentran unidas a otras mediante cationes en coordinación octaédrica. Como ejemplo se tiene akermanita $Ca_2MgSi_2O_7$ y gehlenita $Ca_2Al(SiAl)O_7$.^[3]

Los ciclosilicatos están formados por la unión de tres, cuatro o seis tetraedros que comparten átomos de oxígeno. La relación Si:O que tienen es 1:3, un ejemplo común es el berilo $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ y la turmalina $NaAl_3Al_6B_3Si_6O_{30}(OH)$ que presenta propiedades piezoeléctricas.^[4]

Los inosilicatos se encuentran formados por cadenas simples o dobles de tetraedros de silicio de longitud indefinida, de estructura abierta o cerrada. Se distinguen los piroxenos $(SiO_3)_n^{2n-}$ y los anfíboles $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$.^[5]

Los tectosilicatos son redes tridimensionales de tetraedros en las cuales cada átomo de oxígeno es compartido por dos átomos de silicio. Como ejemplo se tiene a las zeolitas con sus múltiples aplicaciones.^[3]

Por último, tenemos los filosilicatos que están formados por la unión de anillos hexagonales conformados por tetraedros de silicio que forman láminas. Un subgrupo de estos lo constituyen los minerales de arcilla.^[5]

1.3 Filosilicatos

Los silicatos laminares (filosilicatos) están conformados por dos unidades básicas; una lámina conformada por tetraedros de (SiO_4) que se encuentran unidos mediante tres vértices de oxígeno formando una lámina continua (figura .1 a) de fórmula general $(Si_2O_5)_n^{2n-}$. Los ápices tetraédricos no enlazados, presentan la misma dirección en la lámina. En la lámina octaédrica (figura 1.1 b) la unión de octaedros ocurre por compartición de aristas, el catión octaédrico es Al^{3+} aunque puede existir sustituciones por Fe^{3+} o Mg^{2+} lo cual da origen a cargas en la lámina. En esta lámina

se puede observar dos orientaciones diferentes para los OH, cis y trans.^[6] Los oxígenos apicales del tetraedro de silicio enlazan la lámina tetraédrica con la lámina octaédrica, formando un plano común con una posición aniónica octaédrica ($O_{oct} = OH, F, Cl, O$). Los aniones O_{oct} permanecen cerca del centro del anillo formado por seis tetraedros en la lámina tetraédrica, pero no se encuentran compartidos con los tetraedros.^[6]

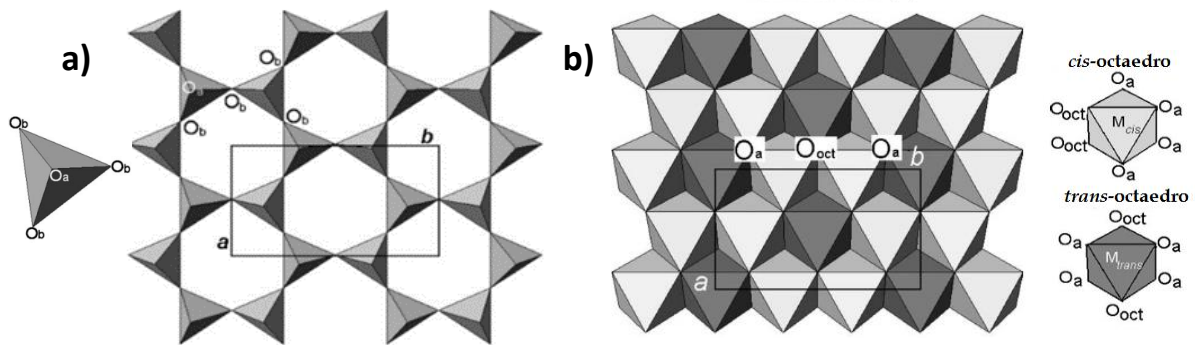


Figura 1.1 a) Lámina tetraédrica b) Lámina octaédrica (O_a se refiere oxígeno apical, O_b oxígeno basal, a y b son los parámetros de celda). Imagen tomada de "Structure and Mineralogy of Clay Minerals)

Los silicatos laminares se clasifican de acuerdo a la manera en la cual se apilan las láminas tetraédricas y octaédricas, el patrón de repetición de las láminas determina el espacio basal de las láminas (001).

Las estructuras laminares 1:1 consisten en la repetición de una lámina tetraédrica u una lámina octaédrica; mientras que los silicatos laminares 2:1 una lámina octaédrica se encuentra en medio de dos láminas tetraédricas.

Considerando lo anterior, en los filosilicatos 1:1 se pueden diferenciar dos tipos de estructuras laminares.

- a) Las estructuras laminares llamadas trioctaédricas donde cada ion OH se encuentra rodeado por tres cationes divalentes como Mg^{2+} o Fe^{2+}
- b) Las estructuras laminares llamadas dioctaédricas donde cada ion OH se encuentra rodeado por dos cationes trivalentes como Al^{3+} .^[7]

En este trabajo se utilizó el filosilicato halloysita, un polimorfo de caolinita con estructura laminar 1:1 dioctaédrica para la síntesis de nanocompositos.

1.4 Arcillas y Minerales de Arcillas

Arcilla es un término general para referirse a materiales inorgánicos cuyo diámetro de partícula es menor a 2 mm, mientras que el término mineral de arcilla corresponde a un mineral en específico que se encuentra en la fracción arcillosa del suelo.

Los minerales de arcilla son ensamblajes de láminas tetraédricas y octaédricas. En la lámina tetraédrica, basada en silicio (Si^{4+}), se tiene que la distancia promedio del enlace Si-O es 0.162 nm y la distancia del enlace O-O es 0.264 nm; los tetraedros se encuentran unidos entre sí mediante los vértices formando un mismo plano con sus bases. En la lámina octaédrica, basada en aluminio (Al^{3+}) se observa que la distancia promedio de del enlace O-O es 0.267nm y en el enlace OH-OH es 0.294 nm; la unión entre los octaedros es mediante sus bordes.^[8]

1.5 Halloysita

La arcilla halloysita fue descrita la primera vez por Berthier en 1826, como un mineral de arcilla 1:1 dioctáedrico, que forma parte del grupo de la caolinita.^[9] El término “halloysita” se debe a Omalius d’Halloy quién encontró el mineral en Angleur, Liége, Bélgica^[10]; se encuentra en depósitos naturales, usualmente tiene coloración blanca y en ciertas ocasiones rojo claro debido a impurezas tales como óxidos de hierro.

La halloysita es un polimorfo de la caolinita y su fórmula mínima es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, cuando tiene dos moléculas de agua ($n=2$) se encuentra en estado hidratado, es decir con una capa de agua entre las láminas del mineral; si se calienta (30-110°C) la capa de agua se elimina ($n=0$) y entonces se logra una estructura que morfológicamente es tubular y hueca.^[11]

Materiales nanoestructurados de tipo (1D) como los nanotubos de halloysita son de gran interés debido a su alta resistencia mecánica, estabilidad térmica,

biocompatibilidad y abundancia.^[12] Además son considerados como materiales verdes ya que no son tóxicos.^[13]

Los nanotubos de halloysita se encuentran dispuestos en multi-capas, su preparación no requiere de procesos costosos como la preparación de nanotubos de carbono, o de nitruro de boro; esto constituye una alternativa menos costosa que es morfológicamente similar a los nanotubos de carbono. ^[14]

Entre las características principales se puede mencionar que la longitud de los nanotubos de halloysita (HNTs) va de 0.2 a 2.0 μm ; el diámetro interno se encuentra en el intervalo de 10-40 nm y el diámetro externo de 40 - 70nm. Además, el tamaño de poro promedio está en el intervalo de 79.7 a 100.2 Å y el tamaño de partícula en solución acuosa al 5 wt %, se encuentra entre los valores de 50-400 nm.^[12] La halloysita pristina presenta una gran área superficial de alrededor de 60 a 70 m^2/g . El interior o lumen de los nanotubos de halloysita produce una gran fuerza capilar en líquidos polares (ej. La presión capilar para el agua es de 200 atm) lo cual contribuye a introducir agentes químicos en el interior de los nanotubos. A pH superior a 2.5 la superficie de SiO_2 en la halloysita se encuentra cargada negativamente, lo cual favorece una adecuada dispersión en agua, alcohol, acetona, y polímeros polares.^[15]

1.5.1 Estructura

La halloysita es un filosilicato que se encuentra constituida por varias láminas enrolladas de manera concéntrica formando nanotubos de multicapas. Una lámina octaédrica Al-OH forma la parte interna de los nanotubos y una lámina tetraédrica Si-O forma la parte externa, tal como se muestra en la figura 1.2. Esta diferencia química ofrece una superficie externa con carga negativa y la superficie interna con carga positiva en un amplio intervalo de pH.^[16]

Los nanotubos de halloysita exhiben dos tipos de grupos hidroxilo:

- Grupos hidroxilo externos (OuOH), localizados en la lámina exterior-superior no compartida.
- Grupos hidroxilo internos (InOH), aquellos localizados en la parte inferior compartida de la lámina octaédrica.

Debido a la estructura multilaminar muchos de los grupos hidroxilo se encuentran en la parte interna; por lo tanto la densidad de grupos hidroxilo es menor en la superficie externa con lo cual se obtiene propiedades adecuadas de dispersión.^[14]

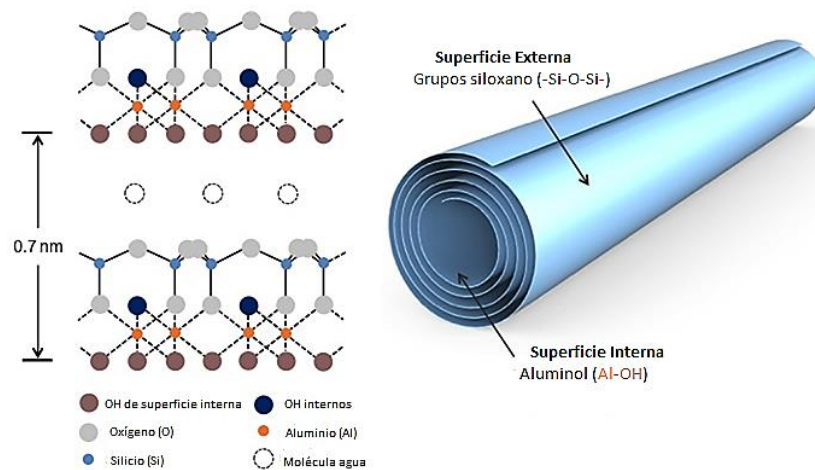


Figura 1.2 Estructura de nanotubos de halloysita. (imagen tomada <http://phantomplastics.com/functional-fillers/halloysite/> 2016-09-15)

1.5.2 Morfología

La arcilla halloysita aparece de manera natural con varias morfologías tales como placas, esferoidal; sin embargo, la morfología predominante es tubular. La formación de una estructura tubular está relacionada con la tensión en la celda unitaria ocasionada por un desajuste de la lámina tetraédrica y la lámina octaédrica. Tal como se detalló con anterioridad, la lámina tetraédrica y octaédrica se encuentran conectadas mediante los oxígenos apicales de los tetraedros; la elongación del enlace Al-O en los octaedros puede oprimir el oxígeno apical compartido lo cual induce tensión estructural en el plano de oxígenos apicales, o en el plano de hidroxilos internos. La tensión inducida se transmite a través de los

enlaces covalentes Si-O hasta el plano de Si y el plano de oxígenos basales; sin embargo, es atenuada por la flexibilidad angular de los enlaces Si-O.^[17]

En el caso de la fase hidratada de halloysita, la tensión inducida en el plano de los oxígenos basales se libera con facilidad debido a las moléculas de agua dispuestas entre las láminas.

La halloysita adopta dos mecanismos para compensar la tensión generada y corregir el desajuste entre el plano de oxígenos apicales y el plano de hidroxilos internos ensamblándolos como un solo plano. En el mecanismo de rotación, los tetraedros rotan en direcciones opuestas lo que reduce las dimensiones laterales de la lámina tetraédrica, por lo tanto, la configuración de la lámina cambia de hexagonal a ditrigonal. En el mecanismo de enrollamiento, la reducción ocurre a lo largo del eje enrollado, los oxígenos apicales ubicados en la parte más interna de la curvatura generan mayor reducción y por tanto un ajuste más eficiente que el mecanismo de rotación para el desencaje de las láminas.^[17]

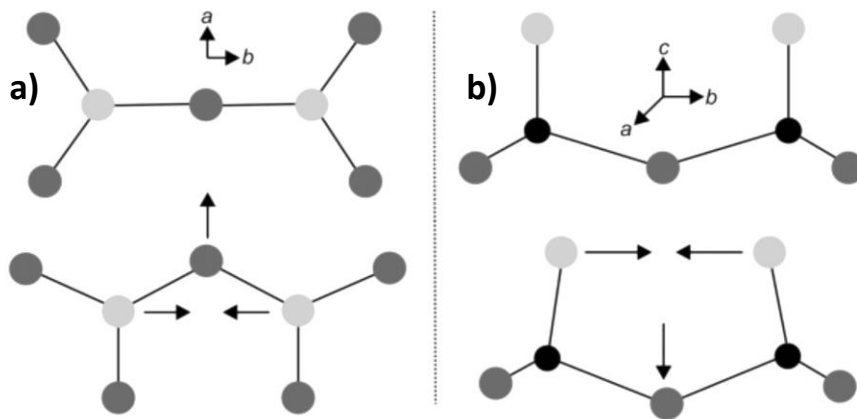


Figura 1.3 Mecanismo de (a) rotación (b) enrollamiento en la lámina tetraédrica de halloysita. (Tomado de B. Singh, 1996)

1.5.3 Compuestos de Intercalación con Halloysita

El proceso de intercalación se refiere a un tipo de reacciones en sólidos donde una molécula, huésped o ion se aloja de manera reversible en la red cristalina. Las

reacciones de intercalación ofrecen nuevas rutas para la síntesis de sólidos con estabilidad cinética, además de mantener un control sistemático de los cambios en las propiedades físicas del material.

El espacio entre las láminas (interlaminar) en la halloysita puede ser susceptible a procesos de intercalación con especies tanto orgánicas, como inorgánicas, tales como formamida, urea, acetato de potasio, dimetilsulfóxido (DMSO). Los compuestos de intercalación con halloysita presentan importancia creciente debido a la posibilidad de utilizar estos compuestos en la síntesis de nanocompositos con aplicaciones en catálisis y como adsorbentes.^[18]

El proceso de intercalación mejora de manera notoria la capacidad de adsorción de los nanotubos de halloysita. La intercalación de moléculas de DMSO aumenta la interacción de tipo electrostático con cargas positivas debido a la polarización del grupo S=O (carga negativa en el oxígeno); este complejo muestra casi el doble de adsorción que el utilizar los nanotubos de halloysita sin modificación.^[19]

1.5.4 Aplicación de los nanocompositos basados en halloysita

Los nanocompositos constituyen un mecanismo para integrar las distintas propiedades de los componentes en una sola entidad. La halloysita se propone como componente de materiales avanzados debido a su fácil funcionalización, estructura definida y amplia disponibilidad. La estructura de nanotubos de halloysita puede presentar ciertas modificaciones para la obtención de propiedades químicas y físicas determinadas; de esta manera los nanotubos de halloysita pueden ser utilizados como adsorbentes, fotocatalizadores, o soportes para otros materiales con aplicaciones en fotocatalisis.^[20]

Los nanotubos de halloysita funcionan como estabilizantes previniendo la agregación de nanopartículas, debido a su morfología tubular y gran área superficial específica. Un ejemplo de esto se observa en los nanocompositos HNTs-TiO₂ los cuales tienen mayor actividad fotocatalítica para la degradación de NO_x bajo luz

visible comparado con TiO_2 (P25) comercial; por lo tanto los nanotubos de halloysita mejoran la dispersión y actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO_2 .^[21]

La halloysita es un mineral no tóxico y biocompatible, características que permiten que este material pueda tener aplicaciones médicas o en productos del hogar. Se ha desarrollado nuevos nanocompositos antimicrobianos basados en la inmovilización de nanopartículas de plata en la superficie de halloysita. Los nanocompositos HNTs-Ag tienen buen desempeño en contra de bacterias Gram-negativas como la *Escherichia coli* y Gram-positivas como el *Staphylococcus aureus*.^[22]

Los nanotubos de halloysita también han sido utilizados para reacciones de catálisis en fase gaseosa; ya que los gases de desecho presentan alta toxicidad. Los HNTs se han empleado como soporte para nanopartículas de rutenio para la descomposición catalítica de amoníaco produciendo hidrógeno libre CO_x que a su vez ha sido empleado como gas de alimentación en celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico.^[23]

Las nanoaleaciones también han sido utilizadas para la formación de compositos con nanotubos de halloysita; nanoaleaciones de FeNi soportadas en nanotubos de halloysita alcanzan casi 100% en la descomposición catalítica de PH_3 hacia P_4 e hidrógeno a baja temperatura.^[24]

Adicionalmente, en trabajos de investigación llevados a cabo en la Facultad de Química de la UNAM, se ha reportado la obtención de compuestos NiO_x /Halloysita con un contenido de níquel de 1% a 5% en peso, que han sido utilizados para la producción fotocatalítica de hidrógeno. ^[25]

Considerando las múltiples aplicaciones de los nanotubos de halloysita, utilizando datos obtenidos de SciFinder, un total de 4452 artículos científicos y patentes relacionadas con halloysita han sido publicados a partir del año 1908. En la figura 2.4 se muestra el número de publicaciones a partir del año 1908; sin embargo, a partir del año 2000 este valor aumenta de manera acelerada debido a nuevas posibilidades

en el uso de este material orientadas por disciplinas como nanociencia y nanotecnología.

Publicaciones referentes a Halloysita

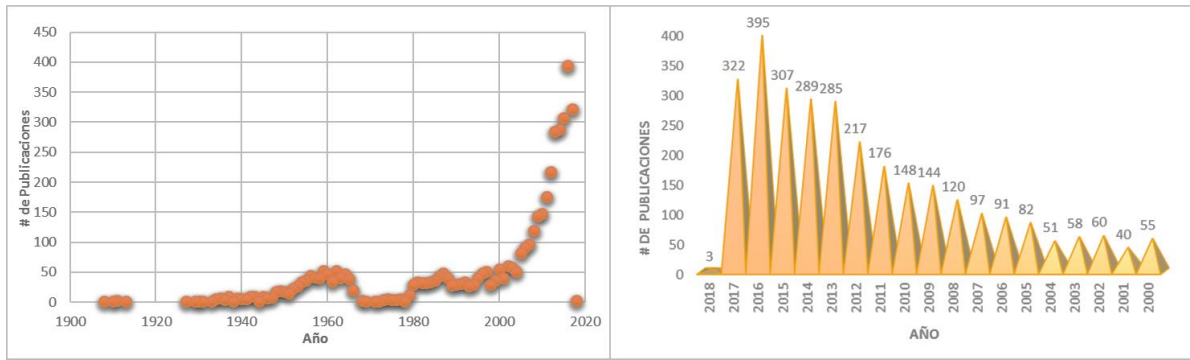


Figura 1.4 Número de publicaciones referentes a halloysita, información obtenida de SciFinder

1.6 Materiales Nanoestructurados

Los materiales nanoestructurados constituyen una clasificación muy amplia dentro del campo de materiales ya que pueden incluir toda la clasificación de materiales existentes como biomateriales, materiales metálicos, materiales cerámicos, materiales poliméricos, debido a que un componente puede encontrarse en la nanoescala. La escala nano se encuentra comúnmente catalogada como de 1-100 nm. Los nanomateriales se clasifican de acuerdo al número de dimensiones que no se encuentran en la nanoescala; nanopartículas (0D), nanocables y nanotubos (1D), nanoplacas (2D) y los materiales microcristalinos representados por (3D).

Entre las diferencias fundamentales de los nanomateriales con su forma volumétrica se tiene: una gran relación superficie/volumen, una extraordinaria área superficial en comparación con el volumen del material, debido a la contribución de la energía superficial se puede estabilizar distintas fases.^[26]

En este trabajo se ha realizado la síntesis de nanocompositos que constituyen un tipo de nanomateriales.

1.7 Estructuras basadas en Bismuto

1.7.1 Bismuto Cerovalente

El bismuto es un elemento de particular interés ya que puede cambiar de un semimetal a un semiconductor cuando su tamaño de partícula es lo suficientemente pequeño.^[27] Las nanopartículas de bismuto tienen gran utilidad debido a múltiples aplicaciones tales como elaboración de electrodos para la detección de iones de metales pesados^[28], terapia de radiación (rayos-x), catálisis y termoelectricidad.^[29]

Distintos métodos de síntesis tales como métodos electroquímicos, métodos de condensación de gases, activación mecanoquímica, métodos químicos, se han aplicado para la obtención de nanopartículas de bismuto cerovalente.^[29] Sin embargo, los métodos químicos son los más difundidos y se basan generalmente en la reducción de las sales precursoras de bismuto en presencia de ciertos surfactantes o modificadores de superficie.

Los reportes de síntesis de nanopartículas de Bi cerovalente en medio acuoso son escasos debido a que las sales precursoras de bismuto tienen solubilidad limitada, y las NPs Bi CV se hidrolizan y oxidan en agua^[29], dando lugar a un proceso de captura de CO₂ del ambiente para formar estructuras de carbonato de bismutilo que se detalla a continuación. Adicionalmente, no se han encontrado hasta la fecha, de acuerdo a datos de SciFinder, publicaciones acerca del desarrollo de nanocompositos a base de nanotubos de halloysita con NPs Bi CV.

1.7.2 Carbonato de Bismutilo

El carbonato de bismutilo (BiO)₂CO₃ fue reportado por primera vez en 1984^[30], es un fotocatalizador no tóxico compuesto de capas o láminas de Bi₂O₂²⁺ y CO₃²⁻ dispuestas de manera alternada, exhibe un valor de *band gap* en el intervalo de 2.87-3.5 eV.^[31] Su actividad fotocatalítica es comparable al TiO₂ Degusa P25, aunque sólo puede ser excitado mediante luz UV, lo cual restringe su eficiencia para la

conversión de energía solar ya que puede absorber menos del 5% de la energía solar.^[32]

El $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ presenta múltiples aplicaciones, originalmente fue usado con propósitos médicos, adicionalmente se tienen informes de su uso como catalizador en la degradación de colorantes y fungicidas debido a su valor de *band gap* ^[33,34]; también se ha ensayado su uso como material para ánodos en las baterías de litio^[35], y aplicaciones en sensores de humedad.^[36]

Existen algunas publicaciones relacionadas con la síntesis de nanoestructuras de carbonato de bismuto mediante métodos hidrotermales, con distintas morfologías que incluyen nanopartículas, nanoplacas, nanoláminas, nanoflores y microesferas huecas. Sin embargo, las altas temperaturas, presiones y tiempos de reacción durante la síntesis limitan su uso a gran escala.^[37]

Adicionalmente, no se han encontrado hasta la fecha, de acuerdo a datos de SciFinder, publicaciones acerca del desarrollo de nanocompositos a base de nanotubos de halloysita con NPs $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.

1.7.3 Sulfuro de Bismuto

El sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) es un semiconductor de estructura laminar, la energía de la brecha energética para la forma microcristalina del material tiene valor de 1.3 eV.^[38] Su valor de *band gap* se encuentra en el espectro de luz visible lo que lo hace útil en aparatos de conversión de energía solar.^[39]

Este material presenta algunas aplicaciones tales como dispositivos termoeléctricos^[40], fotodetectores^[41], interruptores ópticos^[42], fotocátalisis para remediación ambiental^[43], generación de hidrógeno usando energía solar^[44], detector de H_2 ^[45], detector de biomoléculas^[46]. Además de sus múltiples aplicaciones

es importante señalar que presenta menor impacto ambiental que otros materiales como PbS, CdS, HgS, que tienen aplicaciones similares^[47].

Las nanoestructuras de sulfuro de bismuto pueden adquirir distintas morfologías dependiendo de la ruta de síntesis utilizada. Por ejemplo, nanoestructuras ortorrómbicas de sulfuro de bismuto con morfología de cables, conos y flores han sido preparados mediante reacciones en solución con polioles.^[48] Para la síntesis de microesferas tipo core-shell se utiliza la transformación química del BiOCl.^[49] Adicionalmente nanopartículas con distribución de tamaño monodisperso han sido preparadas mediante técnicas de inyección en caliente utilizando solventes orgánicos de alto punto de ebullición.^[50]

Considerando lo anterior, es imprescindible utilizar la ruta de síntesis adecuada, adicionar soportes o plantillas para obtener el tamaño y morfología que puedan promover mayor eficiencia en la aplicación deseada. Por ejemplo, cuando las partículas son suficientemente pequeñas, los portadores de carga adquieren confinamiento cuántico y las bandas electrónicas se separan en niveles de energía discretos. Por tanto, el tamaño del nanocrystal afecta la estructura de banda del material semiconductor y las propiedades pueden ser modificadas. De esta manera el valor de energía de *band gap* para distintos semiconductores puede ser alterados.^[39]

Por consiguiente, el uso de nanotubos de halloysita en la síntesis de nanoestructuras de sulfuro de bismuto constituye una alternativa para tener control en las propiedades del material sintetizado. Adicionalmente, no se han encontrado hasta la fecha, de acuerdo a datos de SciFinder, publicaciones acerca del desarrollo de nanocompositos NPs Bi₂S₃-HNTs.

1.8 Estructuras basadas en Cobre

1.8.1 Óxido Cuproso

El óxido de cobre (I) también llamado óxido cuproso (Cu_2O) es un óxido metálico, semiconductor tipo p, que presenta un sin número de aplicaciones y estudios debido a su estructura electrónica. El valor de *band gap* para el óxido cuproso se encuentra en el intervalo 1.9-2.2 eV, lo que lo hace susceptible a aplicaciones fotovoltaicas de bajo costo y fotoelectroquímicas ya que se puede utilizar luz visible de manera eficiente debido a su alto coeficiente de absorción.^[51]

La conductividad en el Cu_2O tipo p está ligada a sitios vacantes de cobre existentes; sin embargo, los sitios vacantes de oxígeno también deben ser tomadas en cuenta para explicar el comportamiento en la conductividad eléctrica del material.^[52]

Entre las ventajas adicionales de este material se tiene su gran abundancia, bajo costo y naturaleza no tóxica. Sin embargo, para sus múltiples aplicaciones es necesario obtener la estabilización de la fase específica de óxido cuproso, de alta pureza y de preferencia con una distribución de tamaño de partícula monodispersa.

Tomando en cuenta las múltiples aplicaciones de este material, se han publicado distintos métodos para la síntesis de nanoestructuras 0D, 1D, 2D de Cu_2O .^[53] Entre algunas rutas de síntesis para la preparación de películas de óxido cuproso se tiene oxidación térmica de una superficie de cobre, evaporación de plasma^[54], epitaxia de haces moleculares.^[55] Para la síntesis de materiales 1D tales como nanotubos y nanocables se ha utilizado reducción en solución^[56], métodos hidrotermales y solvotermales^[57], electrodeposición.^[58] Para la síntesis de materiales 0D, como son las nanopartículas se utilizan algunas variantes en rutas de síntesis química. También cabe mencionar que existen distintas modificaciones de síntesis para lograr tamaño y morfología controlados.

EL Cu_2O microcristalino puede convertirse rápidamente en CuO en aire, a temperatura ambiente; por lo tanto, es muy conveniente la preparación de

nanoestructuras de óxido cuproso que tengan mayor estabilidad que el material microcristalina.^[26]

En este trabajo de investigación se han utilizado nanotubos de halloysita en la síntesis de nanopartículas de óxido cuproso con el objetivo de obtener partículas dispersas y de tamaño homogéneo, para que de esta manera el composito formado posea mayor eficiencia en distintas aplicaciones de fotocatalisis. Considerando datos obtenidos a partir de SciFinder, existe pocas publicaciones (no mayor a 5) que informan la preparación de compositos a base de halloysita con nanopartículas de Cu_2O .^[59,60]

1.8.2 Óxido Cúprico

El óxido de cobre (II) también llamado óxido cúprico es un semiconductor tipo p, presenta un *band gap* indirecto que puede tener valores de 1.2-1.5 eV para el material microcristalino, desplazamientos hacia el azul de 0.5-0.8 eV pueden ser resultado de confinamiento cuántico debido al tamaño de las nanoestructuras.^[26]

El óxido cúprico es un material que constituye un componente principal de varios superconductores de alta temperatura^[61], también es utilizado como un material fotoconductor^[62], entre otras aplicaciones se tiene la fabricación de celdas solares y baterías debido a sus propiedades fotoquímicas y fotoconductoras. También se ha informado su uso en catálisis heterogénea para la conversión completa de hidrocarburos en CO_2 y agua.^[63]

Es de gran importancia considerar que el tamaño y la morfología de las estructuras de óxido cúprico son variables que tienen gran efecto en sus propiedades físicas y químicas y por tanto en las aplicaciones del material.^[64] Debido a esto se propone el uso de estructuras de óxido cúprico con escala nanométrica para obtener propiedades distintas que las del material en su forma volumétrica. Para la síntesis de materiales nanoestructurados de óxido cúprico se han usado gran cantidad rutas,

algunos de ellos son métodos basados en soluciones, rutas en fase vapor, procesos de descomposición térmica, método hidrotermal y procesos de oxidación natural.^[64]

A partir de las rutas de síntesis se obtienen nanoestructuras de CuO con distinta morfología como nanocables, nanobarras, películas, cintas, nanopartículas entre otros.^[65]

En el presente trabajo de investigación se han utilizado nanotubos de halloysita para la síntesis controlada de nanopartículas de óxido cúprico, para que el material pueda exhibir características físicas y químicas que no tienen, en su forma microcristalina, o los átomos por si solos.

Adicionalmente, considerando datos obtenidos a partir de SciFinder, existe pocas publicaciones (no mayor a 5) que informan la preparación de compositos a base de halloysita con nanopartículas de CuO.^[66,67,59,60]

Capítulo 2

Planteamiento del Problema

En este capítulo, se describirán el problema a resolver, la hipótesis de trabajo y los objetivos de la investigación.

2 Planteamiento del Problema

2.1 Planteamiento del problema

En las distintas aplicaciones fotocatalíticas de nanopartículas, se requiere tener control del tamaño y la morfología de las mismas para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico. Adicionalmente para las aplicaciones catalíticas se utilizan varios métodos para evitar la agregación de las nanopartículas y de esta manera tener mayor cantidad de sitios activos en el curso de una reacción. Entre los métodos para disminuir la agregación de nanopartículas se tiene la síntesis de catalizadores depositados tales como los compositos con nanotubos de carbono, compositos con base grafeno, o compositos magnéticos, que se desarrollan para mejorar el desempeño del catalizador optimizando la actividad fotocatalítica o la separación magnética. Por lo tanto, constituye una línea de investigación de gran interés.^[68]

Como se mencionó con anterioridad en la síntesis de nanoestructuras es deseable tener el control de una buena dispersión, el tamaño y la morfología de partículas, ya que estas variables pueden afectar el desempeño del material en distintas aplicaciones. Se propone el uso de nanotubos de halloysita como nanoplantillas o nanoreactores para la síntesis de materiales nanoestructurados con distribuciones de tamaño de partícula estrechas.^[14]

El uso de halloysita como soporte para la síntesis de compositos presenta ciertas ventajas sobre el uso de nanotubos de carbono; como lo es su baja toxicidad ^[13] y el bajo costo que presentan los nanotubos de halloysita ya que es un material natural y abundante, con sitios de extracción en varios países. Adicionalmente, se han informado cambios en la estabilidad de nanopartículas depositadas; por ejemplo, los óxidos de manganeso adheridos en halloysita o montmorillonita, presentan mayor estabilidad química que cuando se usan como soporte nanotubos de carbono, bajo condiciones de oxidación de agua.^[69] Por lo tanto, se establece que aunque los nanotubos de carbono mejoran la transferencia electrónica, exhiben menor estabilidad que las nanoestructuras $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

El aluminosilicato halloysita tiene menor densidad de grupos hidroxilo en la superficie comparada con otros silicatos laminares como caolinita y montmorillonita debido a su morfología tubular. La baja densidad de grupos hidroxilo en la superficie externa provocan una mejor dispersión de óxidos de manganeso^[69] y en general se tiene mejores propiedades para la dispersión de nanopartículas.

Además, en el ámbito de catálisis, los nanocompositos basados en halloysita ofrecen varias ventajas como son el uso de cantidades catalíticas, fácil recuperación y alta velocidad de recambio, condiciones experimentales suaves, alto rendimiento y selectividad; estas ventajas hacen posible la integración de estos sistemas a tecnologías amigables con el medio ambiente.^[70]

En el presente trabajo de investigación se propone el uso nanocompositos hechos a base de halloysita, para tener control en el crecimiento de nanopartículas de materiales semiconductores específicos con posibles aplicaciones en reacciones de fotocatalisis. Con relación a aplicaciones de fotocatalisis, el desarrollo de nanocompositos NPs-HNT logrará proporcionar una mayor cantidad de sitios activos para optimizar este tipo de procesos.

2.2 Hipótesis

La síntesis de nanocompositos, nanopartículas-halloysita (NPs-HNT), servirá para aplicar un método en el que se evite la agregación de nanopartículas inorgánicas depositadas. Considerando la morfología tubular hueca y las distintas características químicas de las paredes, exterior e interior de los nanotubos de halloysita, se puede mantener el control de tamaño y de la morfología de las nanopartículas sintetizadas.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanocompositos hechos a base de halloysita con nanopartículas adheridas de óxido cuproso (Cu_2O), óxido cúprico (CuO), bismuto cerovalente (Bi), carbonato de bismutilo ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) y sulfuro de bismuto (Bi_2S_3).

2.3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar la estructura de los nanotubos de halloysita mediante difracción de rayos X en polvos y técnicas espectroscópicas como absorción electrónica UV-vis, FT-IR, Raman; la morfología mediante microscopía electrónica (SEM y TEM) y utilizar EDS acoplado a microscopía electrónica de barrido para análisis de composición elemental.
- Sintetizar nanopartículas de óxido cuproso (Cu_2O), óxido cúprico (CuO), bismuto cerovalente (Bi), carbonato de bismutito ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) y sulfuro de bismuto (Bi_2S_3)
- Caracterizar mediante difracción de rayos X, técnicas espectroscópicas UV-vis, FTIR, Raman, SEM-EDS y TEM la estructura, morfología, así como la composición de las nanopartículas sintetizadas de óxido cuproso (Cu_2O), óxido cúprico (CuO), bismuto cerovalente (Bi), carbonato de bismutito ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) y sulfuro de bismuto (Bi_2S_3).
- Desarrollar una metodología para la obtención de nanocompositos a base de halloysita con nanopartículas de óxido cuproso (Cu_2O), óxido cúprico (CuO), bismuto cerovalente (Bi), carbonato de bismutito ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) y sulfuro de bismuto (Bi_2S_3).
- Caracterizar estructuralmente los nanocompositos hechos a base de halloysita mediante difracción de rayos X en polvos y técnicas espectroscópicas como absorción electrónica UV-vis, FT-IR, Raman.
- Analizar la morfología de los nanocompositos hechos a base de halloysita mediante microscopía electrónica (SEM-EDS y TEM).

Capítulo 3

Metodología experimental

En este capítulo, se describirá la metodología experimental utilizada para la síntesis de nanopartículas y nanocompositos hechos a base de halloysita.

3 Metodología experimental

3.1 Reactivos y equipos usados para la síntesis de los nanomateriales.

A continuación, se indica la marca y la pureza de cada uno de los reactivos empleados para la realización del presente trabajo:

- Halloysita, $H_4Al_2O_9Si_2 \cdot 2H_2O$ (Sigma-Aldrich, d:2.53)
- Agua desionizada (resistividad de 13 $M\Omega$ -cm)
- Ácido nítrico diluido, HNO_3 (J.T. Baker, 64.7%)
- Argón (Praxair Inc., 99.998%)
- Nitrato de bismuto pentahidratado, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich, > 98%)
- Borohidruro de sodio, $NaBH_4$ (Mallinckrodt, 96%)
- Sulfato de cobre, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (J.T. Baker, 100.4%)
- Citrato de sodio, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ (Sigma-Aldrich, > 99%)
- Carbonato de sodio, Na_2CO_3 (J.T. Baker, 100.2%)
- Glucosa, $C_6H_{12}O_6$ (Sigma-Aldrich, 99.5%)
- Dimetilsulfóxido, DMSO (J.T. Baker, 99.02%)
- L-Ácido ascórbico, $C_6H_8O_6$ (Sigma-Aldrich, 99%)
- Hidróxido de sodio, $NaOH$ (J.T. Baker, 98.15%)
- Etanol, C_2H_5OH (Analytyka, 99.5%)
- Azufre elemental, S (Mallinckrodt, 99.5%)
- Hidróxido de amonio, NH_4OH (J.T. Baker, 28.3% como NH_3)

A continuación, se enlistan el material y equipos utilizados para la síntesis de los materiales.

- Mufla, Barnstead Thermolyne modelo 1300 Furnance
- Crisoles de Al_2O_3
- Agitador magnético
- Centrífuga, Hanil Science Industrial modelo Fleta 5
- Termómetro

- pH metro, Oakton modelo pH2100

3.2 Metodología de síntesis

3.2.1 Síntesis de nanopartículas de bismuto cerovalente Bi (NPs de Bi CV) y del nanocomposito con halloysita

Para la obtención de nanopartículas de bismuto cerovalente se utilizó un método de síntesis coloidal. En un matraz erlenmeyer con 200 ml de agua desionizada se adicionó $1 \cdot 10^{-4}$ mol (48.5 mg) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Para la completa disolución de la sal precursora de bismuto se mantuvo el sistema bajo agitación magnética, cuando la disolución fue completa el pH del medio disminuyó de 6.0 a 3.2. Posteriormente se burbujeó la disolución con argón por 10 minutos. Luego se adicionó $6 \cdot 10^{-4}$ mol (22.7 mg) de NaBH_4 a temperatura ambiente lo que provocó aumento de pH hasta 9, un cambio de coloración (se obtuvo una dispersión negra) debido al proceso de reducción y la formación de nanopartículas de bismuto cerovalente. El sólido negro formado fue separado inmediatamente mediante centrifugación a 2500 rpm por 10 minutos, fue lavado cinco veces con agua y tres con etanol. El proceso de secado se realizó a 50°C .

Para la síntesis del nanocomposito con halloysita se aplicó un método de impregnación. Se adicionó $3.5 \cdot 10^{-4}$ mol (103 mg) $\text{H}_4\text{Al}_2\text{O}_9\text{Si}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (halloysita) y $1 \cdot 10^{-4}$ mol (48.5 mg) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un matraz erlenmeyer con 200ml de agua desionizada. El sistema se mantuvo sellado con parafilm y con agitación magnética, a temperatura ambiente, por 72 horas. Posteriormente se burbujeó la disolución con una corriente muy ligera de argón, por 10 minutos. Luego se adicionó $6 \cdot 10^{-4}$ mol (22.7 mg) de NaBH_4 para realizar la reacción de reducción. El sólido gris formado fue separado inmediatamente, mediante centrifugación, se lavó cinco veces con agua y tres con etanol. El proceso de secado se realizó a 50°C .

3.2.2 Síntesis de nanopartículas de carbonato de bismutito ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) y nanocomposito con halloysita

Se realizó la síntesis de nanopartículas de carbonato de bismutito (NPs $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) utilizando una ruta de síntesis coloidal. En esta ruta sintética se preparan las NPs de Bi CV coloidal a partir de la reacción de nitrato de bismuto y borohidruro de sodio, como se encuentra descrito en el apartado anterior. La suspensión de nanopartículas de bismuto cerovalente tiene un pH final de reacción de 9, estas nanopartículas ostentan gran afinidad por el CO_2 atmosférico, de esta manera todo el bismuto presente en la solución coloidal se transforma paulatinamente en carbonato de bismutito $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. El proceso de carbonatación total de las NPs Bi CV para convertirse en NPs $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, tarda dos días cuando se tiene pH 9 y se obtiene un sólido blanco. El sólido obtenido se separa mediante centrifugación, es lavado cinco veces con agua y tres con etanol. El proceso de secado se realizó a 50°C .

Para la síntesis del nanocomposito con halloysita, NPs $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNTs, se utilizó el mismo procedimiento reseñado en el apartado anterior. Es necesario recalcar que la cantidad adicionada de halloysita en el medio no afecta al pH de la reacción, por tanto, el pH final después de agregar NaBH_4 se mantiene en 9. A pesar de que el pH final de la reacción es el mismo, la adición de halloysita aumenta el tiempo que tarda el proceso de carbonatación total de las NPs de Bi CV en NPs de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, de dos días hasta tres semanas. El sólido blanco obtenido después de tres semanas se separó mediante centrifugación, se lavó cinco veces con agua y tres con etanol. El proceso de secado se realizó a 50°C .

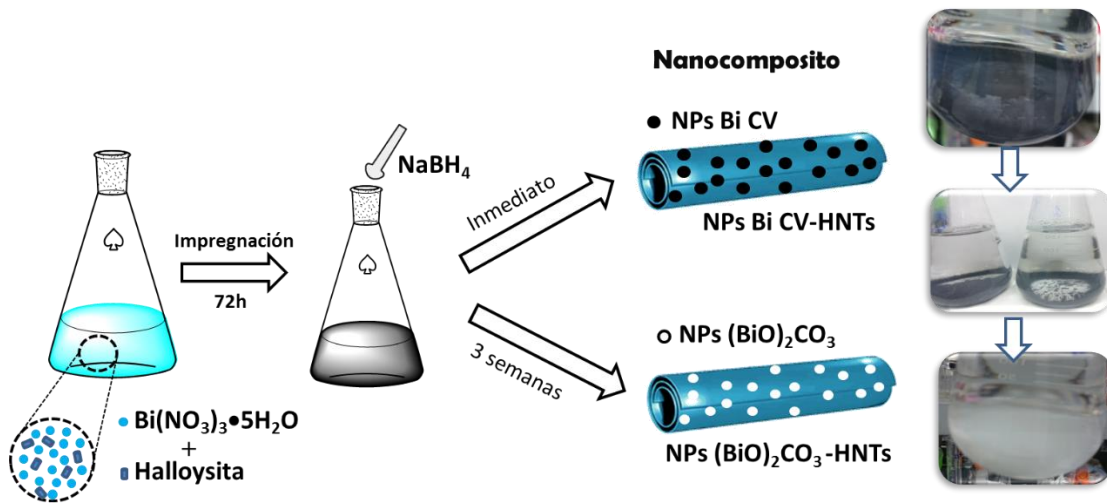


Figura 3.1 Esquema de síntesis de nanocompositos NPs Bi CV-HNTs y NPs $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNTs

3.2.3 Síntesis de nanopartículas de sulfuro de bismuto Bi_2S_3 y nanocomposito con halloysita

Para la síntesis de NPs de Bi_2S_3 se adicionó $1 \cdot 10^{-4}$ mol (49.6 mg) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 40 ml de DMSO, se calentó la dispersión hasta 120°C bajo agitación magnética hasta la completa disolución de la sal precursora de bismuto. Al mismo tiempo se preparó una solución de 4.96 mg de azufre elemental en 10 ml de DMSO a 120°C . Se adicionó la solución de azufre a la solución de nitrato de bismuto, finalmente se agregó NH_4OH bajo agitación constante hasta que la solución adquiere una coloración oscura debido al precipitado formado. La suspensión se mantuvo a 120°C por 15 minutos. El producto negro se separó mediante centrifugación, se lavó tres veces con agua y tres veces con acetona, se secó a 50°C durante una noche.

En la síntesis del nanocomposito NPS Bi_2S_3 -HNT se adicionó $1 \cdot 10^{-4}$ mol (49.6 mg) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 75 mg de $\text{H}_4\text{Al}_2\text{O}_9\text{Si}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (halloysita) en 40 ml de DMSO. El sistema se mantuvo sellado con parafilm y con agitación magnética, a temperatura ambiente, por 72 horas. Transcurrido el tiempo de impregnación, se calentó la dispersión hasta 120°C bajo agitación magnética. En caliente se adicionó una solución de azufre (4.96 mg de azufre elemental en 10 ml de DMSO), finalmente se

agregó NH_4OH bajo agitación constante hasta que la solución adquiere una coloración oscura debido al precipitado formado. La suspensión se mantuvo a 120°C por 15 minutos. El producto negro se separó mediante centrifugación, se lavó tres veces con agua y tres veces con acetona, se secó a 50°C durante una noche.

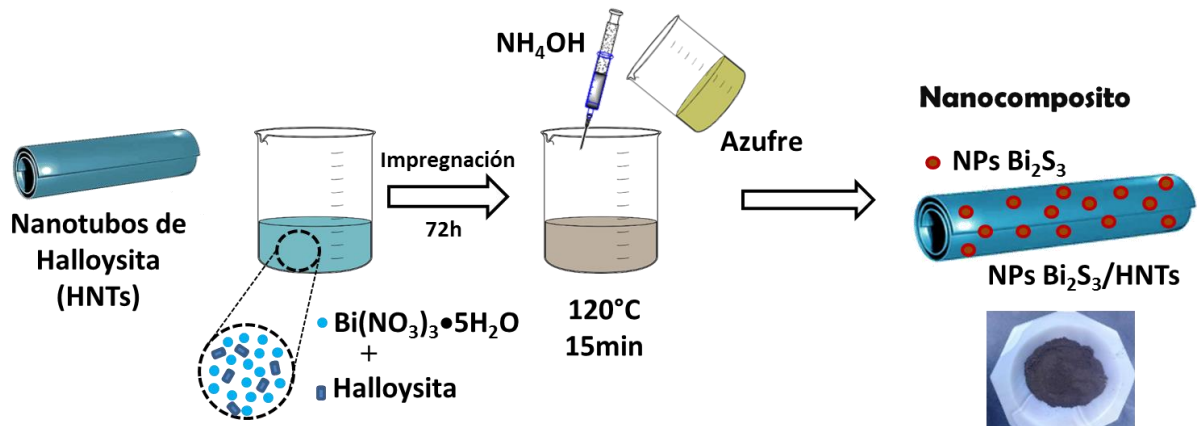


Figura 3.2 Esquema de síntesis de nanocomposito NPs Bi_2S_3 -HNTs

3.2.4 Síntesis de nanopartículas de óxido cuproso (Cu_2O) y nanocomposito con halloysita

Se realizó la síntesis de nano-partículas de óxido cuproso aplicando un método de reducción en solución acuosa, utilizando dos variantes de azúcares reductores.

3.2.4.1 Síntesis de NPs Cu_2O con glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)

En la síntesis se disuelven 626 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de agua desionizada, para asegurar la completa disolución se utiliza ultrasonido. Luego se agregan 1.47 g de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a la solución y se forma el complejo Cu-citrato que tiene coloración azul más intensa que la solución anterior. Con el objetivo de mantener pH del sistema se adicionan 0.8 g de Na_2CO_3 para evitar la precipitación de Cu^{2+} . Inmediatamente agregamos 0.45 g de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, el Cu^{2+} sufre un proceso de reducción para formar Cu^+ . En el medio de reacción se agregan 75 ml DMSO y se calienta a 60°C para precipitar las NPs de Cu_2O , que se observan como pequeñas partículas

color anaranjado. Se separan las nano-partículas mediante centrifugación y el producto requiere lavados sucesivos, tres con agua desionizada y tres con etanol. Las nanopartículas obtenidas se secan a 50°C. Para la síntesis del nanocomposito se adicionó $2 \cdot 10^{-3}$ mol (0.5 g) de $H_4Al_2O_9Si_2 \cdot 2H_2O$ (halloysita) y 626 mg de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en un erlenmeyer con 25 ml de agua desionizada que se mantiene con agitación magnética y sellado por 72 horas. Después de transcurrido el tiempo de impregnación se procedió a realizar la síntesis de la misma manera que para las NPs Cu_2O .

3.2.4.2 Síntesis de NPs Cu_2O con ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$)

Se disuelve de $1 \cdot 10^{-3}$ mol (0.25 g) de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en 10 ml de agua desionizada, para la completa disolución se utiliza ultrasonido (potencia 100 Watts, pulso 10 s/5 s) por una hora. Luego se agregaron gota a gota y con agitación constante, 4 ml de NaOH 0.5 M. Posteriormente se adicionaron 5.2 ml de solución de ácido ascórbico 0.1 M, en un lapso de 30 minutos, la suspensión en inicio es verde y va cambiando de color hasta una tonalidad amarilla. Se separan las nano-partículas mediante centrifugación y el producto requiere lavados sucesivos, tres con agua desionizada y tres con etanol. Las nanopartículas obtenidas se secan a 50°C. Para la síntesis del nanocomposito se adicionó 0.003 mol (1 g) de $H_4Al_2O_9Si_2 \cdot 2H_2O$ (halloysita) y $1 \cdot 10^{-3}$ mol (0.25 g) de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en un erlenmeyer con 30 ml de agua desionizada que se mantiene con agitación magnética y sellado por 72 horas. Después de transcurrido el tiempo de impregnación se procedió a realizar el procedimiento de la misma manera que para las NPs Cu_2O .

3.2.5 Síntesis de nanopartículas de óxido cúprico (CuO) y nanocomposito con halloysita

Para la obtención de nanopartículas de óxido cúprico (NPs CuO) se utilizaron las nanopartículas de óxido cuproso previamente sintetizadas con ácido ascórbico. Se

colocaron 0.5 g de NPs Cu₂O en un crisol de alúmina y se procedió a calentar a 375°C, por tres horas en la mufla. Después del calentamiento el polvo que tenía coloración naranja se torna gris; y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente.

La síntesis del nanocomposito se realizó de manera análoga a la obtención de NPs de CuO, se colocaron 1.0 g de nanocomposito NPs Cu₂O-HNTs en un crisol de alúmina, y se procedió a calentar a 375°C por tres horas en la mufla. Al finalizar el período de calentamiento, se obtuvo un polvo gris.

3.3 Equipos utilizados para la caracterización de los nanomateriales sintetizados.

Los espectros de absorción electrónica, se obtuvieron utilizando la técnica de reflectancia difusa, en la región ultravioleta-visible. Se utilizó un espectrofotómetro UV-visible (Ocean Optics CHEM-2000) equipado con una fibra óptica de doble trayectoria, acoplada a una PC. El software que se usó para el registro de los espectros es el OOIBase32, version 1.0.0.8, de Ocean Optics Inc. (1999).

Los espectros de infrarrojo ATR-FTIR se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet iS5 (Thermo Scientific) provisto con un accesorio iD5 ATR.

Los difractogramas de rayos X en polvos fueron tomados en un equipo D2 Phaser Bruker, equipado con un detector de ojo de lince, irradiando con la K α del cobre $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. El equipo contiene un filtro de níquel para eliminar la radiación K α 2.

Los espectros de dispersión Raman fueron obtenidos usando el equipo Horiba LabRam HRun con láser de He-Ne (632.8 nm), de resoluciones máximas, la espacial de 6 μm y la espectral 0.5 cm^{-1} , un detector CCD enfriado termoeléctricamente, un microscopio óptico lente 50x y una videocámara para enfoque. La calibración espectral se realizó utilizando la línea de 520.5 cm^{-1} con una wafer de silicio. Adicionalmente se obtuvieron espectros utilizando un equipo Thermo Scientific DXR Raman microscope con el lente de 50x.

Las imágenes de las nanopartículas obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) fueron tomadas en un microscopio modelo JEOL 2010, utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV. Algunas imágenes fueron tomadas en un microscopio modelo JEOL 2010F, a un voltaje de aceleración de 200kV. Todas las imágenes fueron procesadas con el software Digital Micrograph desarrollado por la compañía Gatan, Inc.

Las imágenes de las nanopartículas por microscopía de barrido electrónico (SEM) se tomaron en un microscopio marca JEOL 5900LV SEM, usando un voltaje de 20 kV, con un detector de electrones secundarios y electrones retrodispersados.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se describen los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales sintetizados.

4 Resultados y Discusión

4.1 Caracterización del aluminosilicato halloysita

La halloysita es un filosilicato, polimorfo de la caolinita que se encuentra compuesta por láminas de Al-OH y Si-O. Su caracterización se llevó a cabo utilizando técnicas espectroscópicas y microscopia electrónica

En el espectro de infrarrojo medio de la Figura 4.1 se puede identificar la presencia de dos bandas 3692 cm^{-1} y 3621 cm^{-1} que corresponden a la vibración O-H (Al₂OH cada OH está unido a dos átomos de Al) de los grupos hidroxilo de la superficie interna y de los grupos hidroxilo internos respectivamente.^[71] La pequeña banda que aparece en 3545 cm^{-1} se asocia a los modos de vibración de tensión OH de moléculas de agua que pueden estar adsorbidas a la superficie.^[72]

La banda que aparece en 1650 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de flexión de moléculas de agua en el espacio entre láminas. El pequeño hombro que aparece en 1117 cm^{-1} es asociado a la fracción de SiO₂ que está presente de manera normal en el mineral.^[73] La banda en 1000 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión simétrica Si-O-Si. La banda alrededor de 906 cm^{-1} corresponde a la deformación Al-O-H de los grupos hidroxilo internos de la halloysita.^[74] La banda 744 cm^{-1} se asigna al modo de vibración de traslación de Al-OH. Las bandas en 793 cm^{-1} y 670 cm^{-1} son asociadas a la vibración de tensión Si-O. Finalmente, la banda aparece cortada en 550 cm^{-1} corresponde a la deformación del enlace Al-O-Si.^[74]

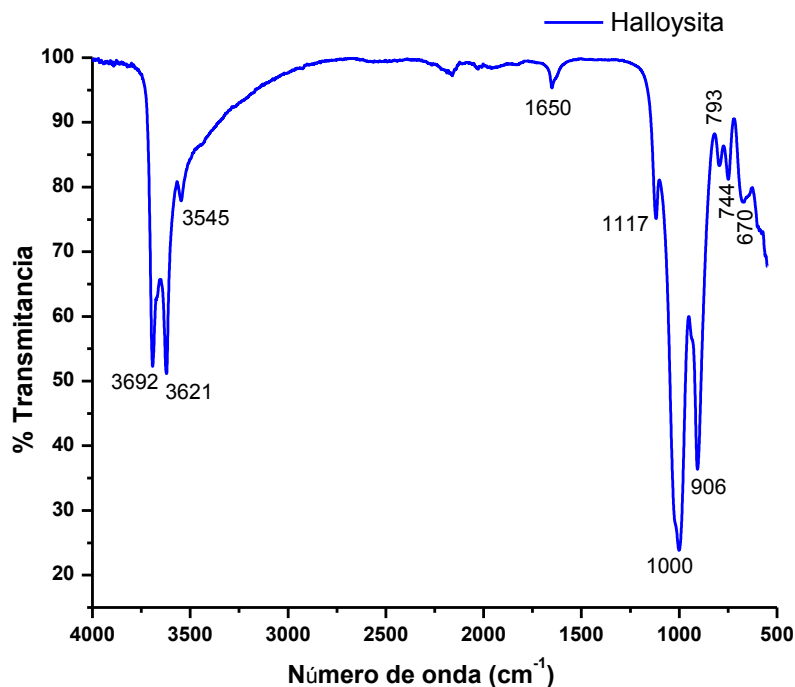


Figura 4.1 Espectro infrarrojo de halloysita aldrich

La figura 4.2 muestra el patrón XRD de halloysita comercial (Sigma Aldrich). Las reflexiones de la estructura cristalina halloysita se caracterizan por líneas relativamente anchas con una pequeña relación de señal a ruido. Además de los picos identificados a partir de halloysita, hay reflexiones de las impurezas de feldespato y cuarzo (SiO_2) a 15.9° y 26.9° respectivamente. Los picos de difracción más importantes pueden ser indexados a la estructura hexagonal del $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, la mayoría de picos de difracción coinciden muy bien con los valores estándar de la Halloysita- 7\AA (Los parámetros de red $a = 5.133$, $c = 7.160$; PDF No. 29-1487). Un pico ancho a 12.1° correspondiente a 7.3\AA es asignado a las reflexiones basales de primer orden (001). El pico de mayor intensidad (100) correspondiente a 4.4\AA es indicativo de la estructura tubular de la halloysita. El pico a 24.6° correspondiente a 3.6\AA es indicativo de la reflexión basal de segundo orden (002).

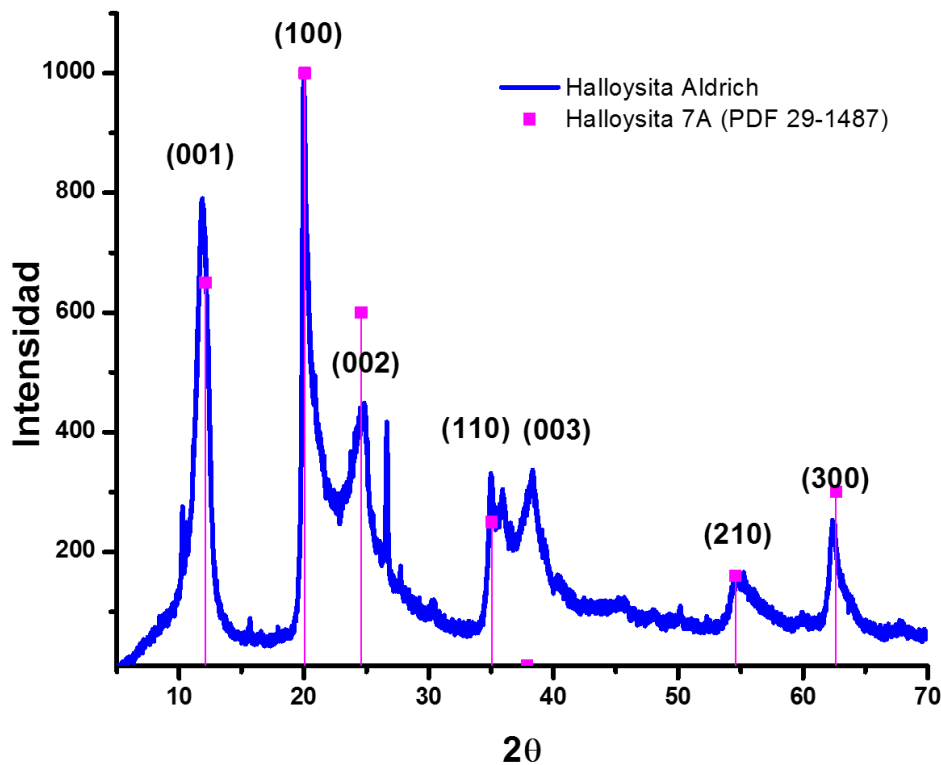


Figura 4.2 Patrón de difracción de rayos X de halloysita

La intercapa de agua en la halloysita (10\AA) presenta una diferencia de al menos 3\AA en el valor de la señal d_{001} con respecto a halloysita (7\AA), esta diferencia representa el grosor de la monocapa de moléculas de agua.

Se realizó un seguimiento por difracción de rayos X para el proceso de calentamiento de halloysita figura 4.3. Es posible distinguir dos etapas de acuerdo a la temperatura a la cual se somete la muestra. La etapa de deshidratación de halloysita (10\AA) ocurre en un intervalo de temperatura de 50°C a 150°C . La remoción completa de las moléculas de agua requiere temperaturas cercanas a 450°C .^[75] La etapa de deshidratación es un cambio irreversible que no provoca cambios en la morfología del nanotubo aunque existe un incremento de aproximadamente 10% en el diámetro del nanotubo. La etapa de deshidroxilación empieza a una temperatura aproximada de 450°C , cuando el proceso de deshidratación termina.

Resultados y Discusión

A medida que la temperatura incrementa hasta 430°C se observa que la intensidad de las señales es distinta y también la señal del plano (001) es más angosta, con respecto al patrón de difracción de la muestra a temperatura ambiente. Se considera que estos cambios se deben al incremento del grado de cristalinidad ocasionado por la pérdida de moléculas de agua de la intercapa; lo que a su vez proporciona las condiciones necesarias para disminuir el desajuste que existente entre la lámina tetraédrica y la octaédrica. Adicionalmente se observa que el pico en 26.9° correspondiente a la fase de cristobalita (SiO_2) aumenta su intensidad lo que se puede atribuir a la segregación a partir de halloysita.

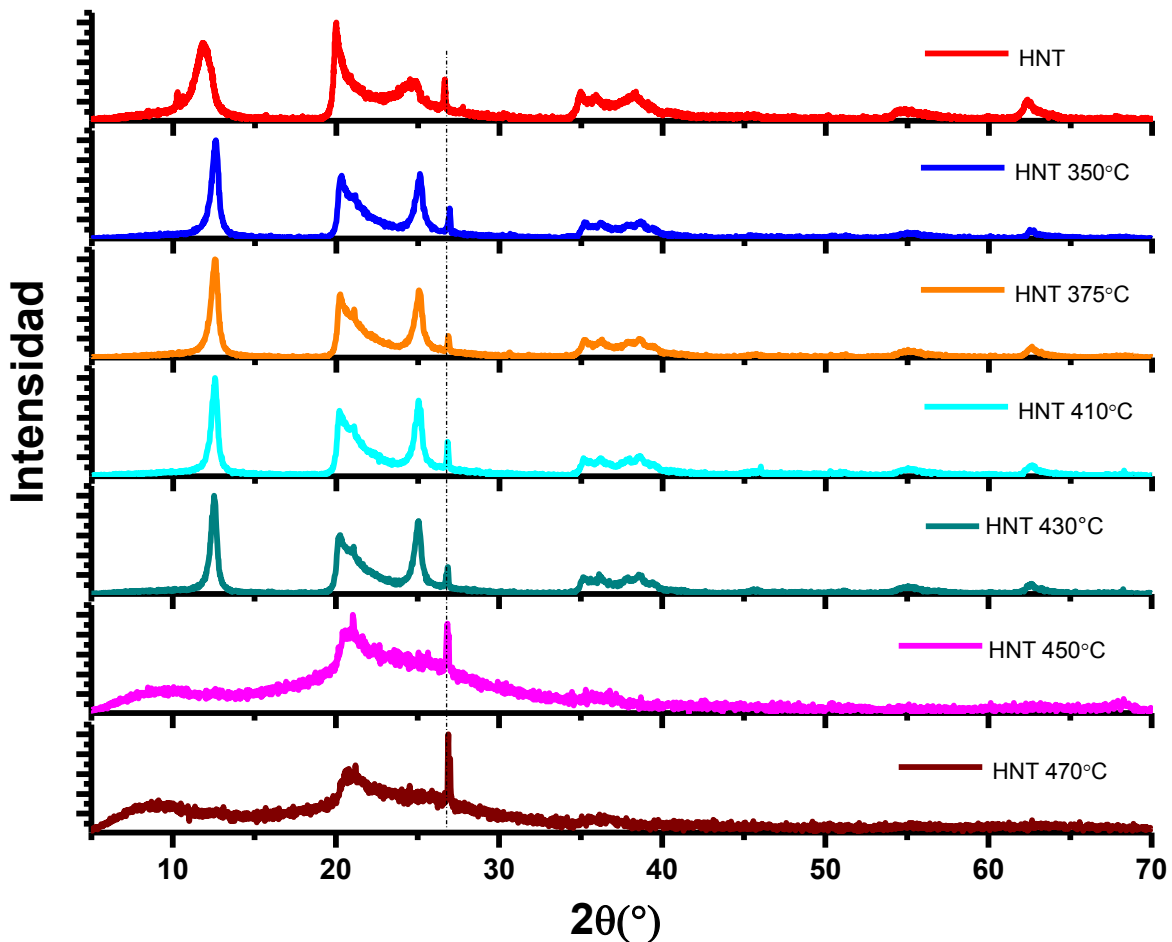


Figura 4.3 Seguimiento del proceso de calentamiento de halloysita mediante difracción de rayos X.

En la formación de los nanotubos de halloysita, el proceso de enrollamiento de la lámina octaédrica ocasiona distorsión de las posiciones y por lo tanto puede existir solapamiento de las bandas de Raman. La diferencia en las posiciones de las bandas puede ser causada por la diferencias en la estructura cristalina o en el enrollamiento de las capas.^[76] Adicionalmente, la presencia de moléculas de agua en la intercapa ocasiona un corrimiento de 5 cm^{-1} o 10 cm^{-1} en las posiciones de las bandas de los grupos hidroxilo de acuerdo al grado de hidratación de la arcilla.

En la figura 4.4 se muestra el espectro Raman de halloysita, la región estudiada menor a 1200 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de la unidad de repetición en la estructura de halloysita también llamados modos de vibración de la red. La banda ubicada en 132 cm^{-1} se atribuye al modo de flexión simétrico de la unidad de Si_2O_5 que conforma una lámina de halloysita. La banda que aparece en 209 cm^{-1} se asocia a modos de flexión simétricos O-H-O en el aluminosilicato. La señal que aparece en 278 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión asimétrica del grupo triangular O-H-O y la banda en 332 cm^{-1} corresponde a H enlazado a H_2O .^[76]

La banda ubicada en 432 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión Al-O. Las bandas que aparecen en 474 cm^{-1} y 514 cm^{-1} corresponde a los modos de vibración de flexión Si-O.^[72] Las bandas que aparecen en 707 cm^{-1} , 753 cm^{-1} y 798 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de traslación Al-OH.^[76] La banda en 835 cm^{-1} se debe a la deformación Si-O-Al.^[77] La banda ubicada en 914 cm^{-1} se asocia a los grupos hidroxilo internos.^[76] Por último la banda que aparece en 1022 cm^{-1} se debe a vibración de tensión Si-O.^[77]

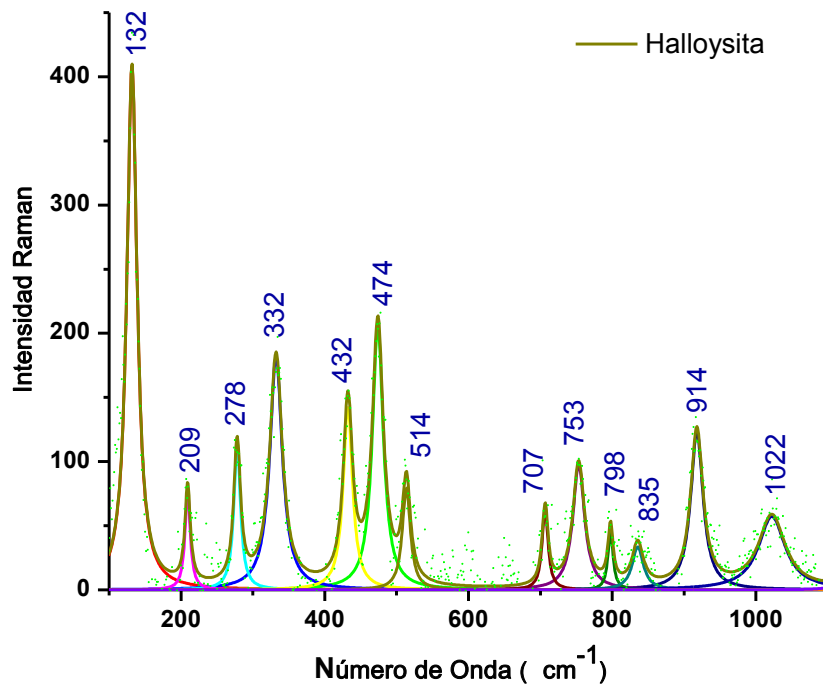


Figura 4.4 Espectro Raman de nanotubos de halloysita (HNT)

A continuación, se muestran distintas imágenes (figura 4.5) obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido para estudiar la morfología de halloysita. Las imágenes fueron obtenidas por la emisión de electrones secundarios debido a interacciones inelásticas, fue posible apreciar que la estructura superficial a distintas ampliificaciones tiene una apariencia de cúmulos formados por fibras o tubos enlazados entre sí. No fue posible distinguir nanotubos debido a la ampliificación utilizada y la pobre dispersión del material en el momento de la medición.

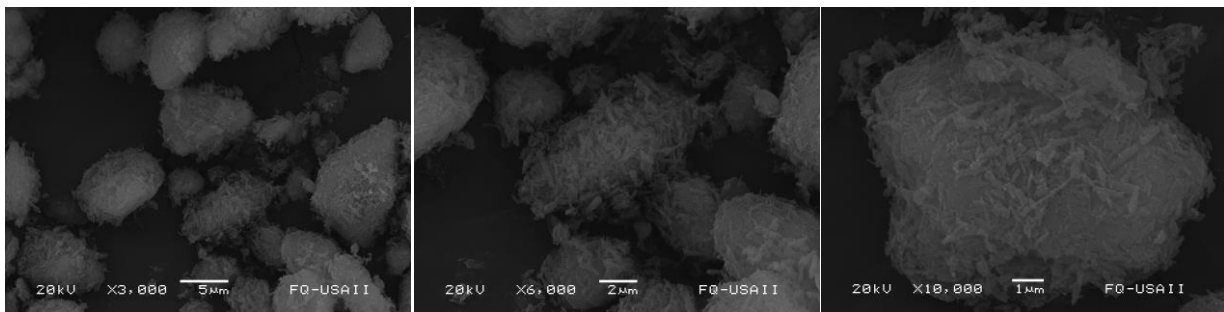


Figura 4.5 Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de halloysita a distintas ampliificaciones

Resultados y Discusión

Adicionalmente a las imágenes obtenidas por SEM, se utilizó la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) para conocer los elementos presentes en la muestra. En la figura 4.6, se confirma que la muestra de halloysita está constituida principalmente por Al, Si y O. De acuerdo al espectro de EDS no se encontró picos de emisión de rayos x que indiquen la presencia de otros elementos. También fue posible observar de manera cualitativa por medio de los mapeos que la disposición de los elementos Al y Si es la misma, sin distinguirse zonas de mayor acumulación de uno u otro elemento.

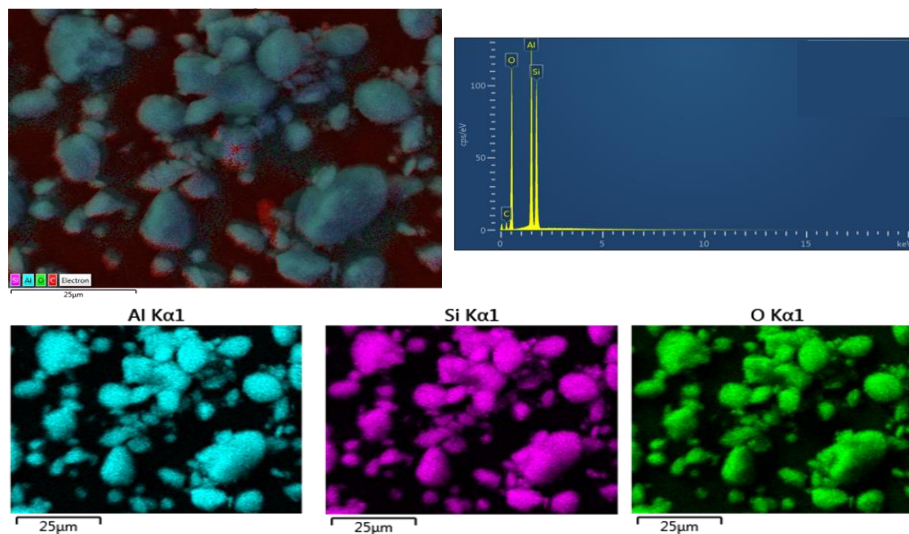


Figura 4.6 Análisis EDS para composición elemental de Halloysita

Se realizó un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión conocido como TEM por sus siglas en inglés y HR-TEM (alta resolución), para conocer con mayor detalle la morfología de los nanotubos. En la figura 4.7 (a) y (b) se observó claramente la morfología tubular de halloysita, el ancho medido de los nanotubos oscila de 45 a 70nm lo cuál es similar a lo reportado, la longitud del nanotubo es variable en la muestra. Además, en la figura 4.7 (c) y (d) fue posible asociar el plano (001) del patrón de difracción uno de los más intensos para halloysita utilizando el cálculo de las distancias interplanares a partir de la imagen mediante transformada de Fourier.

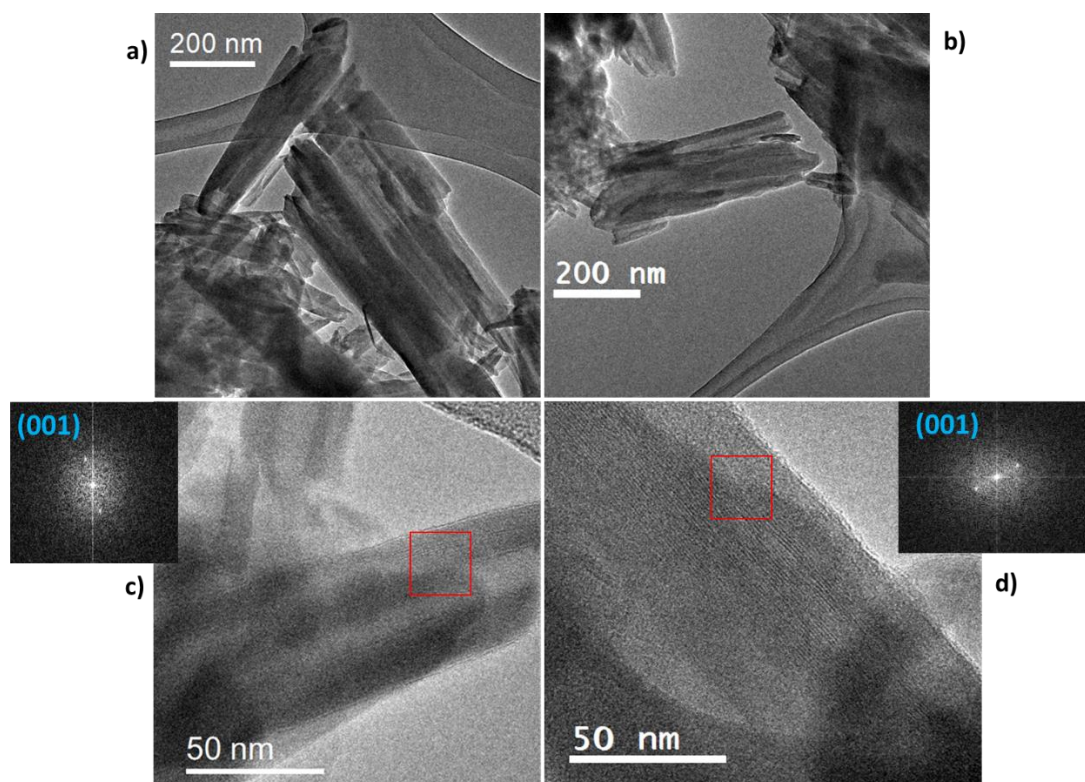


Figura 4.7 Imágenes obtenidas mediante TEM y HR-TEM para nanotubos de halloysita.

4.2 Caracterización de nanocomposito NPs Bi CV-HNT

La preparación de nanopartículas de bismuto cerivalente en medio acuoso no es ampliamente reportada debido a que las sales de bismuto son poco solubles en agua y las nanopartículas de Bi CV se hidrolizan y oxidan fácilmente en medio acuoso.^[29] Adicionalmente la presencia de gases como CO₂ disueltos en agua facilitan la formación de carbonato de bismuto a partir de las nanopartículas de Bi CV. La presencia de halloysita durante la reducción de las sales de bismuto permite mantener las nanopartículas de Bi CV en agua extendiendo el tiempo que tarda el proceso de carbonatación.

La síntesis se realizó utilizando dos variantes para el tiempo de impregnación de halloysita con la sal precursora de bismuto Bi(NO₃)₃·5H₂O; cuando el tiempo de impregnación es 12 horas la transformación de NPs Bi CV en (BiO)₂CO₃ tarda 11 días a pH 9, cuando el tiempo de impregnación es de 72 horas el proceso de formación

Resultados y Discusión

de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ tarda 21 días manteniendo pH 9. El proceso de formación de carbonato de bismutito a partir de nanopartículas de Bi CV en ausencia de halloysita se tardó 2 días en completarse a pH 9. En la figura 4.8 se muestra el seguimiento realizado mediante difracción de rayos X para la formación de carbonato de bismutito a partir de NPs de Bi CV en presencia de halloysita. En los patrones de difracción es posible asociar las reflexiones correspondientes a nanotubos de halloysita donde las señales con mayor intensidad son (001) y (100), adicionalmente se puede identificar que con el paso del tiempo las señales asociadas a bismuto romboédrico desaparecen en su totalidad y se tiene al completarse el proceso de carbonatación, carbonato de bismutito.

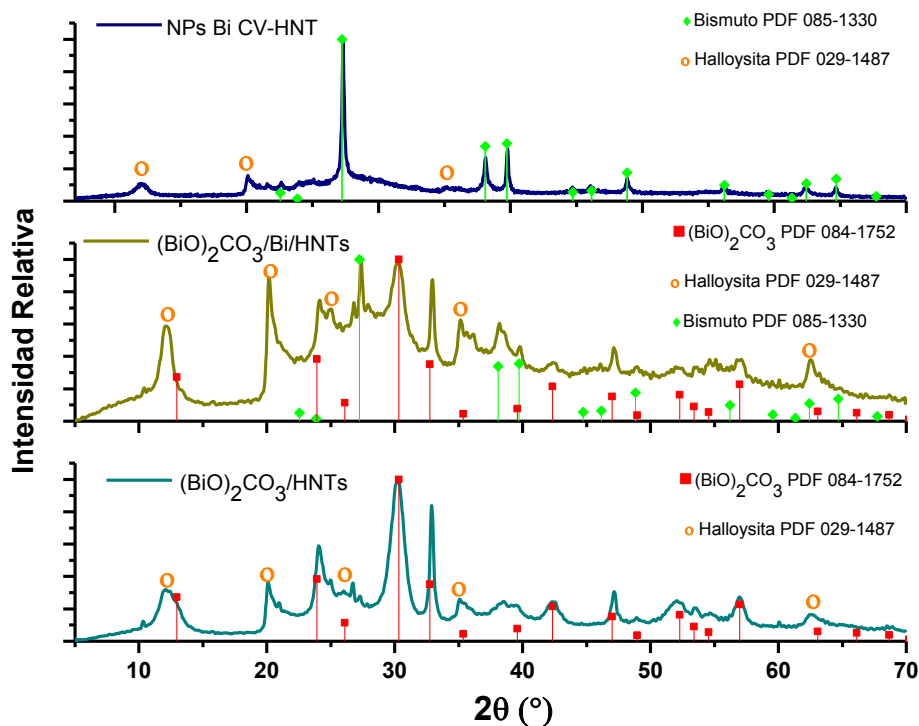


Figura 4.8 Seguimiento mediante difracción de rayos X del proceso de transformación de NPs Bi CV a $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ en presencia de halloysita.

Considerando los resultados obtenidos se estableció que la presencia de halloysita contribuye a estabilizar las nanopartículas de Bi CV en medio acuoso. Los mecanismos de estabilización pueden originarse debido a fuerzas de atracción

electrostática entre las nanopartículas de Bi CV que son altamente polarizables y la carga superficial negativa de halloysita en casi todo el intervalo de pH. Adicionalmente la densidad de grupos hidroxilo y las características ácidas de los átomos de hidrógeno presentes en los nanotubos de halloysita pueden contribuir a la formación de enlaces de hidrógeno en la superficie de las nanopartículas de Bi CV aumentando su estabilidad.

En la figura 4.9 se puede observar el patrón de difracción de polvos para el nanocomposito Bi CV-HNT, las reflexiones más intensas corresponden a la fase de bismuto debido a su factor de estructura que es dependiente entre otras cosas al número atómico del elemento. Se asocian las reflexiones de bismuto a la PDF No 085-1330 donde su estructura corresponde al sistema cristalino trigonal con un grupo espacial R-3m, los parámetros de celda son $a=4.535 \text{ \AA}$ $c=11.814 \text{ \AA}$. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X se establece que no existe fases de carbonato de bismuto, carbonato de bismutilo u óxido de bismuto evidenciando el mecanismo de estabilización de las nanopartículas de Bi mediante nanotubos de halloysita.

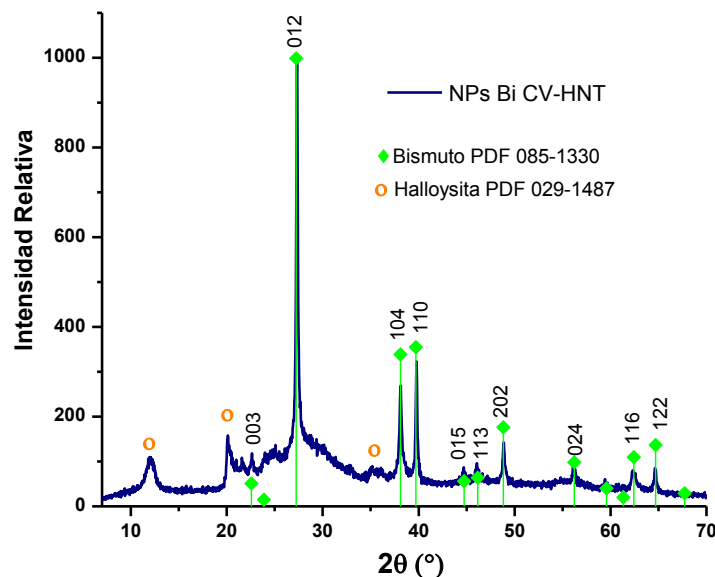


Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos X del compuesto NPs Bi CV-HNT

Resultados y Discusión

En la figura 4.10 se muestra el patrón de difracción de nanopartículas de Bi obtenidas utilizando la misma ruta de síntesis. Como se evidencia con los picos adicionales obtenidos en el patrón de difracción correspondientes a la fase de carbonato de bismuto; no fue posible obtener NPs de Bi CV sin el uso de algún agente de estabilización mediante este procedimiento. Se reporta en otros trabajos el uso de nanotubos de carbono o de iones (citratos, acetatos) para la estabilización de las nanopartículas en medio acuoso⁷⁸.

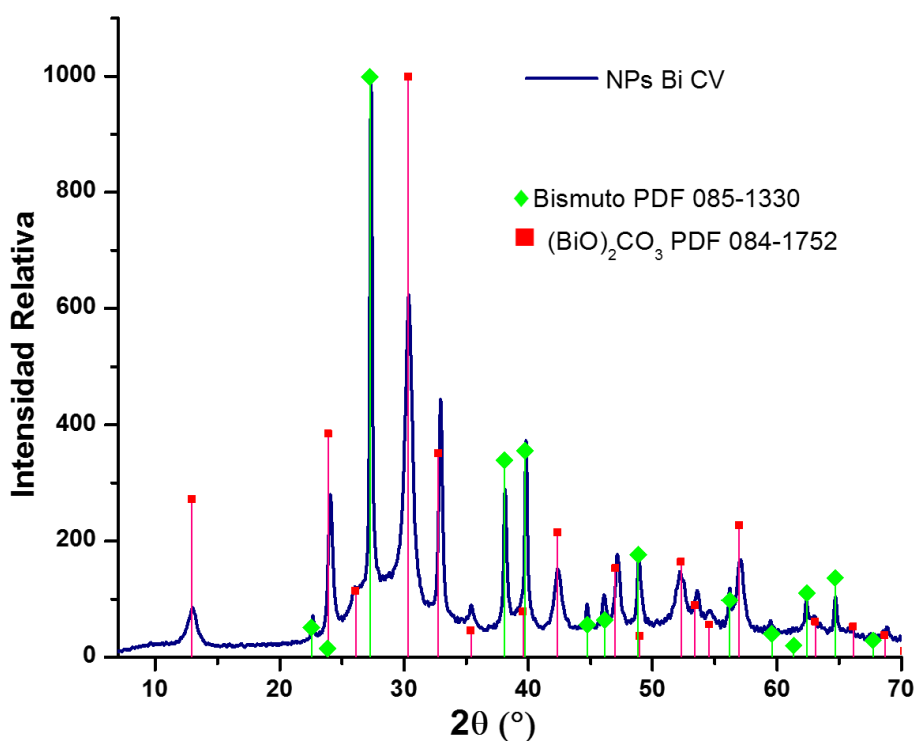


Figura 4.10 Patrón de difracción de rayos X para NPs Bi CV utilizando síntesis acuosa sin agente estabilizante.

Para complementar la caracterización del nanocomposito aislado se utilizaron diversas técnicas de microscopía. En la figura 4.11 se muestra una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de electrones retrodispersados en la cual no es posible identificar mayores rasgos acerca de la morfología del nanocomposito; sin embargo, es posible diferenciar cierto contraste en la imagen ocasionado por la diferencia del número atómico de los elementos

presentes en la muestra. Utilizando análisis de energía dispersiva asociado a microscopio fue posible confirmar la presencia de los elementos Al, O, Si que forman parte de la estructura de los nanotubos de halloysita y la dispersión adecuada de Bi.

En anexos se puede observar imágenes SEM utilizando como detector electrones secundarios, la morfología de los nanotubos se evidencia como pequeñas fibras formando un enjambre. Cuando la amplificación es menor, la muestra presenta apariencia de granos con cierta porosidad.

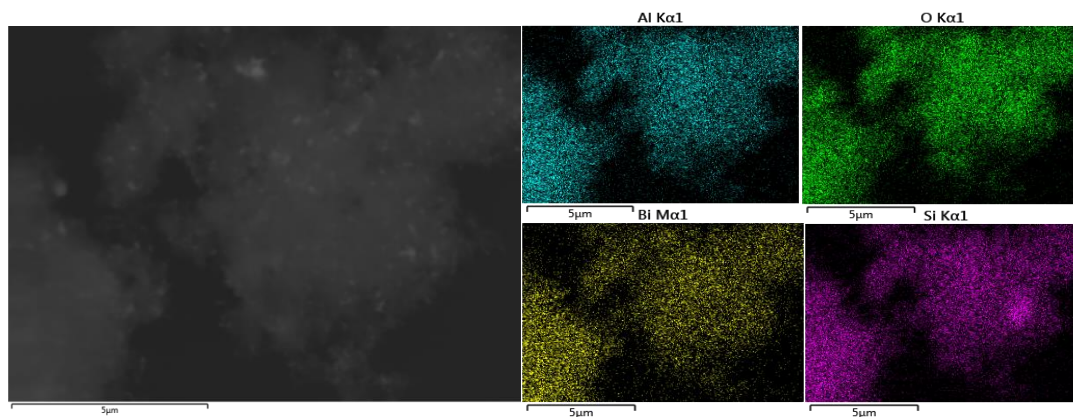


Figura 4.11 Imágenes obtenidas por SEM y análisis EDS para compuesto NPs Bi CV-HNT

Se obtuvieron imágenes mediante microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM) que se muestran en la figura 4.12. En las imágenes (a) y (b) se aprecia la presencia de pequeñas “manchas” a lo largo del nanotubo de halloysita, estas partículas tienen apariencia esférica. Utilizando algunas imágenes adecuadas fue posible realizar una distribución del tamaño de partículas (presentado en la imagen d), basándose en la medición del diámetro de 111 partículas con lo cual se reportó una media de tamaño de 5.2 ± 0.9 nm. Adicionalmente se realizó tratamiento a las imágenes aplicando transformada de Fourier para determinar el valor de distancias interplanares en las nanopartículas. Se puede observar que en la imagen (c) la distancia interplanar corresponde al plano de difracción (012) del patrón de difracción de bismuto.

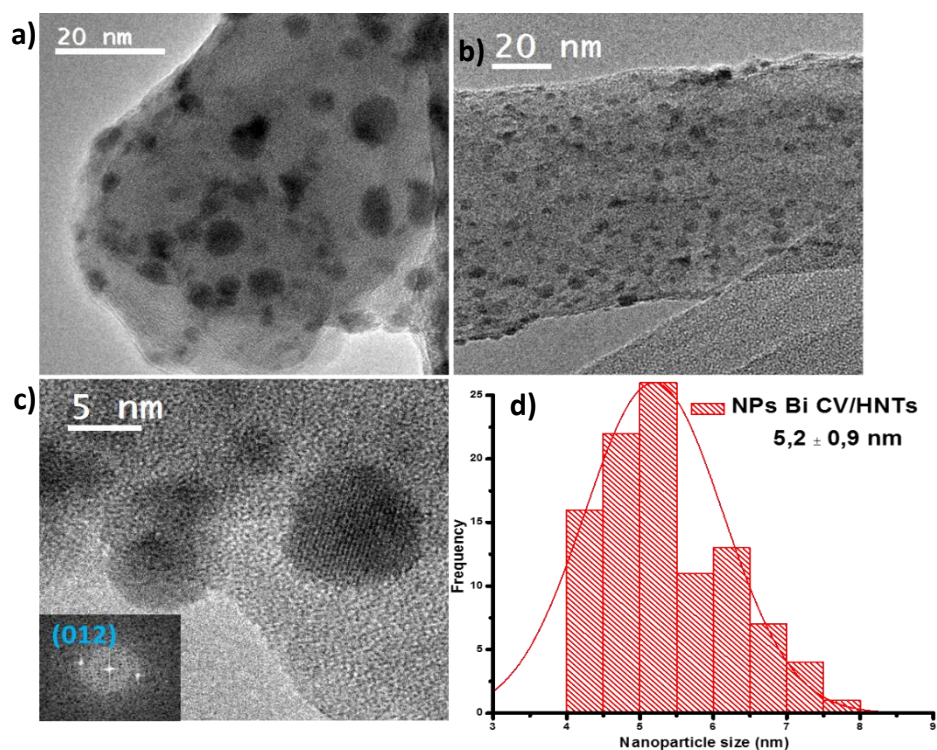


Figura 4.12 (a) (b) y (c) imágenes HR-TEM de compuesto NPs Bi CV-HNT (d) Distribución de tamaño para nanopartículas de Bi CV en compuesto con nanotubos de halloysita.

4.3 Caracterización del compuesto NPs $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT

La síntesis del compuesto NPs $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT se realizó a partir del proceso de carbonatación completa del compuesto NPs Bi CV-HNT, proceso que está descrito en el apartado anterior. A continuación, se detalla solamente la caracterización realizada para el nanocompuesto sintetizado con un tiempo de impregnación de 72 horas, mientras que los resultados obtenidos para el tiempo de impregnación de 12 horas se muestran en anexos.

El carbonato de bismutilo $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ tiene una estructura cristalina ortorrómbica con un grupo espacial $\text{Pna}21(33)$. Sus parámetros de celda son $a=5.468 \text{ \AA}$ $b=27.32 \text{ \AA}$ $c=5.468 \text{ \AA}$.^[79] En la estructura cristalina del carbonato de bismutilo se tiene láminas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y de $(\text{CO}_3)^-$ que crecen intercaladas entre sí; el plano del grupo $(\text{CO}_3)^-$ se encuentra dispuesto de manera ortogonal al plano del grupo $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$.^[80] La

Resultados y Discusión

técnica de difracción de rayos X se utilizó para la determinación de la estructura y fases presentes en las nanoestructuras de carbonato de bismutito sintetizadas.

En la figura 4.13 se muestra el patrón de difracción de las nanoestructuras de carbonato de bismutito, se puede observar que los picos de difracción se ajustan a lo reportado en la PDF 084-1752. Sin embargo, las intensidades de las reflexiones no se ajustan al estándar, esta variación puede estar relacionada al contenido de agua en la muestra y el proceso de montaje para la medición (orientación preferencial). Cabe mencionar que las reflexiones correspondientes a los planos (040), (080) y (0120) son más anchas que los otros picos del patrón lo que indica un tamaño de cristalita pequeño. Los planos mencionados son paralelos a los planos que contienen los aniones $(\text{CO}_3)^-$ y el tamaño de cristalita pequeño puede estar asociado a un crecimiento en forma de nanoplatos para las nanoestructuras de carbonato de bismutito

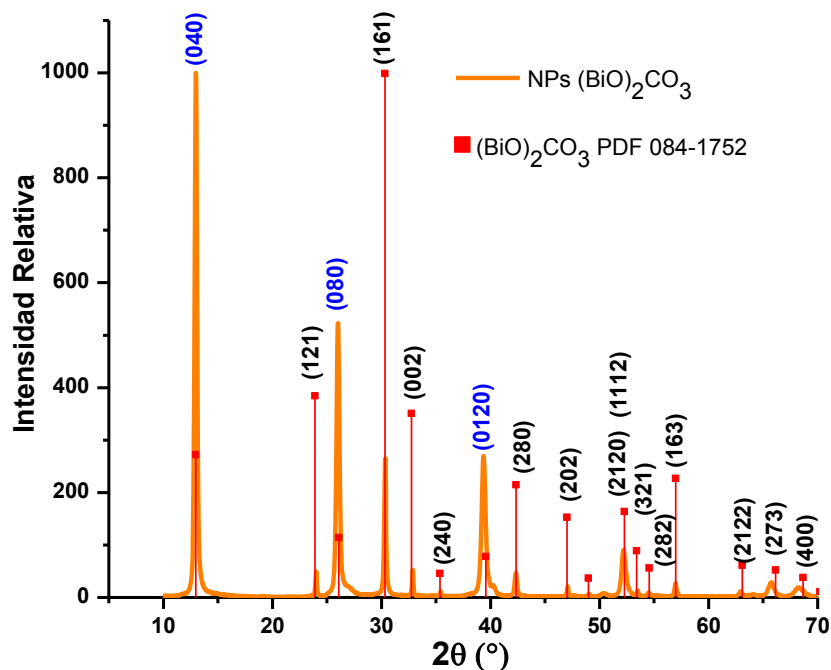


Figura 4.13 Patrón de difracción de rayos X de carbonato de bismutito

Resultados y Discusión

En la figura 4.14 se muestra en patrón de difracción del nanocomposito $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT, se utilizó la PDF 084-1752 de carbonato de bismutito y la PDF 029-1487 de halloysita para realizar la comparación. Las reflexiones observadas en el patrón de difracción se asocian tanto a la fase de halloysita como la fase de carbonato de bismutito y no aparecen señales adicionales. Es posible apreciar que las intensidades de las reflexiones correspondientes a carbonato de bismutito presenta cierta variación con respecto al estándar; sin embargo, se encuentran solapadas con las señales correspondientes a halloysita. Es de interés el aumento en el ancho de pico asociado al plano (161) que evidencia un tamaño de cristalita pequeño. Las variaciones en la intensidad de las reflexiones y los anchos de pico evidencian un cambio en el tamaño de las nanoestructuras de carbonato de bismutito originado por los nanotubos de halloysita. Adicionalmente las diferencias entre los anchos de pico para las reflexiones de carbonato de bismutito constituyen un primer indicio de la morfología de las nanoestructuras sintetizadas.

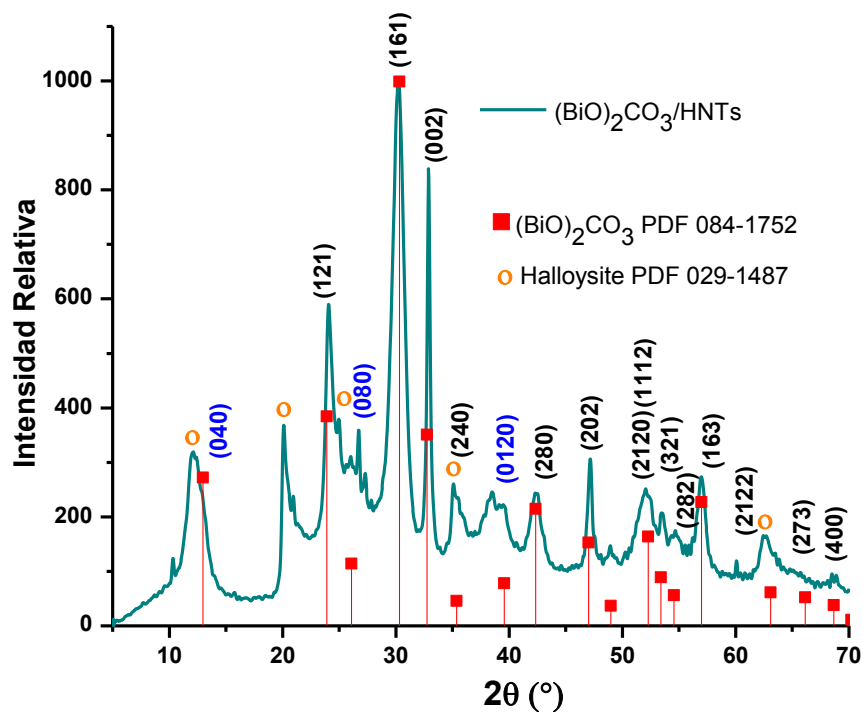


Figura 4.14 Patrón de difracción de rayos X de composito $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT

Se utilizó espectroscopia vibracional (IR y Raman) para evidenciar algún cambio en los modos vibracionales de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ que a su vez puede ser interpretado como cierta interacción química entre nanotubos de halloysita y $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ en el composito.

El anión $[\text{CO}_3]^{2-}$ que se encuentra entre las láminas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ tiene simetría grupo puntual D_{3h} y presenta cuatro vibraciones internas: vibración de elongación simétrica (ν_1), vibración de elongación asimétrica (ν_3), vibración de flexión fuera del plano (ν_2) y deformación en el plano (ν_4). De estas vibraciones el modo ν_2 es activo solo en IR, los modos ν_3 y ν_4 son activos tanto en Raman como IR, y el modo ν_1 es activo solo en Raman.^[81]

En la figura 4.15 se muestra el espectro de infrarrojo para $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ y $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT. En el espectro IR de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ se puede observar las bandas características del anión carbonato, ν_1 (1064 cm^{-1}), ν_2 (846 cm^{-1}), ν_4 (707 cm^{-1}), $\nu_1 + \nu_4$ (1728 cm^{-1}), ν_3 (1379 cm^{-1}), aunque ciertas bandas de menor intensidad reportadas en la literatura no fueron identificadas en este espectro.^[80] En el espectro IR del nanocomposito las bandas correspondientes a carbonato de bismutilo se encuentran muy disminuidas debido a las señales de halloysita la cual no presenta variación significativa en la posición de las señales de sus modos vibracionales; sin embargo, es posible distinguir dos bandas que corresponden al modo ν_3 (1393 cm^{-1} y 1471 cm^{-1}) de acuerdo con lo reportado.^[81]

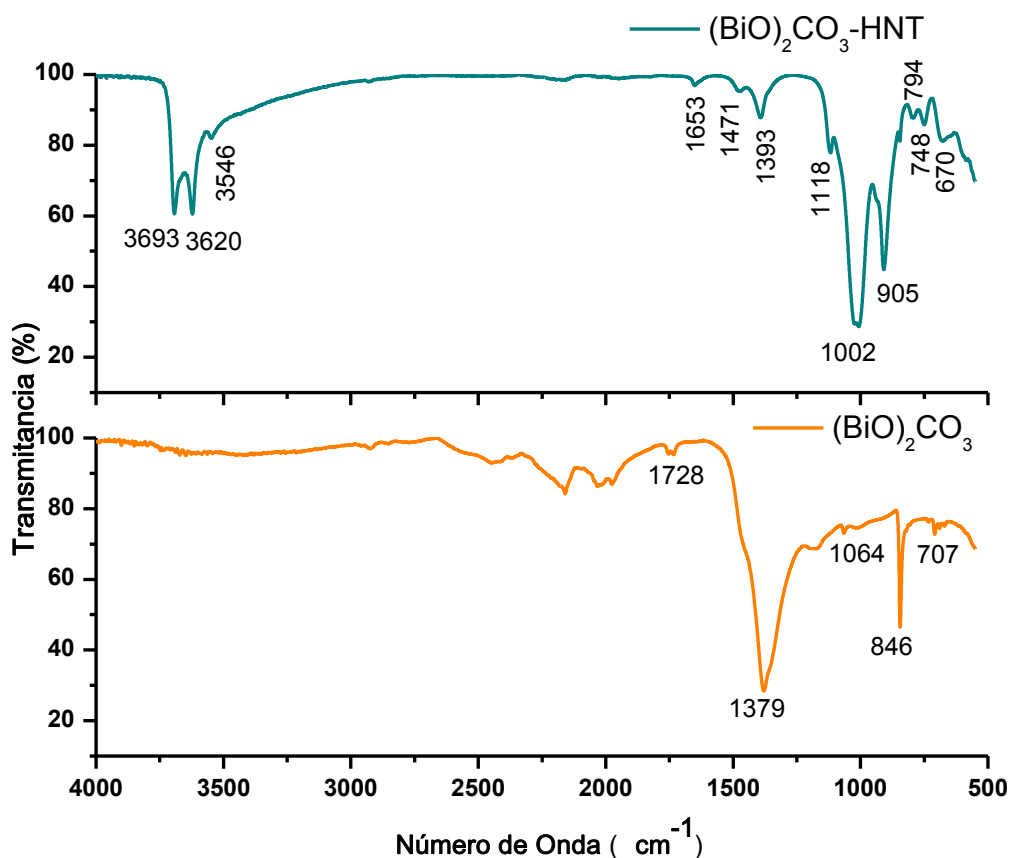


Figura 4.15 Espectros FT-IR de carbonato de bismutilo y compuesto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-HNT}$

Se obtuvieron espectros Raman de carbonato de bismutilo y el compuesto que se muestran en la figura 4.16. En el espectro de carbonato de bismutilo la señal que aparece en 1064 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de elongación simétrica (ν_1), señales adicionales son asociadas a vibraciones externas que se ubican en 68 cm^{-1} y 159 cm^{-1} . La banda ubicada en 1042 cm^{-1} puede asociarse a aniones residuales NO_3^- en la muestra^[37], aunque también se ha observado que puede estar ligada a la manera de coordinación monodentada o bidentada del grupo CO_3^{2-} al catión bismuto y sería asociada al modo de vibración ν_1 . Se ha descrito que el modo de vibración ν_1 en una serie de complejos de carbonatos monodentados y bidentados coordinados a Co(III) puede aparecer en el intervalo de $1070\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$.^[82]

Resultados y Discusión

El espectro Raman para el compuesto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-HNT}$ muestra un mayor número de bandas. Las bandas 68 cm^{-1} , 160 cm^{-1} , 342 cm^{-1} y 425 cm^{-1} son asociadas vibraciones externas o fonones de baja energía^[81], algunas de estas señales no son visibles en el espectro Raman de carbonato de bismutito debido a su baja intensidad. Adicionalmente la banda ubicada en 466 cm^{-1} puede asociarse a una señal $\text{Bi}=\text{O}$ que se encuentra reportada en 512 cm^{-1} , el desplazamiento de esta señal puede atribuirse a interacción de catión Bi^{3+} con grupos hidroxilo presentes en nanotubos de halloysita. Por último, se puede observar que aparece una sola banda para el modo de vibración de elongación simétrica en 1066 cm^{-1} , evidenciando que la coordinación de aniones carbonato con bismuto es monodentada o la ausencia de iones nitrato en el compuesto.

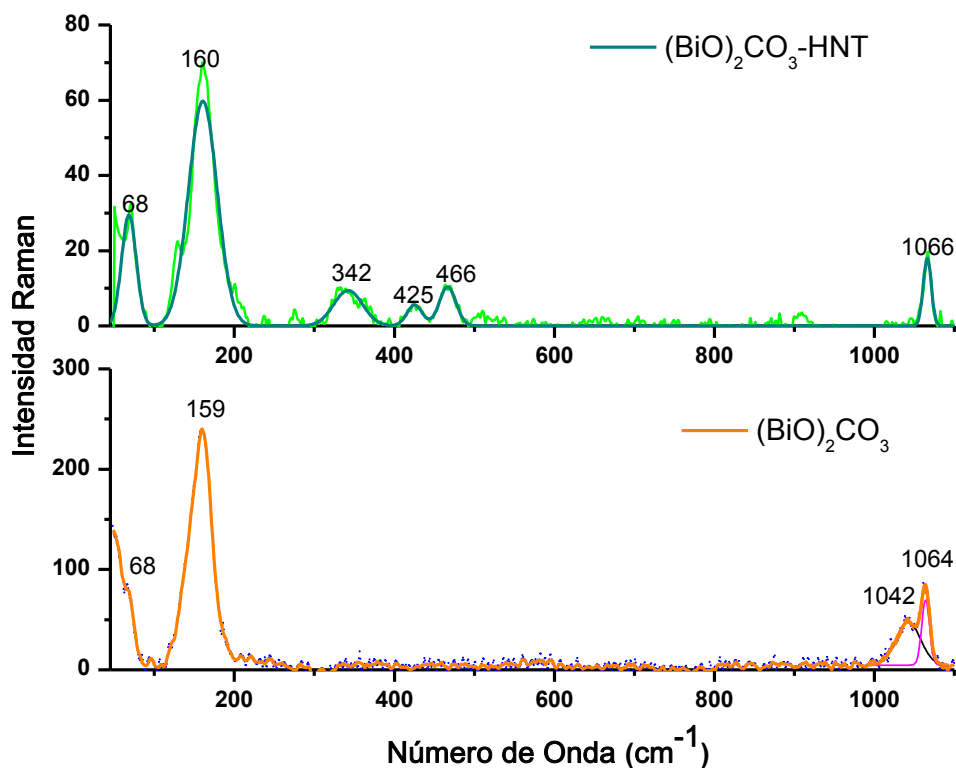


Figura 4.16 Espectros Raman de carbonato de bismutito y compuesto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-HNT}$

Tanto el carbonato de bismutito sintetizado como el compuesto con halloysita presentan coloración blanca, lo que sugiere su habilidad para absorber luz en UV.

Resultados y Discusión

En la figura 4.17 se muestra los espectros de absorción electrónica para carbonato de bismutito y el nanocomposito con halloysita; ambos espectros presentan bandas de absorción muy cercanas en la región UV. En la región visible no se existe absorción significativa de estos materiales. Se realizó el cálculo de *band gap* a partir de la linealización del cuadrado del coeficiente de absorción vs energía ya que se tiene una transición óptica directa. Se obtuvo un valor de *band gap* de 3.53 eV para carbonato de bismutito y 3.83 eV en el composito con nanotubos de halloysita, el aumento de este valor en el composito está asociado a la disminución en el tamaño de partícula para $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Ha sido reportado con anterioridad valores de *band gap* que oscilan 3.2 eV- 3.9 eV, se reporta 3.25eV para microesferas de estructura jerárquica de carbonato de bismutito.^[80]

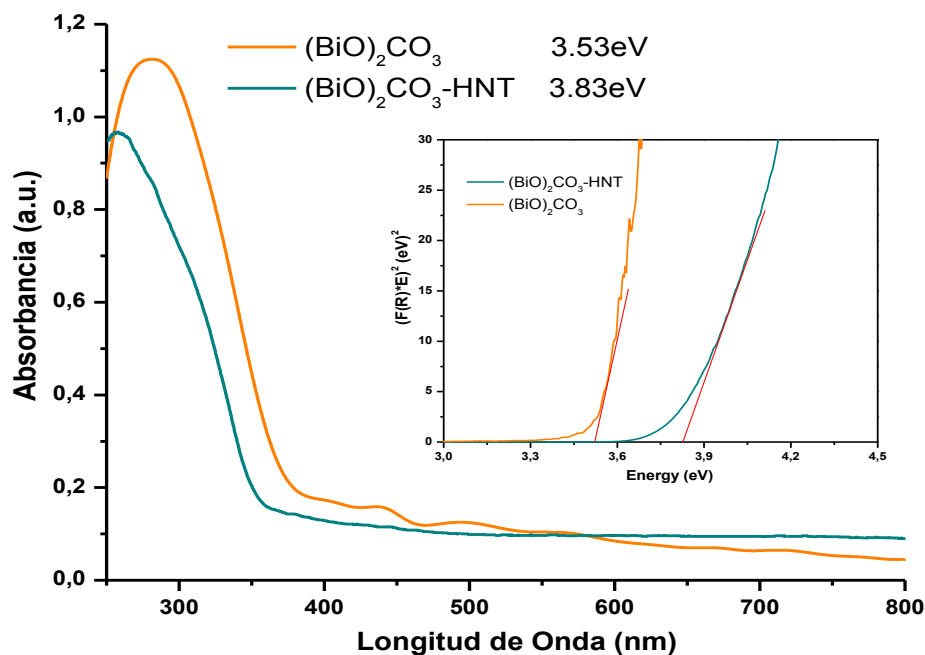


Figura 4.17 (a) Espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ nanoestructurado y composito con HNT (b) gráfica de $(A\alpha h\nu)^2$ vs $E(\text{eV})$ para evaluar el *band gap*.

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer la morfología de las nanoestructuras de carbonato de bismutito y el nanocomposito.

Resultados y Discusión

En la figura 4.18(a) se muestra una imagen SEM de las nanoestructuras de carbonato de bismuto sintetizadas a pH 9 sin la adición de nanotubos de halloysita, se puede apreciar que las nanoestructuras tienen tamaños de hasta 200 nm y morfología de nanoplacas. En la sección (b) de la misma figura se observa el análisis EDS que confirma la ausencia de elementos adicionales a bismuto como componentes de las nanoplacas. También, es necesario resaltar que las nanoplacas se encuentran formando aglomerados de gran tamaño.

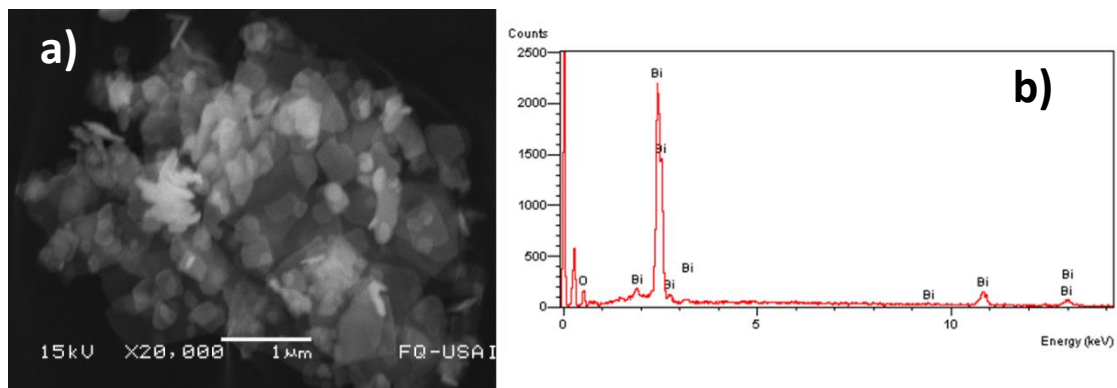


Figura 4.18(a) imagen SEM (b) análisis EDS de nanoestructuras de carbonato de bismuto

Asimismo, se obtuvieron imágenes SEM para el compuesto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-HNT}$. En la figura 4.19 se muestra una imagen del nanocompuesto en la cual se aprecia los nanotubos de halloysita aglomerados a manera de enjambre, pero no es posible distinguir nanoplacas. Se realizó análisis EDS para conocer acerca de la composición de la muestra, en base a los mapeos obtenidos es evidente que las nanoestructuras de bismuto se encuentran dispersas de manera homogénea en los nanotubos de halloysita.

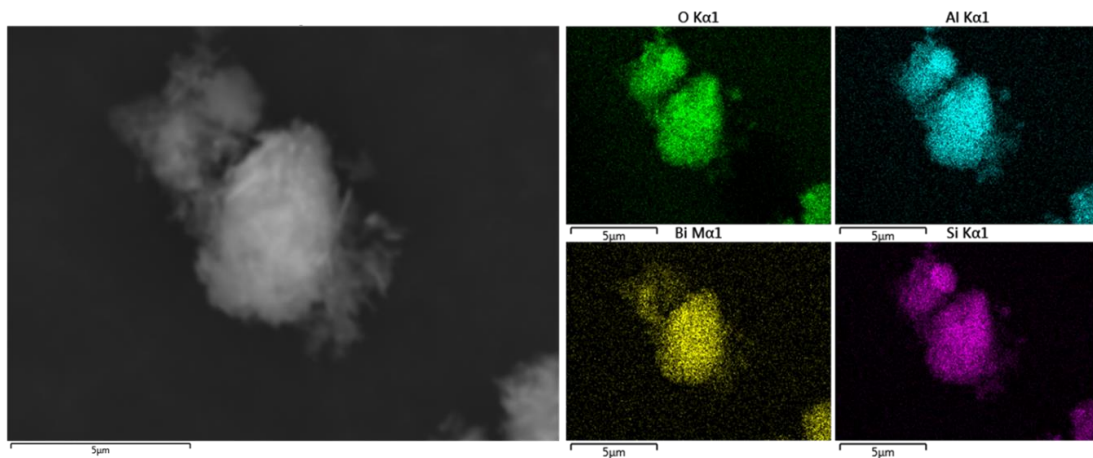


Figura 4.19 Imagen SEM y análisis EDS mapeo de nanocomposito $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-HNT}$

Es oportuno adicionar a la caracterización del material microscopia de transmisión electrónica (TEM) con lo cual se evidencia los cambios que ocurren en el crecimiento de las nanoestructuras de carbonato de bismutilo al agregar nanotubos de halloysita al sistema. En la figura 4.20 se observa imágenes HR-TEM de las nanoplacas de carbonato de bismutilo; se puede apreciar que las dimensiones de las nanoplacas (ancho mucho mayor al espesor) son congruentes con la información obtenida a partir de su patrón de difracción. También, fue posible determinar la distancia interplanar y asociarla a un plano de difracción del patrón de rayos x para carbonato de bismutilo.

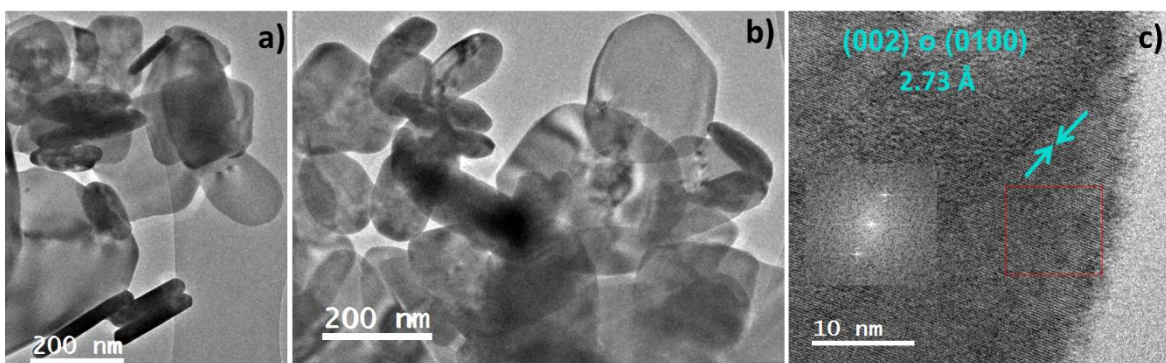


Figura 4.20 Imágenes HR-TEM de nanoplacas de carbonato de bismutilo

Resultados y Discusión

Por otro lado, en la figura 4.21 (a) y (b) se muestra imágenes HR-TEM de compuesto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-HNT}$. Es posible establecer que la presencia de nanotubos de halloysita restringe el crecimiento de carbonato de bismutilo, se obtienen nanopartículas de tamaño aproximado 6.3 nm como se observa en la distribución de tamaño de partícula en la sección (d) de la figura. Con las imágenes obtenidas fue posible obtener el valor de distancia interplanar y asociar esta distancia ciertos planos del patrón de difracción. Es necesario enfatizar que las nanopartículas se encuentran dispuestas en los nanotubos de halloysita lo que sugiere cierto grado de interacción. Sin embargo, cuando la síntesis del nanocompuesto se realiza utilizando menor tiempo de impregnación (12 horas) las nanopartículas se encuentran tanto en los nanotubos de halloysita como fuera de los mismos y su tamaño es ligeramente mayor, se puede apreciar estos resultados en anexos.

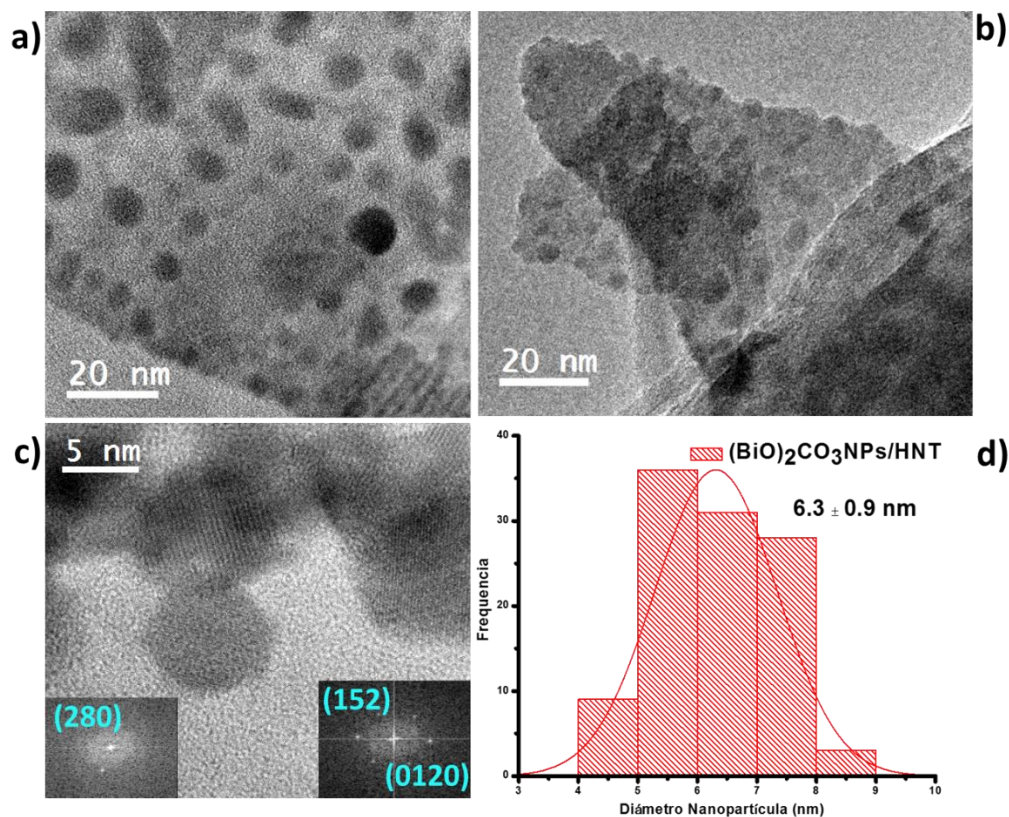


Figura 4.21 (a)(b) y (c) Imágenes HR-TEM de compuesto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-HNT}$ (d) Distribución de tamaño de partícula de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$

4.4 Síntesis de NPs Bi_2S_3

La estructura de sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) que se obtiene, posee un sistema cristalino ortorrómbico, con un grupo espacial $\text{Pm}\bar{c}n$ (62). Se tiene que 20 átomos conforman la celda unitaria, cinco de los cuales se encuentran en posiciones independientes (figura 4.22). Los parámetros de celda son $a=3.981(1)$ Å $b=11.147(3)$ Å $c=11.305(2)$ Å.

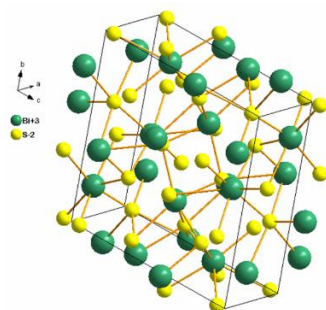


Figura 4.22 Estructura cristalina de sulfuro de bismuto ortorrómbico

En la figura 4.23 se muestra el patrón de difracción de las nanopartículas de sulfuro de bismuto (NPs Bi_2S_3) sintetizadas, en el cual los picos se encuentran superpuestos formando señales amplias. Este patrón de difracción puede justificarse por algunos motivos: a) orden cristalino es de muy bajo alcance b) el tamaño muy pequeño de las nanopartículas afecta el ancho de los picos del patrón de difracción.

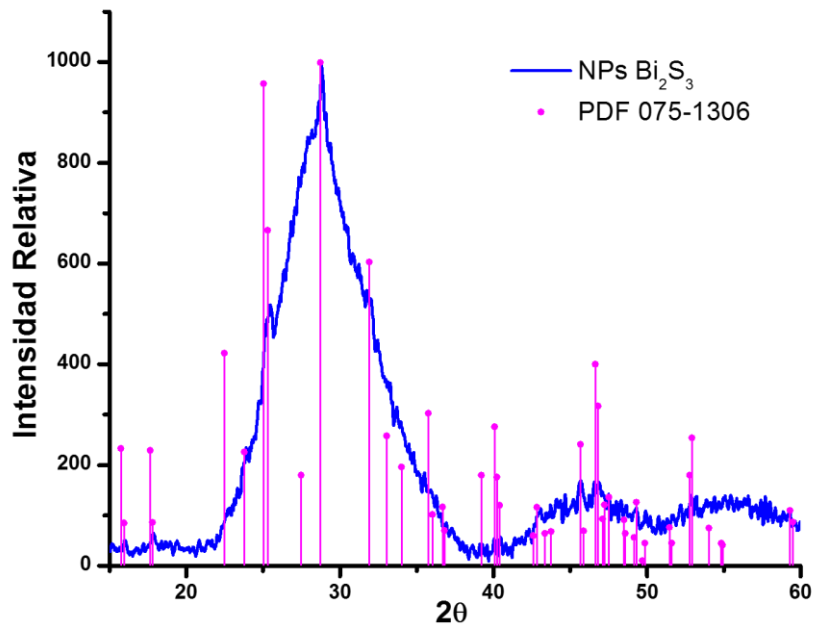


Figura 4.23 Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de Bi₂S₃

En la figura 4.24 se observa el patrón de difracción del nanocomposito preparado con sulfuro de bismuto y halloysita, a diferencia del patrón de difracción anterior es posible distinguir ciertos picos correspondientes a la fase de sulfuro de bismuto. Se puede establecer que las nanopartículas de sulfuro de bismuto presentan un ligero aumento en el diámetro, lo cual resulta en una disminución del ancho de pico de difracción. Adicionalmente se puede distinguir los picos con mayor intensidad (001) y (100) correspondientes a la fase de halloysita que a su vez es asociado a la estructura tubular de la halloysita.

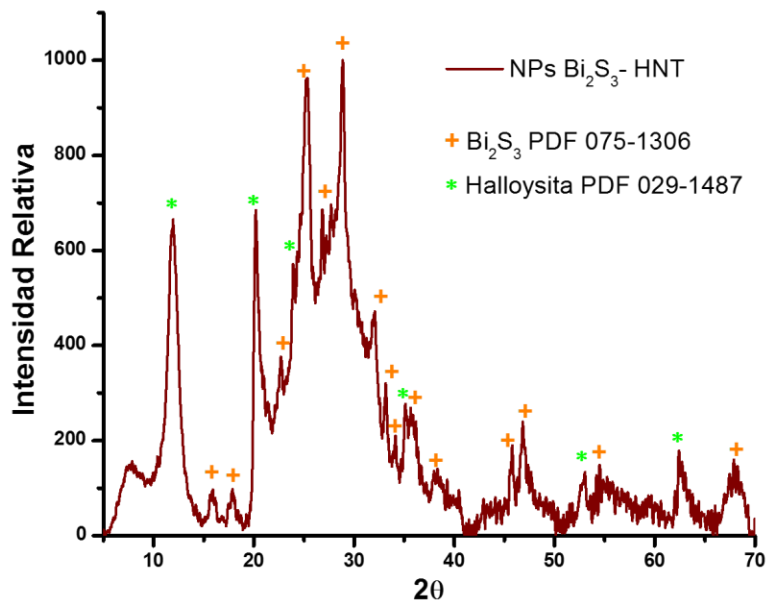


Figura 4.24 Patrón de difracción de rayos X de nanocomposito NPs Bi₂S₃-HNT

Los modos activos en Raman del sulfuro de bismuto se muestran en la figura 4.25 y corresponden a la simetría A_g , B_{1g} , B_{2g} y B_{3g} , adicionalmente se tiene un modo activo en el infrarrojo con simetría B_{3u} . Este último modo vibracional puede presentar transición para ser activo en Raman debido a una ruptura de la simetría en el polvo o en nanoestructuras que puede ocurrir por un desplazamiento de defectos en la red.^[83]

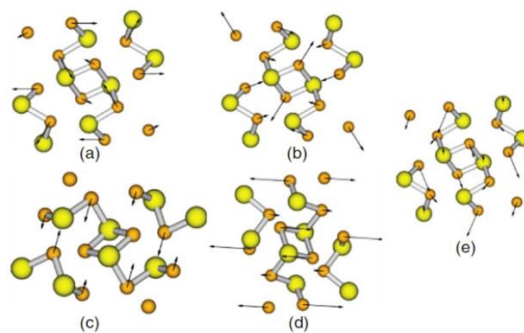


Figura 4.25 Representación de los modos vibracionales normales de Bi₂S₃ ortorrómbico activos en Raman a) A_g b) B_{1g} c) B_{2g} d) B_{3g} y IR activo e) B_{3u}

En la figura 4.26 se observa el espectro Raman obtenido para las nanopartículas de sulfuro de bismuto utilizando una fuente de excitación de 632nm con una potencia

Resultados y Discusión

de 2mW a través del lente objetivo de 50x. A partir de los datos experimentales se ajustaron las señales observadas utilizando la función Gaussiana. Es posible identificar ocho señales correspondientes a los distintos modos activos en Raman, la ligera discrepancia con el valor teórico se ajusta al error esperado.

Para Bi_2S_3 microcristalino de acuerdo a cálculos de primeros principios se esperan 27 fonones activos en Raman en el intervalo de $30\text{-}300\text{cm}^{-1}$, mientras que para nanoestructuras 16 señales se ajustan a los cálculos con lo cual se establece la dependencia que los modos de vibración con la longitud de onda del láser de excitación.^[83]

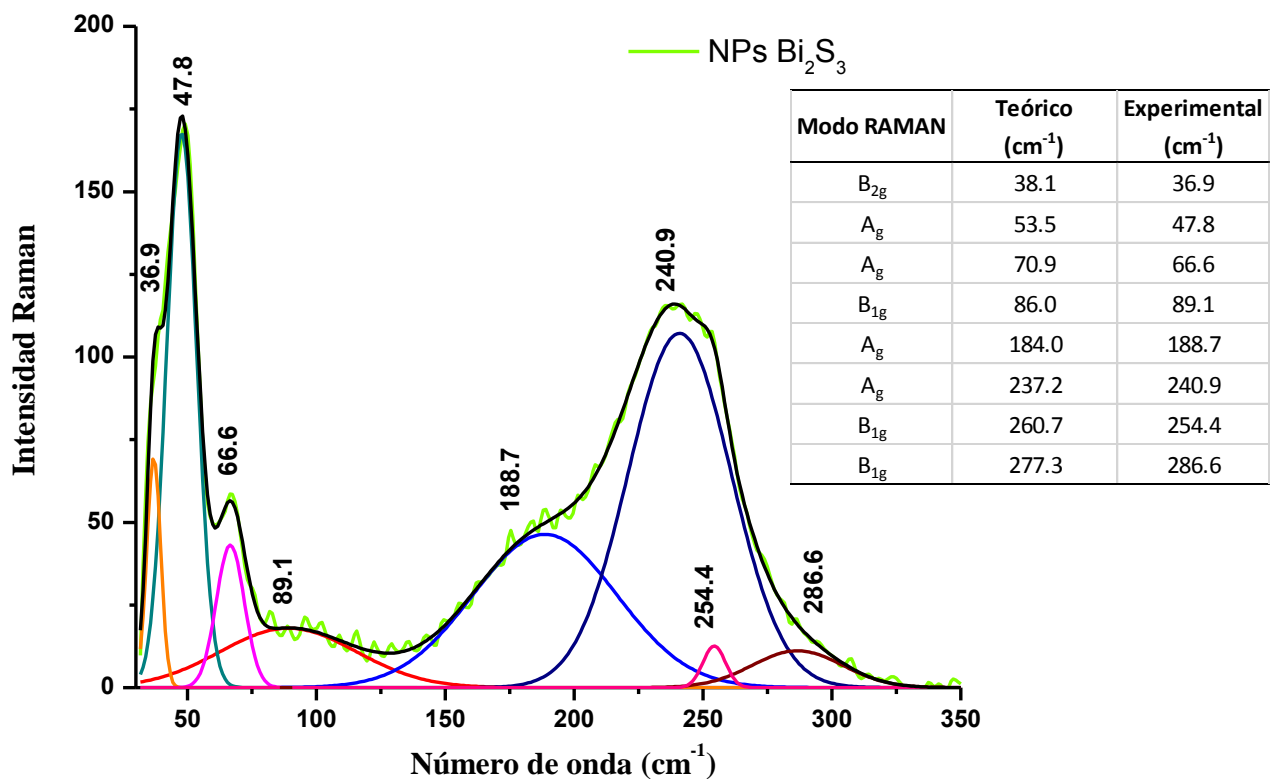


Figura 4.26 Espectro Raman para nanopartículas de sulfuro de bismuto (NPs Bi_2S_3)

En la figura 4.27 se muestra es espectro Raman para el nanocomposito NPs Bi_2S_3 -HNT, se evidencia que las ocho señales correspondientes a sulfuro de bismuto también se encuentran en presentes en el nanocomposito. El valor experimental de

Resultados y Discusión

la posición de las señales se ajusta de manera adecuada al valor teórico establecido. Adicionalmente al comparar los espectros Raman para las NPs Bi_2S_3 y para el nanocomposito, se observa que existe un ligero desplazamiento de las señales; sin embargo, este corrimiento no es mayor que el intervalo de error y por tanto no puede ser asociado a una interacción entre Bi_2S_3 y HNT.

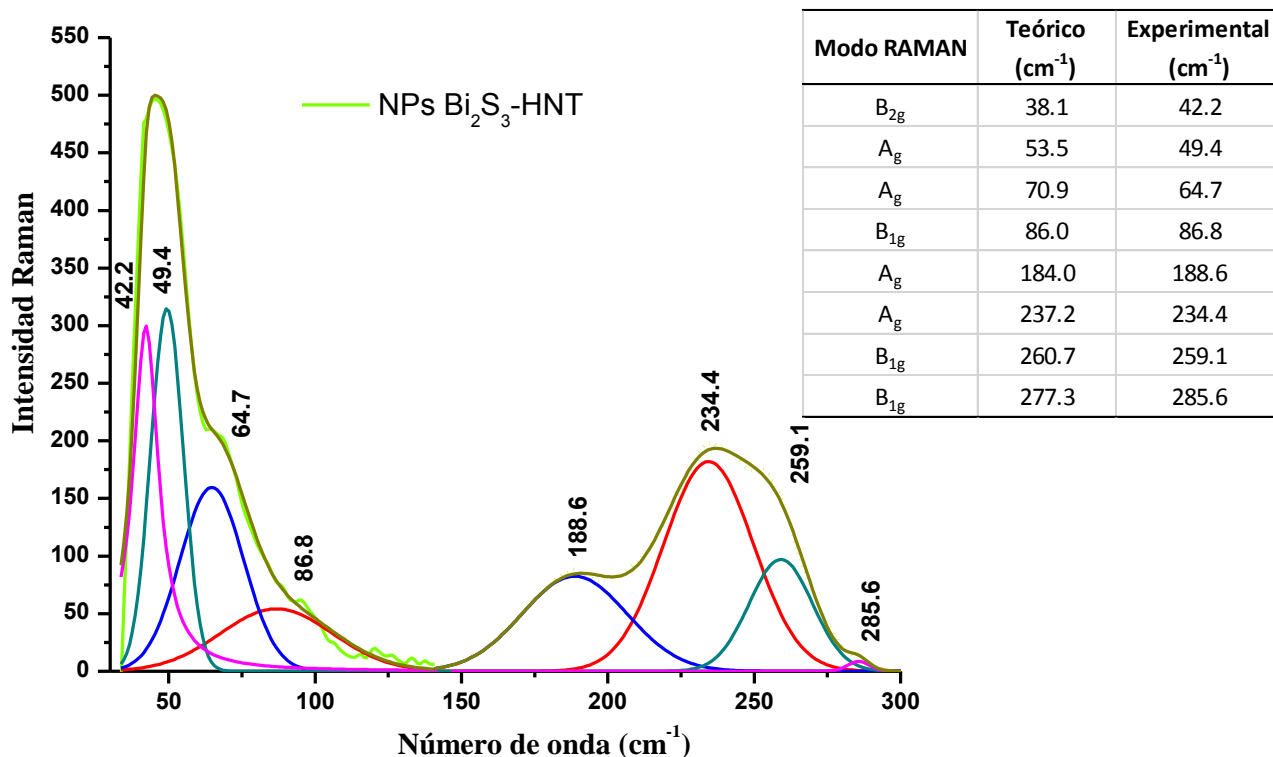


Figura 4.27 Espectro de dispersión Raman para nanocomposito NPs Bi_2S_3 -HNT

En la figura 4.28 se observa el espectro de absorción electrónica UV-Vis de las nanopartículas de sulfuro de bismuto y el nanocomposito con halloysita. Se realizó la estimación del *band gap* directo utilizando la gráfica de Tauc. Los valores calculados son distintos entre sí, lo cual se debe al aumento en el tamaño cuando se coloca HNT en la síntesis de NPs Bi_2S_3 ; adicionalmente la variación en tamaño de partícula puede ser relacionada con el patrón de difracción obtenido para tales sistemas.

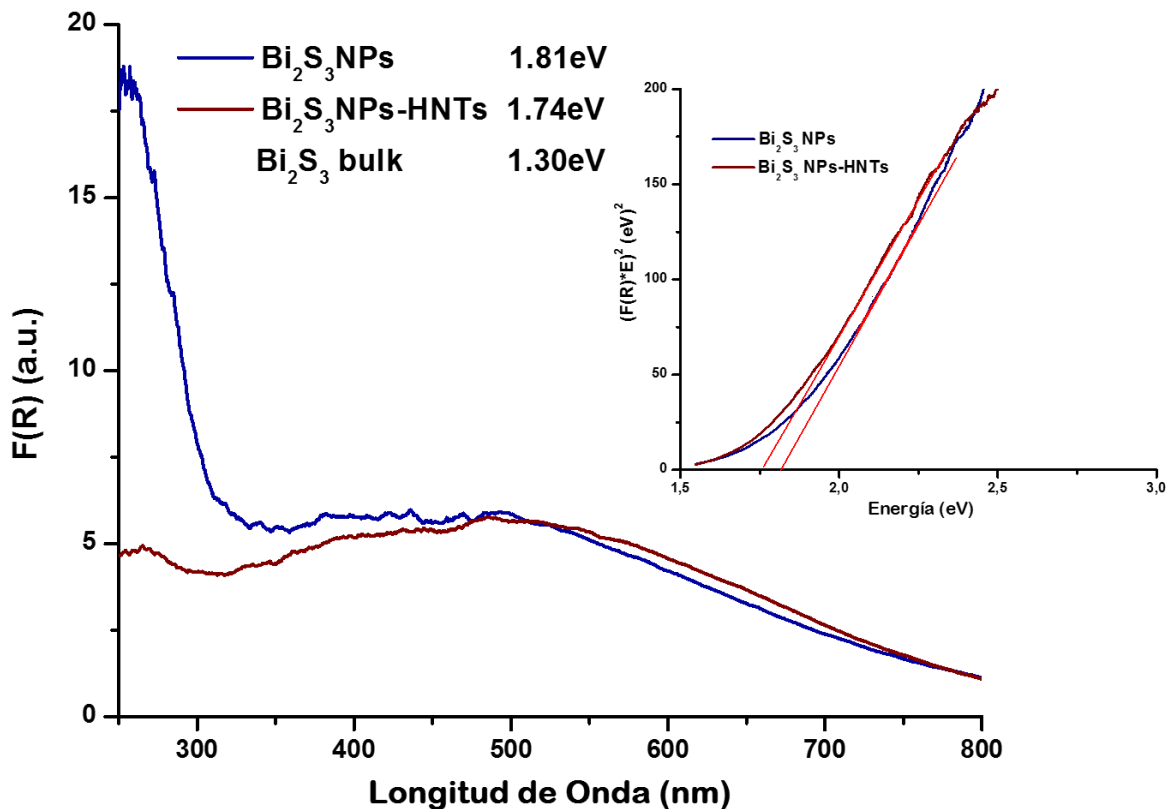


Figura 4.28 a) Espectro de absorción (modo F(R)) de nanopartículas Bi_2S_3 y nanocomposito NPs Bi_2S_3 -HNT. b) Estimación de la energía de band-gap directo para ambos materiales.

En la figura 4.29 se muestra los resultados de microscopía SEM para el nanocomposito NPs Bi_2S_3 -HNT, en la imagen debido a la amplificación utilizada no es posible identificar la morfología de los nanotubos de halloysita o de las nanopartículas de Bi_2S_3 . Es posible identificar en ciertas zonas contraste debido a la variación de número atómico de los elementos presentes. El análisis EDS en modo mapeo se utilizó para enfatizar que tanto los elementos bismuto como azufre (es decir las NPs Bi_2S_3) se encuentran dispersos de manera homogénea en halloysita, la cual está representada por los elementos Al y Si que forman parte de su estructura laminar. Adicionalmente se puede observar en anexos las imágenes de microscopía de barrido electrónico para las nanopartículas de Bi_2S_3 con detector de electrones secundarios y electrones retrodispersados. El material presenta composición homogénea ya que no se observan diferencias de contraste en la imagen, con

respecto a la morfología se distinguen gránulos compactos entre sí los cuales forman placas.

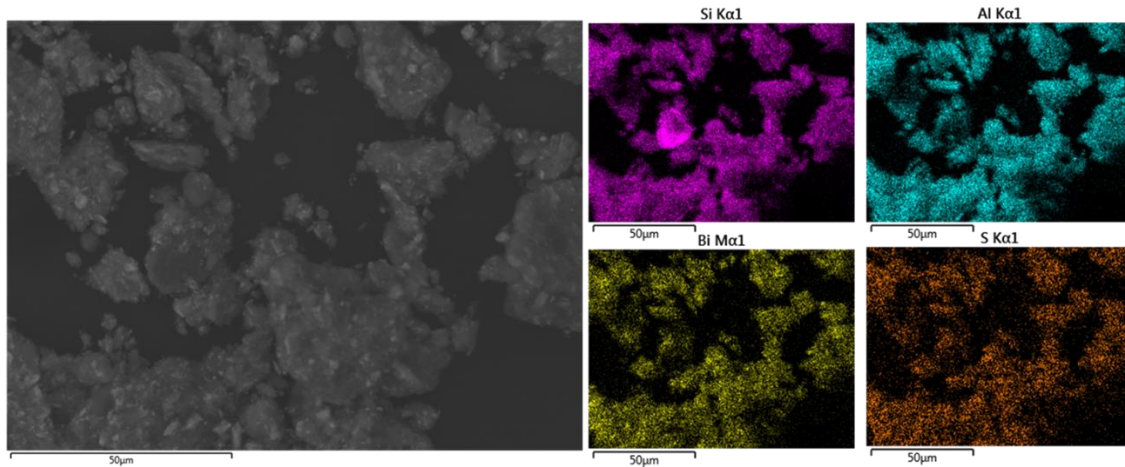


Figura 4.29 Imágenes de microscopía SEM para el nanocomposito NPs Bi₂S₃-HNT

En la figura 4.30 se observan las imágenes HR-TEM para el nanocomposito NPs Bi₂S₃-HNT, es posible diferenciar pequeñas partículas con mayor contraste dispersos sobre los nanotubos de halloysita. Con el análisis de las imágenes fue posible realizar una distribución de tamaños de partículas con lo cual se estableció un diámetro promedio de partícula de 7.1 ± 0.9 nm. Adicionalmente realizando el proceso de transformada de Fourier es posible obtener distancias interplanares que fueron asociadas a distintos planos de difracción de la fase de sulfuro de bismuto ortorrómbico.

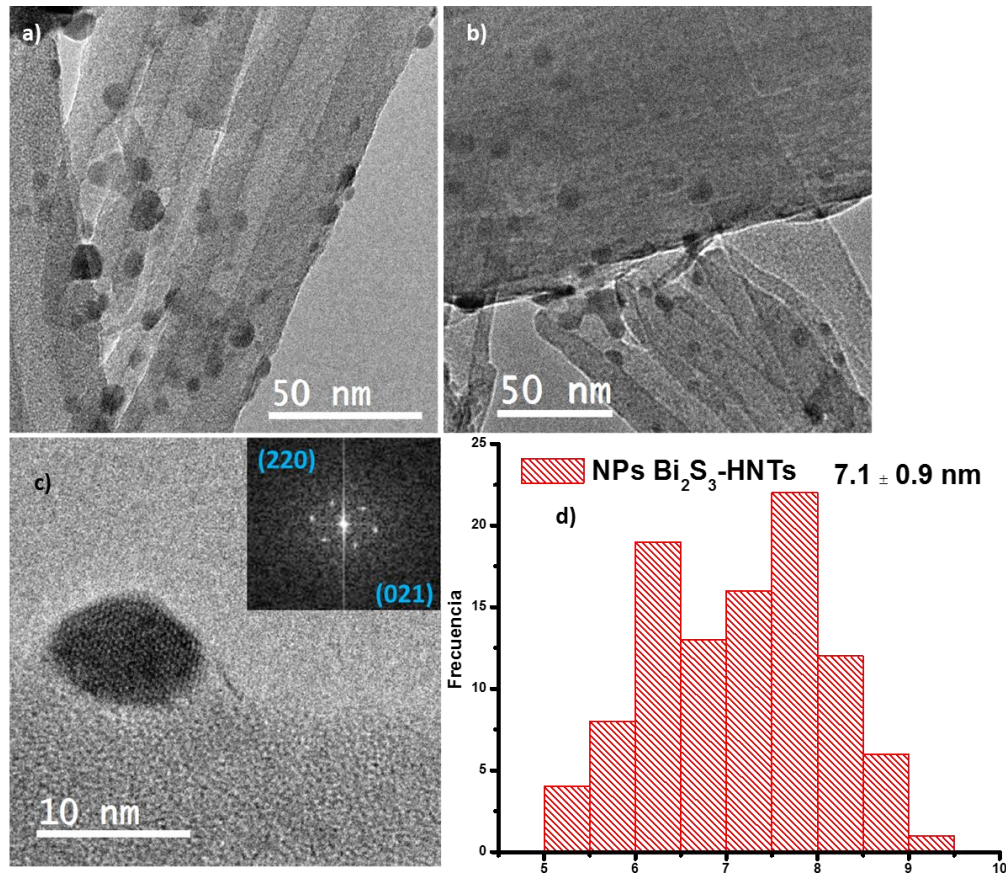


Figura 4.30 (a)(b)(c) Imágenes HR-TEM compuesto Bi_2S_3 -HNT (d) Distribución de tamaño de partícula Bi_2S_3 en compuesto.

Adicionalmente en la figura 4.31 se muestra imágenes TEM de las nanopartículas de sulfuro de bismuto obtenidas utilizando el mismo procedimiento de síntesis sin la adición de halloysita. Las imágenes muestran agregados de nanopartículas de Bi_2S_3 de varios tamaños, la unión de estas nanopartículas disminuye el número de sitios activos en el material.

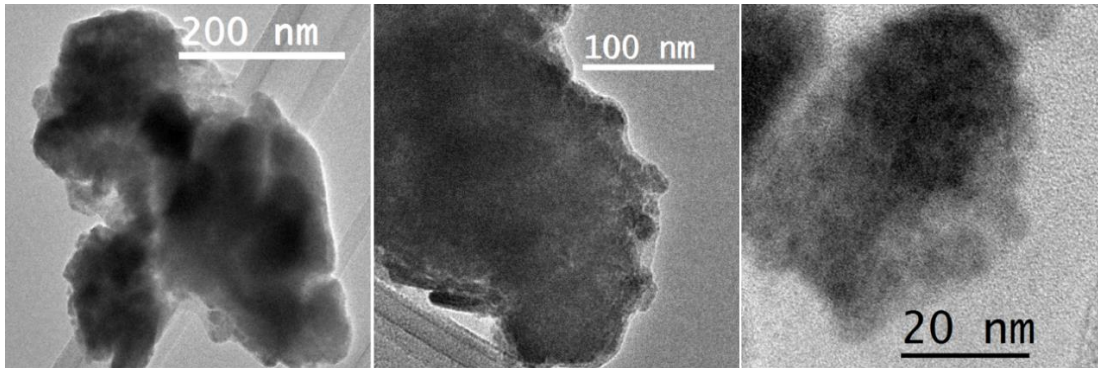


Figura 4.31 Imágenes TEM de nanopartículas de Bi_2S_3 sin nanotubos de halloysita.

4.5 Caracterización de óxido cuproso (Cu_2O) y nanocomposito con halloysita

A continuación, se detallan los resultados de la caracterización obtenidos para la síntesis de Cu_2O y nanocomposito con halloysita utilizando un método de reducción con ácido ascórbico en medio acuoso. En anexos se muestra los resultados obtenidos cuando la síntesis se lleva a cabo utilizando glucosa y DMSO.

La estructura y la pureza de la fase de nanoestructuras de Cu_2O preparados se analizó utilizando difracción de rayos X. En la figura 4.32 (a) se muestra en patrón de difracción de las nanopartículas de óxido cuproso sintetizado. Se puede identificar seis picos a 29.96° , 36.57° , 42.49° , 61.64° , 73.86° y 77.74° , los cuales corresponden a los planos (110), (111) de mayor intensidad, (200), (220), (311) y (222). Las reflexiones se ajustan a PDF No 074-1230 para estructura cúbica del Cu_2O ; sin embargo, la variación en la intensidad puede ser ocasionada por la orientación preferencial durante el montaje de la muestra. Adicionalmente, se observa que los picos del patrón de difracción son anchos lo que sugiere un tamaño de cristalita pequeño. La relación de intensidades y ancho de picos en el patrón de difracción en el caso de Cu_2O nanoestructurado se relaciona con la morfología cúbica de la muestra.^[84] En la sección (b) se muestra la celda unitaria del Cu_2O que presenta una estructura cúbica compuesta por cuatro átomos de Cu^{+1} y dos átomos de O^{-2} , cada átomo de oxígeno se encuentra coordinado a cuatro átomos de cobre. La celda tiene parámetro de red $a = 4.3 \text{ \AA}$ y volumen de 77.3 \AA^3 , con grupo espacial de Pn-3m .

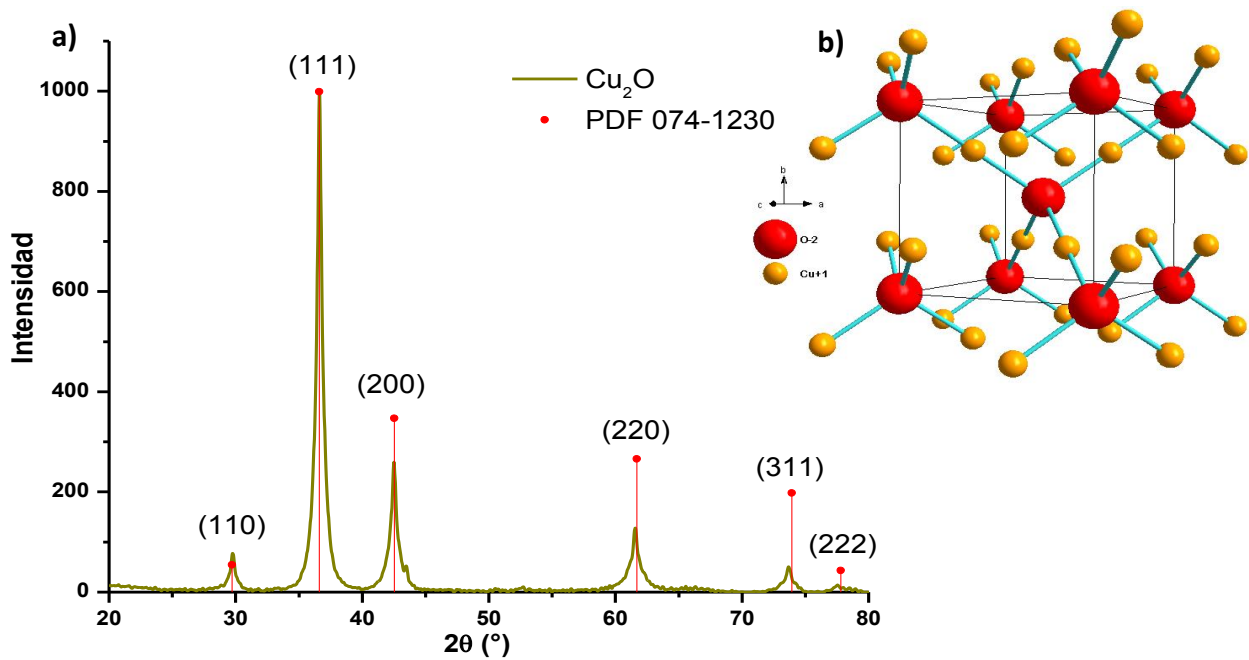


Figura 4.32 (a) Patrón de difracción de rayos X de Cu_2O nanoestructurado (b) Celda unitaria de Cu_2O

El patrón de difracción de rayos X para el nanocomposito NPs Cu_2O -HNTs se muestra en la figura 4.33. Se puede observar que las reflexiones correspondientes a óxido cuproso asignadas a los planos (110), (111), (200), (220) presentan la misma relación de intensidades que en Cu_2O sin halloysita. Las reflexiones asociadas a nanotubos de halloysita también se pueden distinguir en el patrón de difracción, sin cambio aparente en ancho de pico o intensidad, la reflexión con mayor intensidad corresponde al plano (100).

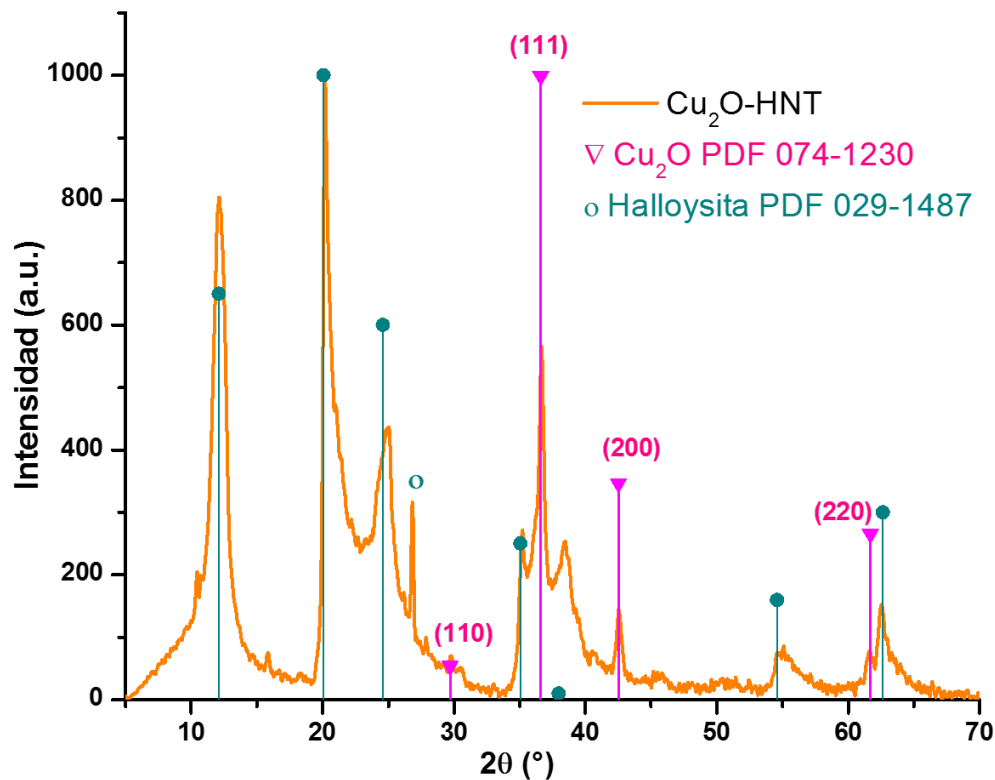


Figura 4.33 Patrón de difracción de rayos X de nanocomposito Cu_2O -HNT

La espectroscopia vibracional (FTIR y Raman) son herramientas utilizadas para la caracterización de las nanoestructuras. De acuerdo a cálculos teóricos, para el óxido cuproso se esperan seis frecuencias propias ópticas clasificadas como: $\Gamma = F_{2g} + 2F_{1u} + F_{2u} + E_u + A_{2u}$ o en una notación alternativa: $\Gamma = {}^3\Gamma'_{25} + 2{}^3\Gamma_{15} + {}^3\Gamma_{25} + {}^2\Gamma_{12} + {}^1\Gamma_2$ ^[85]. El modo de vibración F_{2g} (${}^3\Gamma'_{25}$) es activo en Raman y los dos modos de vibración F_{1u} (${}^3\Gamma_{15}$) son activos en IR para un cristal perfecto. Los otros modos de vibración serían silenciosos para una red cristalina perfecta. Sin embargo, los defectos presentes (incluyendo defectos de sitios de cobre u oxígeno) en la celda cristalina pueden activar modos silenciosos, debido a esto es posible observar bandas adicionales en el espectro Raman de Cu_2O . Asimismo, es posible observar procesos multifonónicos en el espectro Raman.^[53]

En la figura 4.34 se muestra el espectro de dispersión Raman del Cu_2O , donde se pueden observar siete picos Raman a 145.8, 190.7, 214.9, 298.2, 407.4, 548.5 y 621.6

cm^{-1} . Las bandas F_{1u} (Γ_{15}) a 145.8 y 621.6 cm^{-1} corresponden a dos modos activos IR.^[86] La banda a 548.5 cm^{-1} corresponde al modo de ${}^3\Gamma'_{25}$ (F_{2g})^[87-88]. La banda de mayor intensidad a 214.9 cm^{-1} corresponde al segundo sobretono ${}^2\Gamma_{12}$, otro segundo sobretono ${}^2\Gamma_{15}$ ubicado a 298.2 cm^{-1} ^[52]. Sin embargo, la banda ubicada en 298.2 cm^{-1} también puede ser asociada al modo de vibración A_g de CuO en la superficie del material.^[53] El modo a 407.4 cm^{-1} se debe a un proceso multifonónico^[87-88]. La banda ubicada en 190.7 cm^{-1} corresponde a un modo de vibración resonante.^[85]

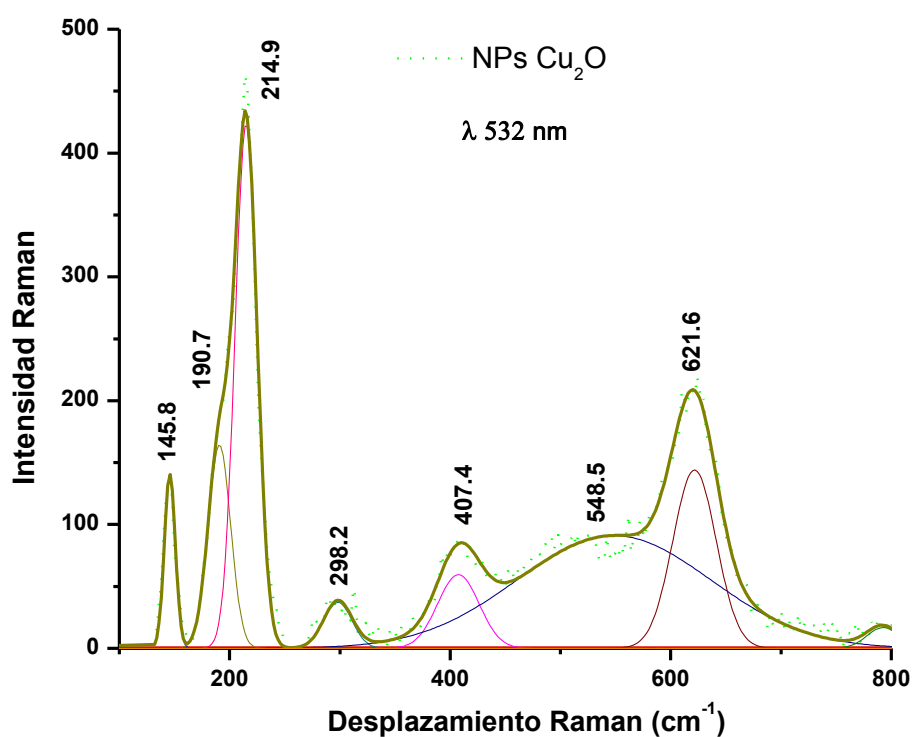


Figura 4.34 Espectro de dispersión Raman para Cu_2O nanoestructurado

En la figura 4.35 se muestra el espectro de dispersión Raman obtenido para el nanocomposito Cu_2O -HNT. Debido a la fluorescencia de los nanotubos de halloysita, el espectro se obtuvo utilizando láser He/Ne de 632nm . Se puede observar nueve picos Raman, a 94.4 , 125.2 , 143.4 , 221.8 , 278.7 , 426.9 , 464.4 , 504.5 y 624.2 cm^{-1} . El pico en 94.4 cm^{-1} corresponde al modo de vibración F_{2u} (${}^3\Gamma_{25}$)^[85], el pico en 125.2 cm^{-1} se debe al modo de vibración E_u (${}^2\Gamma_{12}$)^[85], los cuales constituyen modos de vibración no observados en el espectro Raman para NPs Cu_2O . La banda ubicada

en 143.4 cm^{-1} se asigna al modo de vibración $F_{1u}(2^3\Gamma_{15})$, la banda en 221.8 cm^{-1} corresponde a modo de vibración de segundo orden $E_u(2^1\Gamma_{12})$, la banda en 278.7 cm^{-1} se asigna al modo $A_{2u}(1^1\Gamma_2)$.^[85] Las bandas ubicadas en 426.9 cm^{-1} y 464.4 cm^{-1} pueden ser asignadas a procesos multifonónicos; sin embargo, el pico en 426.9 cm^{-1} también puede ser asignado al cuarto sobretono del modo de vibración $E_u(2^1\Gamma_{12})$.^[52] La banda en 504.5 cm^{-1} corresponde al modo de $3^1\Gamma'_{25}(F_{2g})$.^[88] La banda ubicada en 624.2 cm^{-1} corresponde al modo de vibración activo en IR $F_{1u}(2^3\Gamma_{15})$.^[85] La asignación de las bandas es acorde con lo que se encuentra reportado; sin embargo, el desplazamiento en las mismas no puede ser atribuido de manera directa a un tipo de interacción con los nanotubos de halloysita.

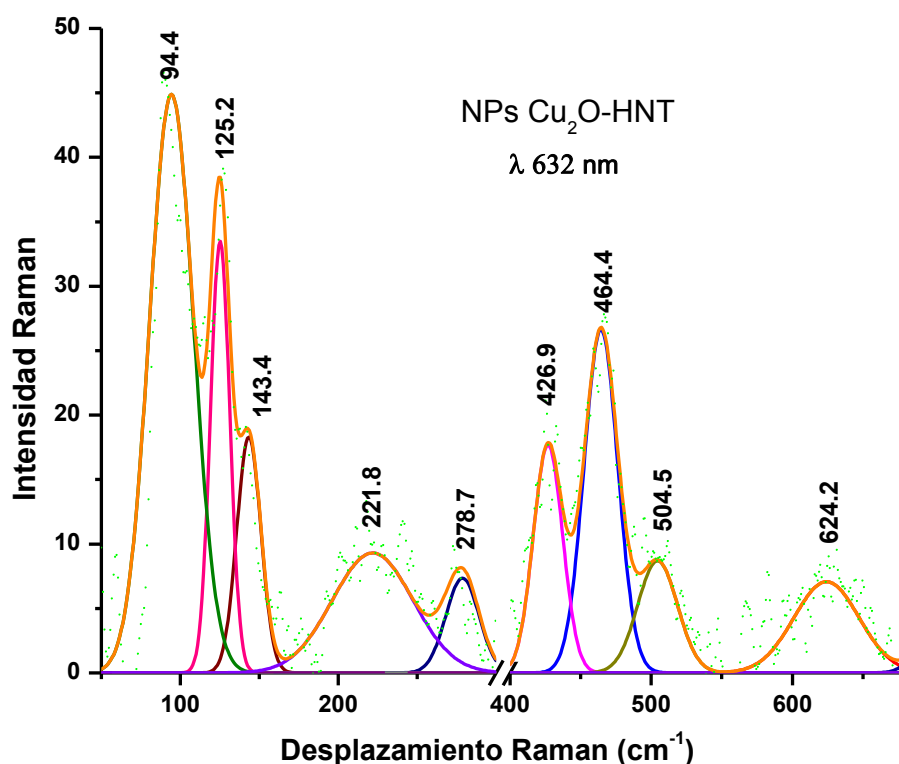


Figura 4.35 Espectro de dispersión Raman para nanocomposito Cu_2O -HNT

Se obtuvo el espectro FTIR para nanoestructuras de Cu_2O en la región ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) que se muestra en la figura 4.36 (a). La banda ubicada en 602 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento del enlace Cu-O .^[53] Las señales adicionales que se

observan en el espectro se asignan H₂O y CO₂ adsorbidas en el material.^[89] En la sección (b) de la figura se muestra el espectro FTIR para el nanocomposito Cu₂O-HNT, las señales que aparecen en el espectro corresponden a las vibraciones de los enlaces en los nanotubos de halloysita. Las bandas aparecen no presentan desplazamiento, además, no es posible observar bandas adicionales que muestren interacción Cu-O.

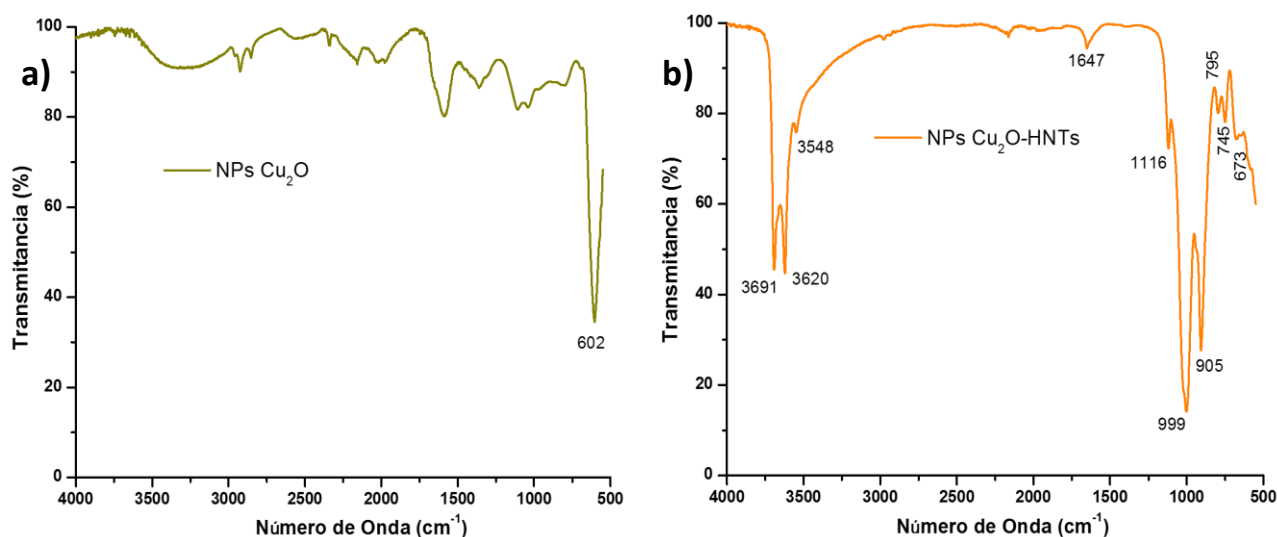


Figura 4.36 Espectros FTIR (a) NPs Cu₂O (b) Nanocomposito Cu₂O-HNT

En la figura 4.37 (a) se muestra el espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis para nanoestructuras de Cu₂O. En el espectro de absorción electrónica de Cu₂O se puede observar dos “jorobas” pequeñas en 260 nm y 340 nm que corresponden a absorciones ópticas atribuidas a la transición banda-banda en Cu₂O nanocristalino.^[26] La transición de *band gap* del Cu₂O se localiza a 496 nm, adicionalmente un ligero pico que se observa a 565 nm puede ser atribuido a defectos de superficie o a la presencia de CuO en la superficie del material.^[90] El valor de la energía de *band gap* de los nanocristales de Cu₂O se determinó mediante la gráfica $(Ah\nu)^2$ vs E(eV) (Figura 4.37(b)) ya que se tiene una transición electrónica directa, y cuyo valor fue de 2.53 eV. El valor de energía de *band gap* para la forma microcristalina de Cu₂O es 2.17 eV^[91], el desplazamiento del borde de absorción e

incremento del valor de *band gap* se atribuye a que la absorción se ve afectada por la morfología y la cristalinidad de Cu_2O .^[92]

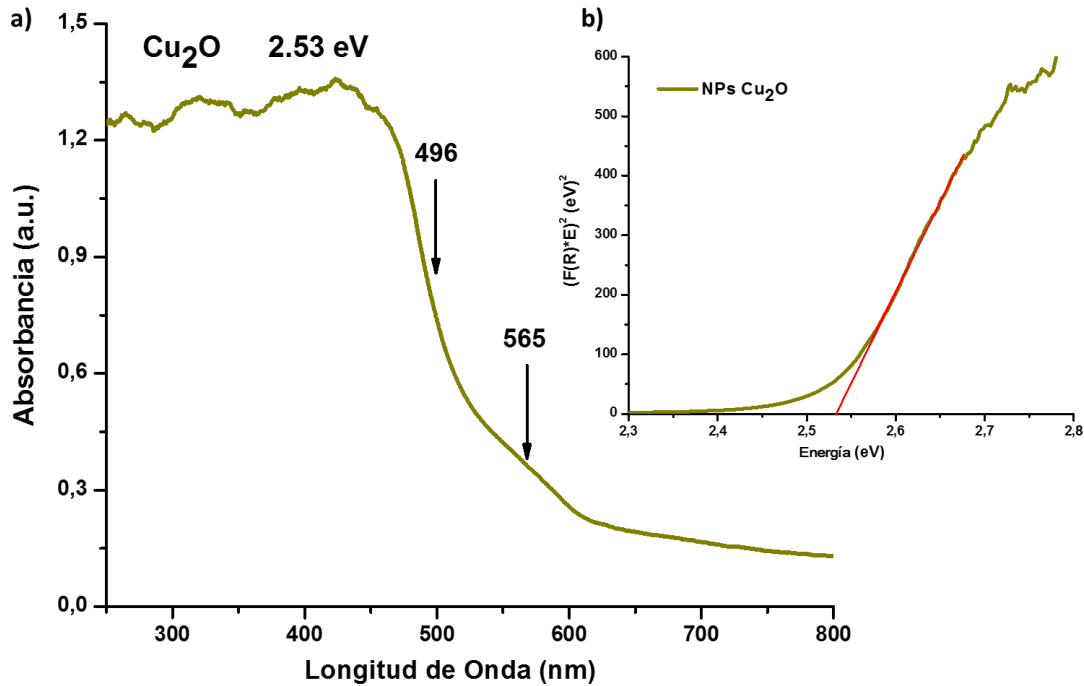


Figura 4.37. (a) Espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis del Cu_2O nanoestructurado y (b) gráfica de $(A\text{h}\nu)^2$ vs $E(\text{eV})$ para evaluar el intervalo de banda de Cu_2O nanoestructurado

También se obtuvo el espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis para el nanocomposito de Cu_2O con halloysita. En la figura 4.38(a) se muestra el espectro UV-Vis, cabe resaltar que las “jorobas” ubicadas en 260 nm y 340 nm atribuidas a la transición banda-banda en Cu_2O se encuentran en el espectro. Sin embargo, la pequeña señal en 565 nm ya no aparece en el espectro UV-Vis del nanocomposito, lo que sugiere que la presencia de nanotubos de halloysita previene la formación de CuO en la superficie del material. El valor de la energía de *band gap* del nanocomposito se determinó mediante la gráfica $(A\text{h}\nu)^2$ vs $E(\text{eV})$ (Figura 4.38(b)) cuyo valor fue de 2.61 eV. El desplazamiento del borde de absorción e incremento del valor de *band gap* se atribuye a la disminución en el tamaño de las nanopartículas de óxido cuproso.

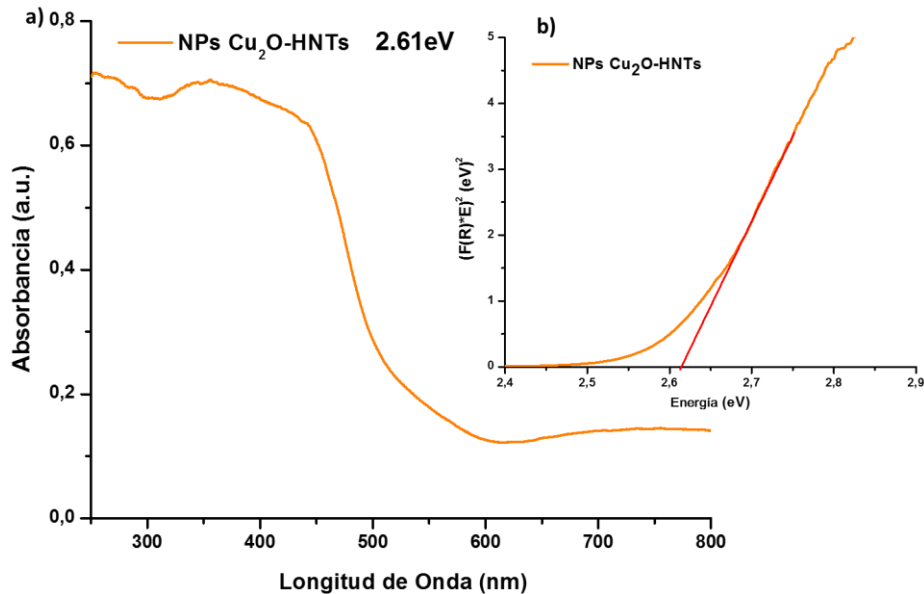


Figura 4.38 . (a) Espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis de nanocomposito Cu₂O-HNT y (b) gráfica de $(Ah\nu)^2$ vs $E(eV)$ para evaluar el intervalo de banda de nanocomposito Cu₂O-HNT

Para analizar la dispersión de nanopartículas de Cu₂O en halloysita y de esta manera asegurar la homogeneidad del nanocomposito se realizó análisis EDS acoplado a microscopio electrónico de barrido. En la figura 4.39 se muestra una imagen SEM del nanocomposito, no es posible discernir acerca de la morfología, aunque existe ligeras variaciones de contraste que sugieren diferencias en la composición de la muestra; sin embargo, en el mapeo EDS se puede observar que la señal de cobre muestra una adecuada dispersión de las nanopartículas.

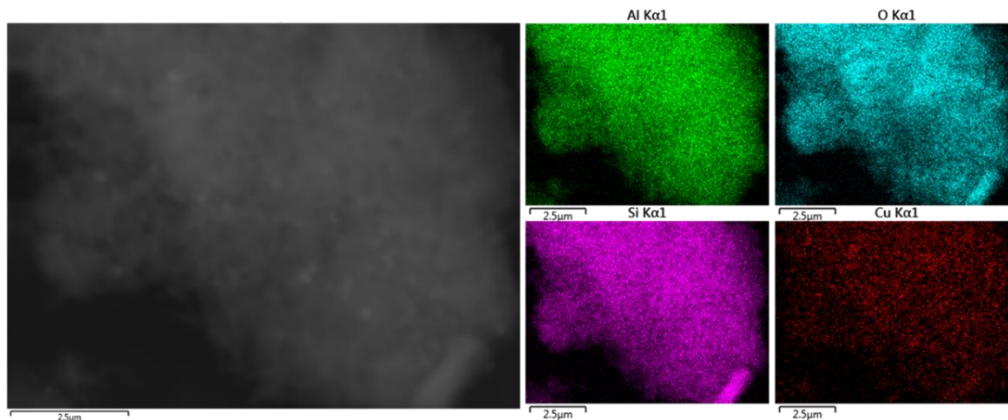


Figura 4.39 Imagen SEM y análisis de mapeo EDS para nanocomposito Cu₂O-HNT

Asimismo, se obtuvieron imágenes SEM para las nanoestructuras de óxido cuproso. En la figura 4.40 (a) y (b) se muestra la misma imagen SEM en el primer caso con detector de electrones retrodispersados para evidenciar que la composición de la muestra es homogénea ya que no existe diferencias de contraste, en el segundo caso el detector utilizado son electrones secundarios con lo que se evidencia la morfología y aglomeración de las partículas. Además, en la figura (c) es posible destacar la morfología esférica de aproximadamente 250 nm de diámetro y distribución de tamaño monodispersa.

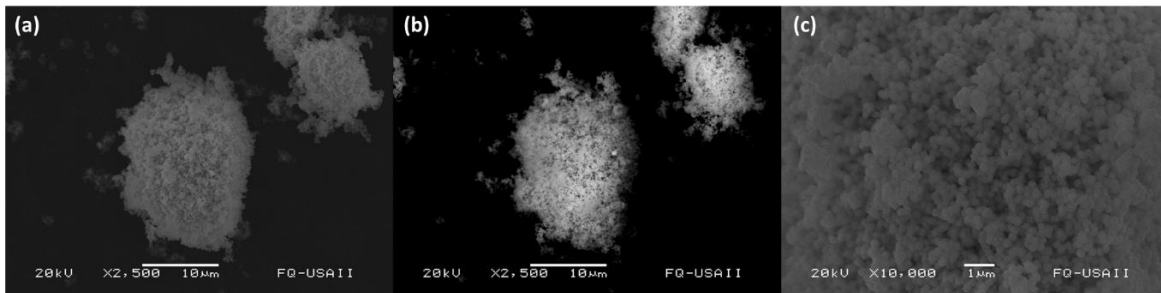


Figura 4.40 Imágenes de microscopía electrónica de barrido para nanopartículas Cu_2O (a) detector BES (b) detector SEI

De igual modo se obtuvieron imágenes con el uso de microscopio electrónico de transmisión donde se examina con mayor detalle las nanoestructuras y es posible en ciertos casos medir distancias interplanares. En la figura 4.41 (a) (b) (c) se muestran distintas imágenes HR-TEM obtenidas para el nanocomposito Cu_2O -HNT, es posible identificar los nanotubos de halloysita con varias “manchas” que corresponden a las nanopartículas de Cu_2O . Se utilizó transformada de Fourier para obtener el valor de las distancias interplanares y asociarlas a los planos de difracción de óxido cuproso; entre los planos identificados se tiene (111) y (200) los cuales son los más intensos en el patrón de difracción.

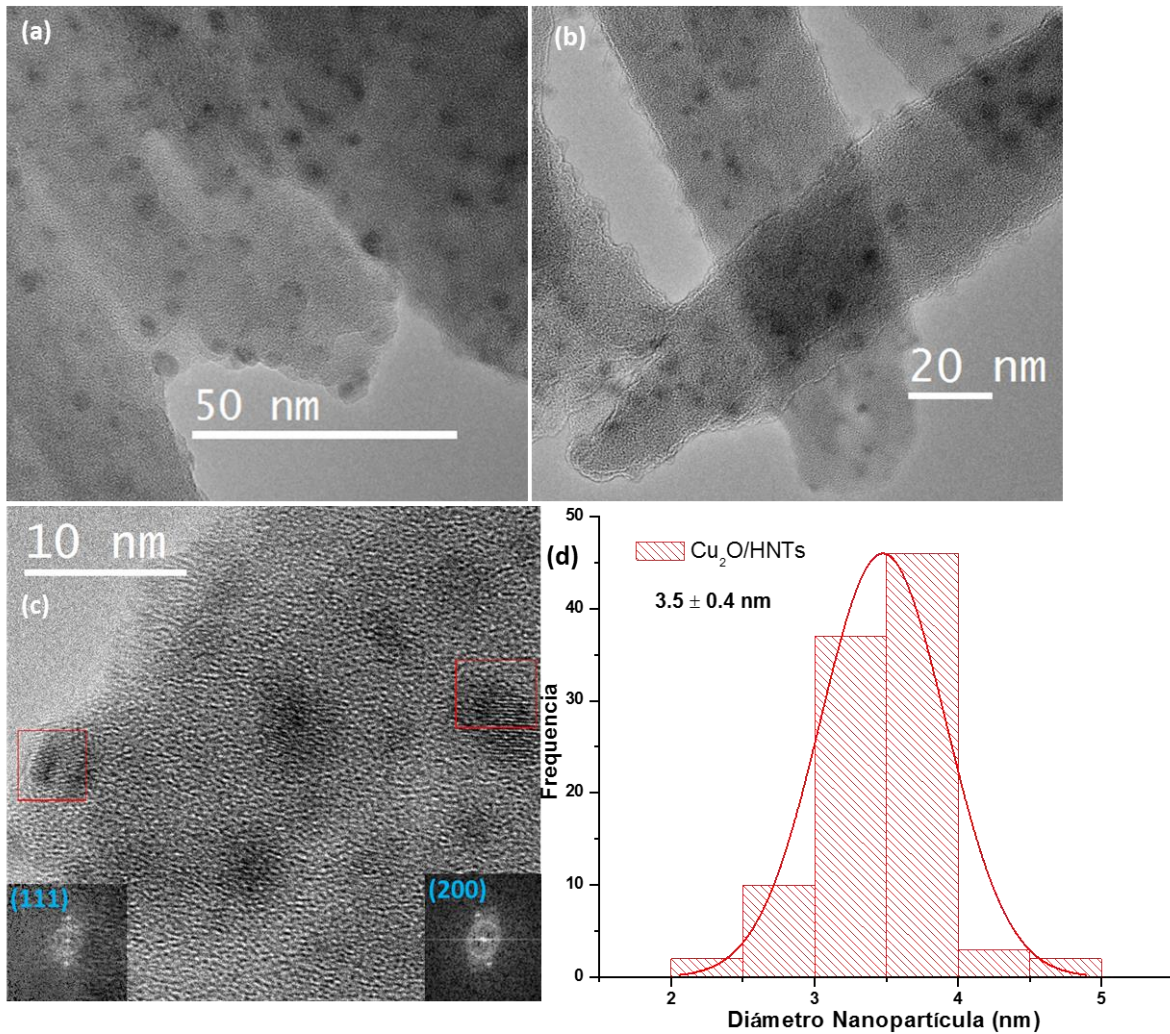


Figura 4.41 (a) (b) (c) imágenes HR-TEM para nanocomposito Cu_2O -HNT (d) Distribución de tamaño de partícula

En la figura 4.42 se muestra diversas imágenes HR-TEM para las nanoestructuras de Cu_2O . Mediante la imagen (b) se evidencia la obtención de nanocubos de Cu_2O ; sin embargo, se tiene la certeza que los nanocubos forman aglomeraciones de gran tamaño con forma de “flores” como se observa en la imagen (a). Esta disposición de las nanoestructuras ofrece una menor cantidad de sitios activos y por tanto eficiencia en el material si se requiere utilizarlo para reacciones de fotocatalisis. También fue posible asociar ciertas distancias interplanares en los nanocubos a planos del patrón de difracción, en la imagen (c) se puede identificar el plano expuesto como (200).

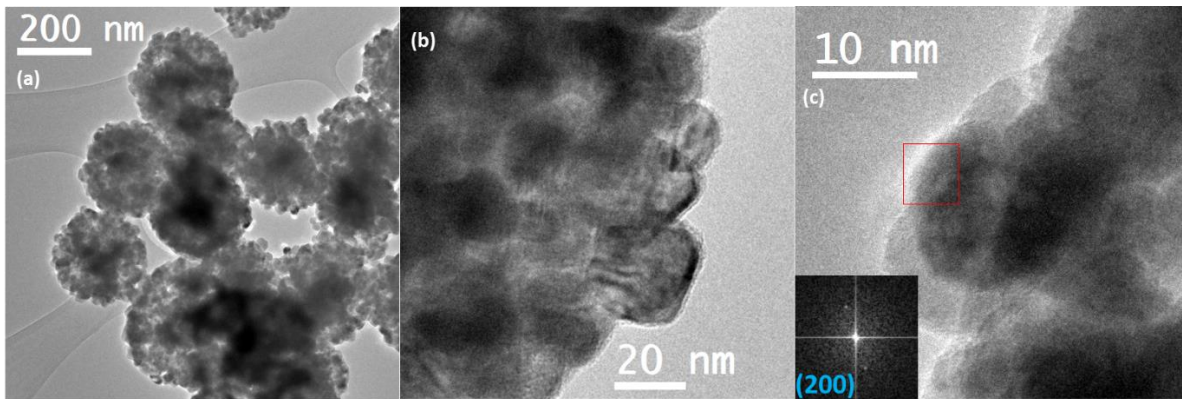


Figura 4.42 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM) para nanoestructuras de Cu_2O

En general con los resultados obtenidos se manifiesta la capacidad de los nanotubos de halloysita para la dispersión de las nanopartículas de Cu_2O .

4.6 Síntesis de óxido cúprico (CuO)

Las nanoestructuras de óxido cúprico se obtuvieron a partir de la oxidación a 375°C de NPs Cu_2O . La estructura cristalina y las fases presentes fueron caracterizadas por difracción de rayos X.

En la figura 4.43(a) se muestra el patrón de difracción obtenido para CuO nanoestructurado, se observan los picos representativos de la fase monoclinica del CuO a 32.65° , 35.58° , 38.79° , 48.80° , 53.53° , 58.40° y 61.61° , los cuales se ajustan a la PDF 072-0629. El ensanchamiento de los picos evidencia un tamaño de cristalita pequeño; adicionalmente en el patrón de difracción no se observan impurezas tales como Cu_2O .

En la sección (b) de la figura se observa la estructura cristalina de CuO que pertenece al sistema monoclinico y tiene simetría C_{62h} . La celda unitaria de óxido cúprico tiene cuatro fórmulas unitarias; el átomo de cobre tiene número de coordinación cuatro lo que significa que está unido a cuatro átomos vecinos de oxígeno en una configuración aproximadamente cuadrada planar en el plano (110).^[93]

Resultados y Discusión

Los parámetros de la red de óxido cúprico son $a=4.653 \text{ \AA}$ $b=3.410 \text{ \AA}$ $c=5.108 \text{ \AA}$ $\beta=99.48^\circ$, el volumen de celda es 79.94 \AA^3 .

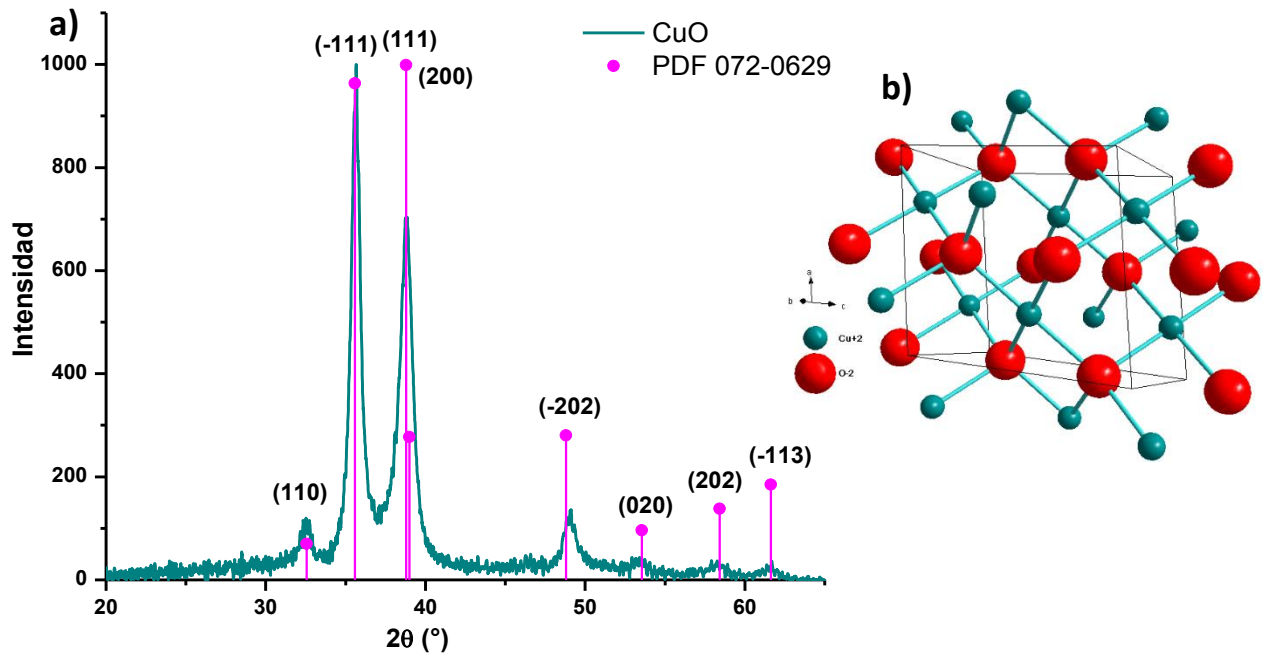


Figura 4.43 (a) Patrón de difracción de rayos X (b) Estructura cristalina de CuO

En la figura 4.44 se muestra el patrón de difracción obtenido para el nanocomposito CuO-HNT. Se puede apreciar que los picos más intensos en el patrón de difracción son atribuidos a nanotubos de halloysita; estas reflexiones son más angostas debido al aumento en la cristalinidad durante el proceso de calentamiento para la obtención de CuO. Los picos asociados a la fase de CuO son (-111), (111), y (200) los cuales son los de mayor intensidad en la PDF 072-0629.

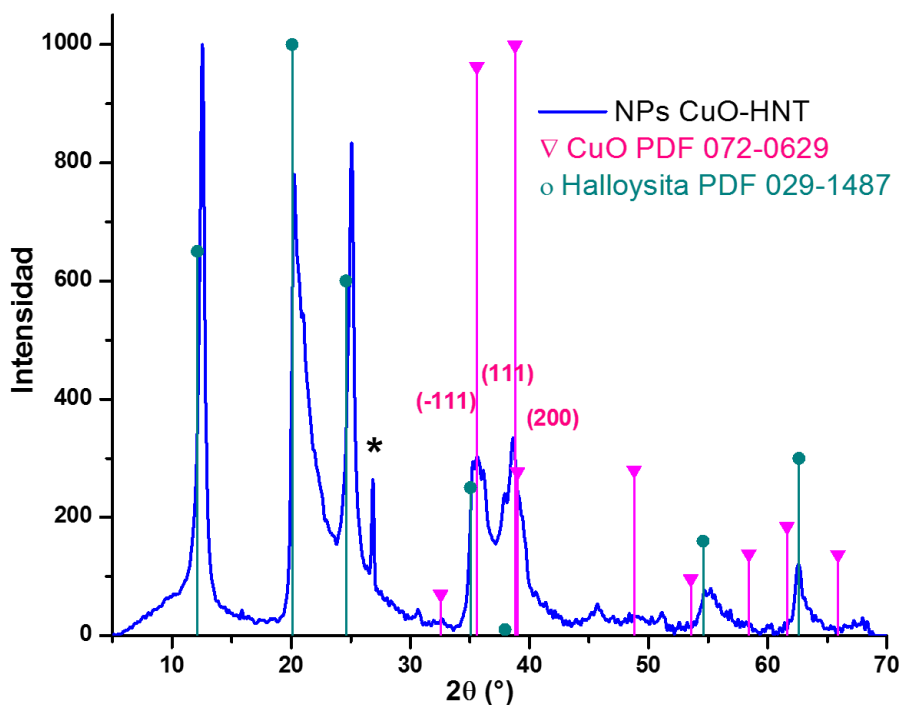


Figura 4.44 Patrón de difracción de rayos X del nanocomposito CuO-HNT

También se utilizó espectroscopia vibracional. IR y Raman, para la caracterización del material. Para la fase monoclinica de CuO con grupo puntual C_{6h}^{2h} la teoría de grupos predice los siguientes modos vibracionales es $\Gamma_{RA} = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$. Entre estos modos vibracionales, se tiene tres modos acústicos ($A_u + 2B_u$) y nueve fonones ópticos; de los cuales seis modos son activos en infrarrojo ($3A_u + 3B_g$) y tres modos activos en Raman ($A_g + 2B_g$)^[65-93].

En la figura 4.45 se muestran los espectros IR obtenidos para las nanoestructuras de CuO (a) y el nanocomposito CuO-HNT (b). Se puede observar en la sección (a) de la figura una banda débil y ancha alrededor de 3500 cm^{-1} que es asociada a la vibración de extensión de agua adsorbida en la superficie del material, la banda ubicada en 583 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de la fase CuO monoclinica. En la sección (b) las bandas que se observan corresponden a los modos vibracionales de los nanotubos de halloysita, los cuales no presentan un desplazamiento significativo debido a la presencia de CuO.

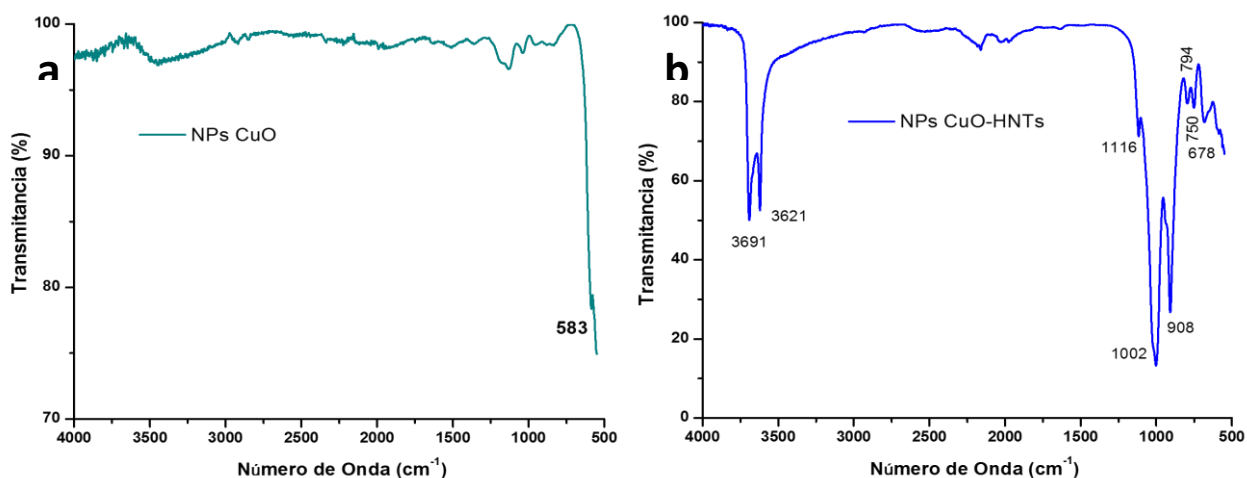


Figura 4.45 Espectros FTIR (a) nanoestructuras de CuO (b) nanocomposito CuO-HNTs

La espectroscopia Raman es una herramienta útil para el estudio de las fases y estructuras en óxidos; puede existir cambios en la frecuencia Raman o el ancho de banda puede ampliarse debido al tamaño de cristal. En el espectro Raman de CuO que se muestra en la figura 4.46, se pueden observar tres bandas asociadas a los modo de vibración, A_g (279.2 cm⁻¹), $B_g^{(1)}$ (332.8 cm⁻¹), y $B_g^{(2)}$ (611.3 cm⁻¹).^[94] Se ha informado que la intensidad de Raman está relacionada con el tamaño de grano; por tanto, el desplazamiento a menor número de onda de las señales obtenidas con respecto a lo reportado en la literatura se asocia a efectos de tamaño. Cabe señalar que los defectos de cristal, cuyo número aumenta rápidamente a medida que disminuye el tamaño del grano, debido a la gran relación superficie/volumen, podrían contribuir significativamente al espectro Raman, ya que todos los tres modos Raman en CuO sólo se refieren a la vibración de átomos de oxígeno.^[95] La banda que aparece en 1037.1 cm⁻¹ se asocia a un proceso multifonónico y se asocia al proceso de acoplamiento inharmónico entre los fonones en un sólido polar. Las bandas que aparecen en 466.5 cm⁻¹ y 776.7cm⁻¹ pueden ser asociadas a Cu₂O remanente del proceso de calcinación.^[96]

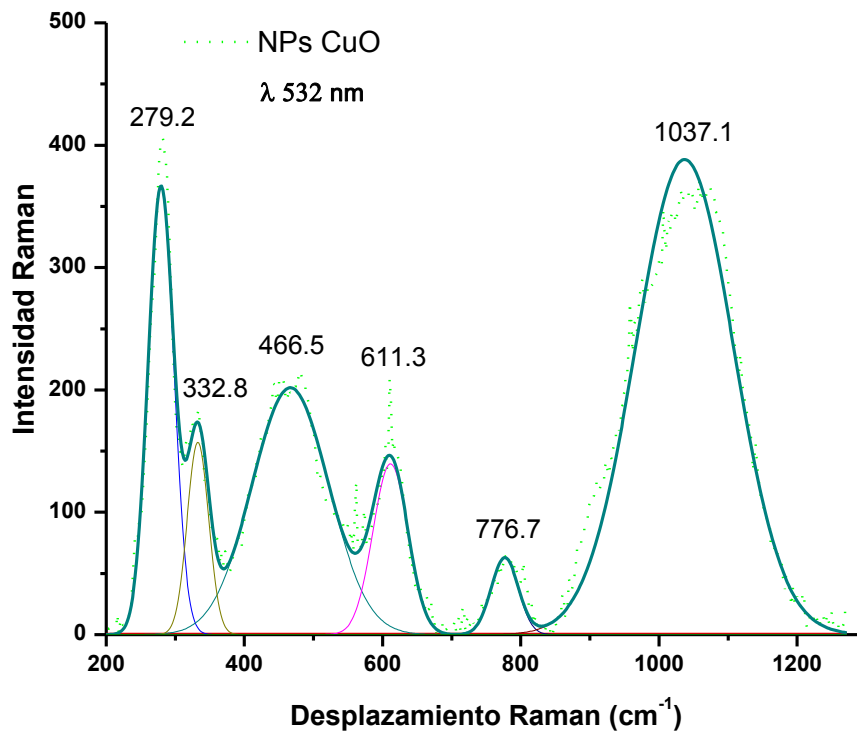


Figura 4.46 Espectro de dispersión Raman para nanoestructuras de CuO

En la figura 4.47 se observa el espectro de dispersión Raman para el nanocomposito CuO-HNT. La banda de mayor intensidad corresponde a la transición multifonónica ($2B_g$), la intensidad de esta banda está relacionada con la morfología de las nanoestructuras de CuO. Adicionalmente se puede observar las tres bandas asociadas a los modos de vibración característicos para CuO, A_g (271.1 cm^{-1}), $B_g^{(1)}$ (335.1 cm^{-1}), y $B_g^{(2)}$ (639.4 cm^{-1}), la intensidad de estas bandas es muy pequeña comparada con la transición multifonónica.

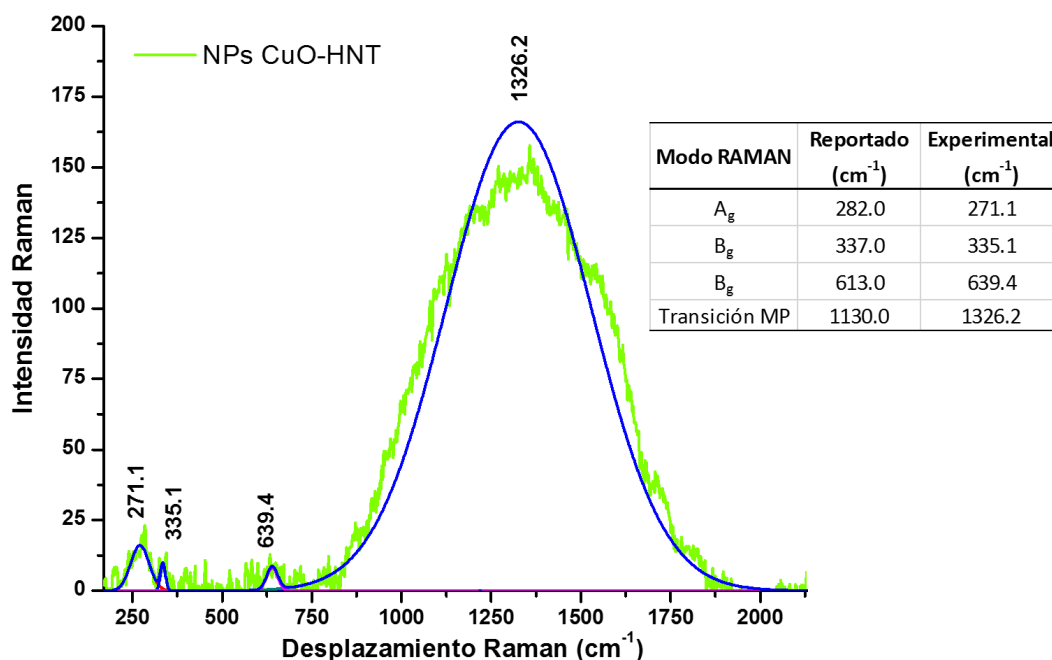


Figura 4.47 Espectro de dispersión Raman para nanocomposito CuO-HNT

La técnica de absorción UV-Vis constituye un método rápido y no destructivo para conocer las propiedades ópticas de los materiales semiconductores. El *band gap* óptico de un material semiconductor puede calcularse a partir de su espectro de absorción usando la relación de Tauc.

La figura 4.48(a) muestra el espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis en el intervalo de 250 y 850 nm para el CuO; el pico de absorción en ~500nm está probablemente relacionado con la transición electrónica que tiene lugar desde la banda de valencia hasta la banda de conducción y puede ser afectado en función al tamaño de partícula. En la sección (b) se muestra la gráfica $(Ah\nu)^{1/2}$ vs E(eV) (transición óptica indirecta) para la determinación del valor del *band gap*, el cual fue de 1.55 eV, lo que indica un corrimiento hacia el azul, en comparación con el CuO en forma microcristalina 1.2eV.^[97] La variación de *band gap* puede relacionarse con efectos de confinamiento cuántico en las nanoestructuras, también la absorción puede alterarse por morfología y cristalinidad del material.

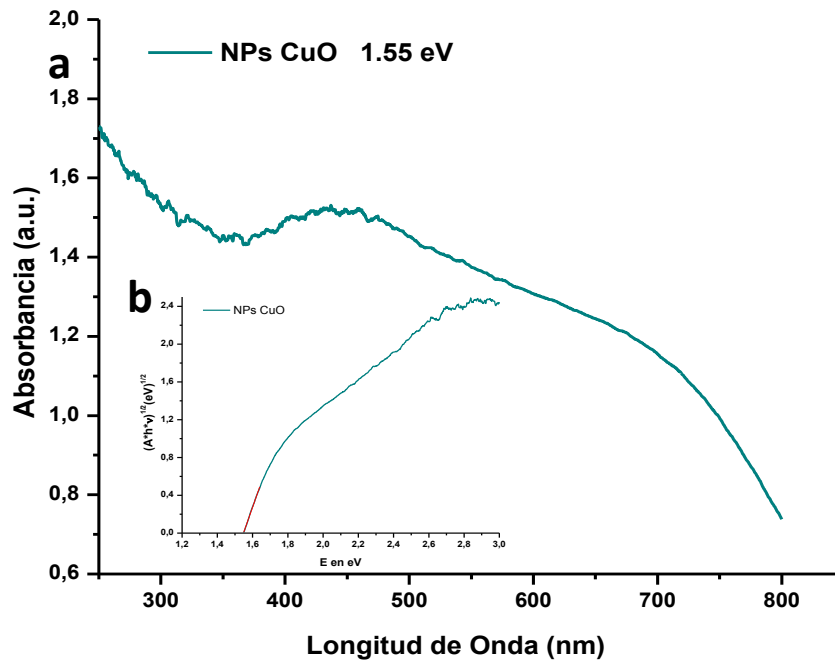


Figura 4.48 (a) Espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis de CuO y (b) gráfica de $(A-h\nu)^{1/2}$ vs E (eV) para evaluar el intervalo de banda de CuO

En la figura 4.49 (a) se muestra el espectro de absorción electrónica para nanocomposito CuO-HNT, se puede observar la transición banda-banda alrededor de 500 nm. En la sección (b) de la figura se muestra la gráfica $(A-h\nu)^{1/2}$ vs E (eV) para la determinación del valor de *band gap* el cual es de 1.54 eV. Este valor presenta un corrimiento con respecto al valor de *band gap* reportado para el material microcristalino; sin embargo, no existe variación apreciable con respecto a las nanopartículas sin nanotubos de halloysita. Considerando que el valor de *band gap* está relacionado al tamaño de partícula puede proponer que no existe una variación de tamaño significativa en el nanocomposito con respecto a las nanoestructuras por sí solas. Por lo tanto, las aglomeraciones de NPs CuO están formadas por partículas de tamaño similar a las NPs CuO sintetizadas utilizando halloysita.

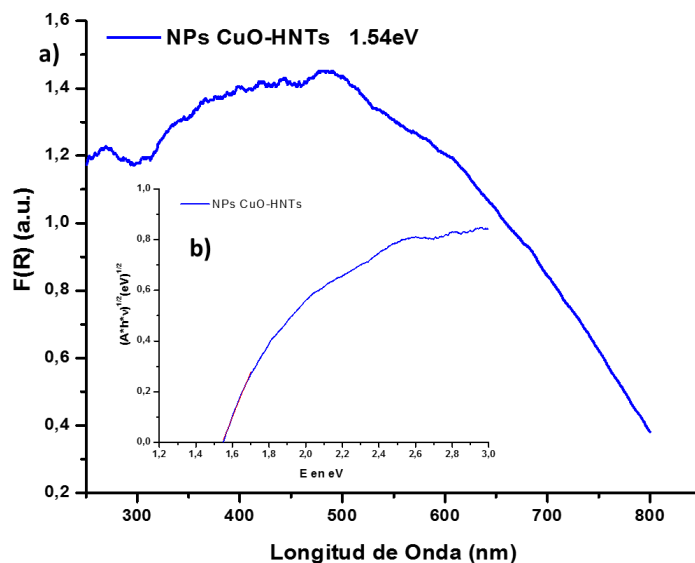


Figura 4.49 (a) Espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis de nanocomposito CuO-HNT y (b) gráfica de $(A-h\nu)^{-1/2}$ vs E (eV) para evaluar el intervalo de banda de nanocomposito CuO-HNT

Se utilizó microscopía de barrido electrónico (SEM) para conocer la dispersión de NPs de CuO sobre nanotubos de halloysita utilizando análisis de mapeo EDS. En la figura 4.50 se muestra una imagen SEM del nanocomposito, donde se puede apreciar estructuras alargadas que corresponde a los nanotubos de halloysita. Con el análisis de mapeo EDS, es posible establecer que las nanoestructuras de CuO presentan una dispersión relativamente homogénea sobre halloysita que se encuentra formada básicamente por Si y Al.

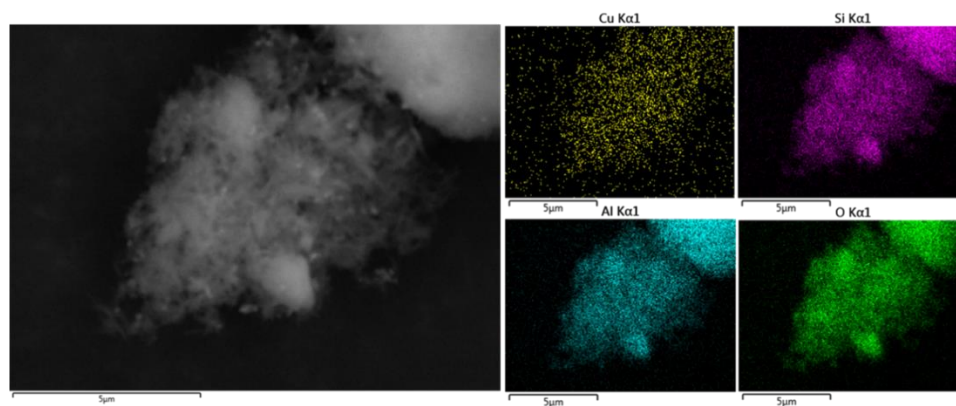


Figura 4.50 Imagen de microscopía SEM y análisis de mapeo EDS para nanocomposito CuO-HNT

Por otro lado, en la figura 4.51 se muestra imágenes con distinta amplificación de nanoestructuras de CuO. Se puede observar que la morfología de las nanoestructuras corresponde a “esferas” de tamaño homogéneo que se encuentra aglomeradas entre sí.

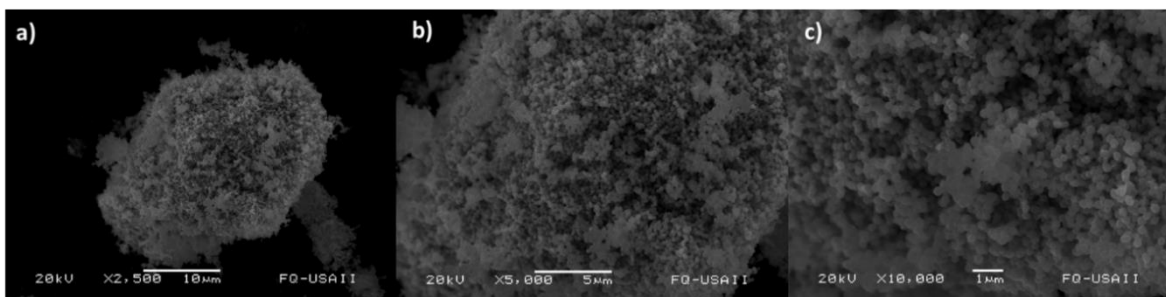


Figura 4.51 Imágenes SEM de nanoestructuras de CuO

En la figura 4.52 (a) (b) y (d) se muestran imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión para el nanocomposito CuO-HNT. Las “manchas” de morfología esférica que se observan, corresponden a nanopartículas de CuO. Las imágenes obtenidas no fueron suficientes para elaborar una distribución de tamaño de partícula; sin embargo, se establece que el tamaño promedio oscila en 6nm. Es importante destacar la función de los nanotubos de halloysita al mantener el sistema sin aglomeraciones, lo cual puede constituir una ventaja del uso de halloysita. Adicionalmente en la imagen (c) se realizó el cálculo de la distancia interplanar utilizando transformada de Fourier, fue posible asociar la distancia al plano (110) del patrón de difracción de CuO.

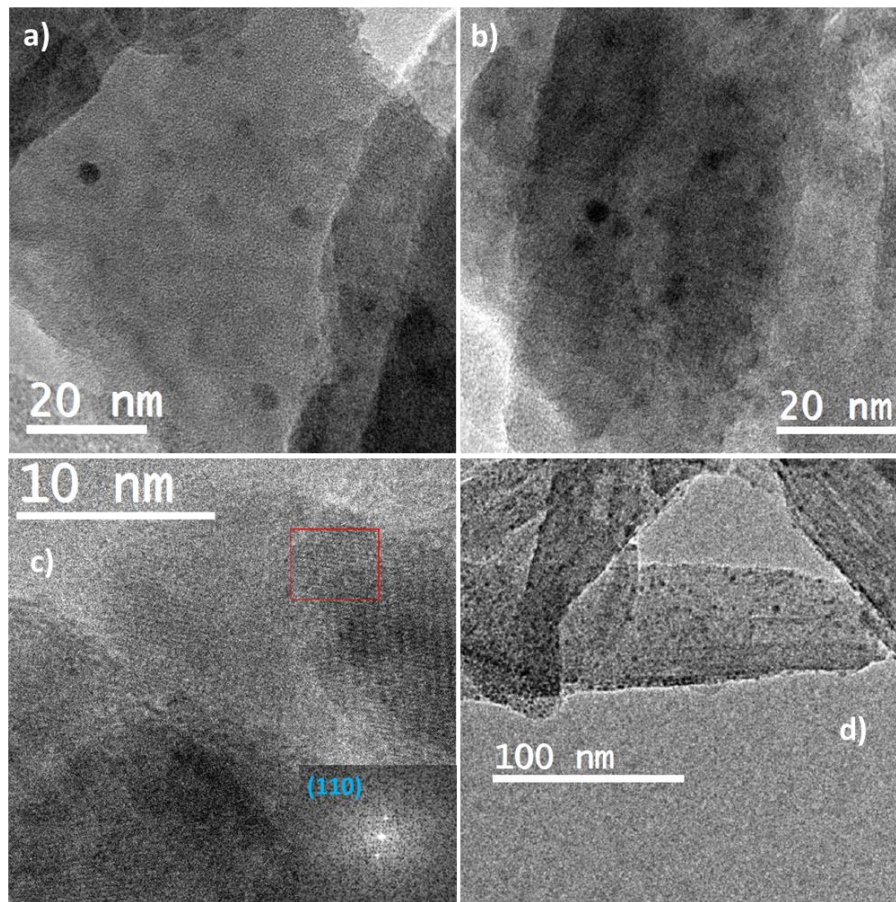


Figura 4.52 Imágenes TEM para nanocomposito CuO-HNT

En la figura 4.53 (a) y (b) se aprecia los aglomerados de nanoestructuras de CuO, es posible notar que se encuentran formados por partículas de distintos tamaños en la escala nanométrica. En la sección (c) fue posible obtener el valor de la distancia interplanar en las nanopartículas para asociarla al plano (110) del patrón de difracción de CuO monoclinico, para de esta manera corroborar la fase obtenida.

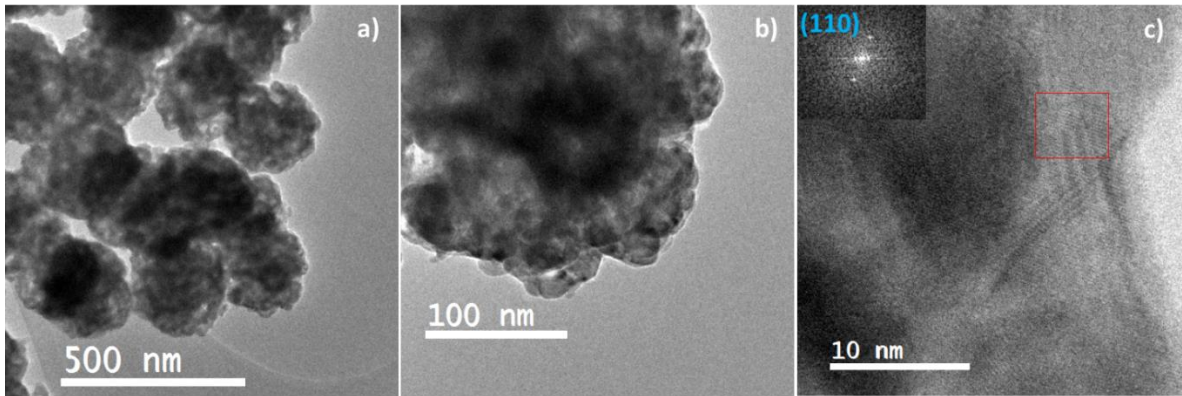


Figura 4.53 Imágenes TEM para nanoestructuras de CuO

En conclusión, con los resultados obtenidos se evidencia que el uso de nanotubos de halloysita en la síntesis de nanoestructuras de CuO permite mantener las nanopartículas dispersas en el soporte.

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas

En este capítulo se detallan las conclusiones y perspectivas del trabajo de investigación

5 Conclusiones y Perspectivas

5.1 Conclusiones

- Se realizó la caracterización de los nanotubos de halloysita destacando que, debido a su estructura enrollada de multicapas, tienen una cantidad menor de grupos hidroxilo en la superficie externa, en comparación con otros filosilicatos, lo que contribuye a la dispersión eficiente de las nanopartículas sintetizadas.
- Se efectuó exitosamente la preparación de nanopartículas de óxido cuproso (Cu_2O), óxido cúprico (CuO), bismuto cerovalente (Bi), carbonato de bismutilo ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) y sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) utilizando métodos de síntesis coloidal; se realizó caracterización estructural y morfológica de las nanopartículas sintetizadas.
- La síntesis de nanocompositos nanopartículas-halloysita (NPs-HNT) es un excelente recurso para disminuir la agregación de nanopartículas, debido a las distintas características químicas de la pared exterior e interior de los nanotubos de halloysita.
- Se realizó la caracterización estructural, así como también el análisis de la morfología, de las nanopartículas y nanocompositos sintetizados mediante difracción de rayos X, técnicas espectroscópicas UV-vis, FTIR, Raman, microscopia electrónica SEM-EDS y TEM.
- Se obtuvieron varios nanocompositos utilizando nanotubos de halloysita y nanopartículas de óxido cuproso (Cu_2O), óxido cúprico (CuO), bismuto cerovalente (Bi), carbonato de bismutilo ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) y sulfuro de bismuto (Bi_2S_3). Los nanocompositos constituyen una manera eficiente de controlar el crecimiento, es decir, morfología y tamaño, durante la síntesis de nanopartículas.
- La carga negativa en la superficie externa de los nanotubos de halloysita compuesta por grupos siloxano es una propiedad que se aprovechó para la absorción de cationes como Cu^{2+} , Bi^{3+} o especies catiónicas polinucleares

$[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ formadas en agua; de esta manera se logra un crecimiento controlado (morfología y tamaño) de las nanopartículas sintetizadas.

- Un hallazgo importante es la estabilización de NPs Bi CV en medio acuoso utilizando nanotubos de halloysita. El proceso de captura de CO_2 del ambiente para formar estructuras de carbonato de bismuto es retardado cuando se tiene el nanocomposito NPs Bi CV-HNT.
- El cambio en la morfología, desde nanoplacas de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ hasta nanopartículas de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ en el nanocomposito $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT evidenció la capacidad de los nanotubos de halloysita para ser utilizados como modelos o plantillas en la síntesis de nanopartículas.
- La variación en los tiempos de impregnación utilizados durante la síntesis del nanocomposito $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT ayudó a vencer las grandes fuerzas de cohesión de las moléculas de agua en la parte interna y externa de los nanotubos; y también es posible la difusión de las especies de bismuto catiónico dentro del interior de los nanotubos de halloysita.
- El nanocomposito Bi_2S_3 -HNT constituye una alternativa para la adecuada dispersión de las nanopartículas de sulfuro de bismuto, evitando su aglomeración; sin embargo, se observó un aumento en el tamaño de partícula al utilizar nanotubos de halloysita en la síntesis.
- Para los nanocompositos Cu_2O -HNT y CuO -HNT fue notorio el efecto de los nanotubos de halloysita en el control de tamaño y disminución de agregación de las nanopartículas. En el caso de las estructuras de Cu_2O se vuelven estables cuando su tamaño se encuentra en la escala nanométrica, la capacidad de controlar el tamaño de nanopartícula permite modificar el valor de brecha energética y lo cual puede derivar en mejoras en la actividad fotocatalítica.
- En la síntesis de nanopartículas de Cu_2O y su correspondiente composito con nanotubos de halloysita se utilizaron dos agentes reductores, ácido ascórbico y D-glucosa. Se observó que el poder reductor de estos agentes depende tanto de

su concentración y la temperatura de la reacción; para el caso de la reducción utilizando ácido ascórbico la reacción tardó menos tiempo y se llevó a cabo a temperatura ambiente en medio acuoso.

5.2 Perspectivas

- Los materiales sintetizados (CuO , Cu_2O , $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, Bi_2S_3) presentan gran variedad de aplicaciones; entre estas, las aplicaciones fotocatalíticas son de gran interés para la comunidad científica. Adicionalmente el uso de nanocompositos en este tipo de aplicaciones permitirá utilizar cantidades menores de catalizador.
- La síntesis de nanocompositos utilizando nanotubos de halloysita pretende mejorar la eficiencia de los materiales, aumentando la cantidad de sitios activos para las reacciones catalíticas.
- Los nanocompositos basados en estructuras de cobre (Cu_2O -HNT y CuO -HNT) serán utilizados como catalizadores testigo en aplicaciones de fotocatalisis para la reducción de CO_2 dentro de otro proyecto en el grupo de investigación.
- En los nanocompositos basados en estructuras de bismuto (Bi_2S_3 -HNT y $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT) la capacidad de modificación del valor de brecha energética en función del tamaño de partícula ofrece mayores ventajas para el uso del material.
- El nanocomposito NPs Bi CV-HNTs puede ser utilizado para desarrollar nuevas metodologías para la síntesis de otros materiales basados en bismuto.
- Se propone realizar análisis de energía de enlace mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar con mayor precisión la interacción que existe entre las nanopartículas y los nanotubos de halloysita.

Anexos

En esta sección se muestran resultados para complementar la información obtenida en el desarrollo de esta tesis.

6 Anexos

6.1 Anexo A: Intercalación de DMSO en nanotubos de halloysita

En la figura 6.3 se muestra el patrón de difracción de nanotubos de halloysita después del proceso de intercalación de DMSO. Tal como se ha detallado con anterioridad, la reflexión correspondiente al plano (001) de halloysita se desplaza a ángulos menores, demostrando de esta manera un ensanchamiento de la intercapa.

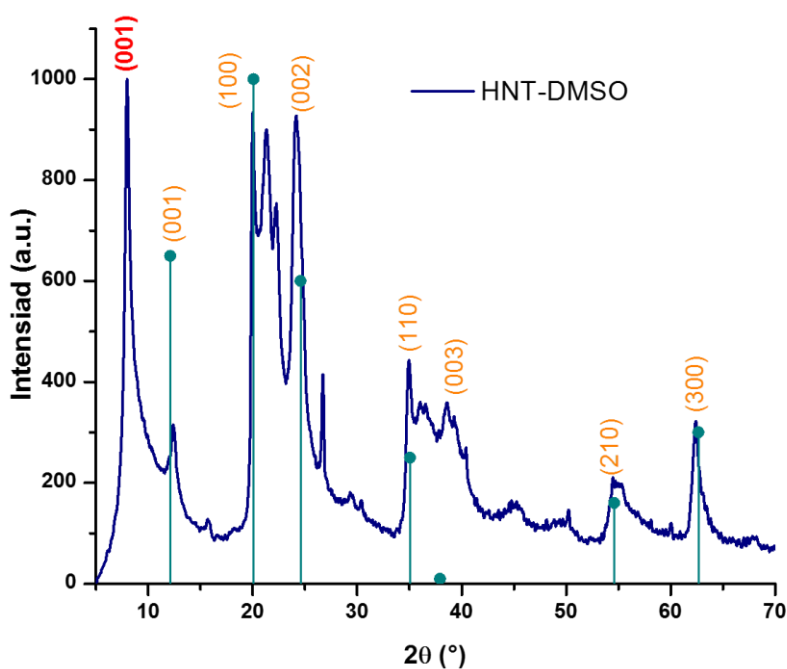


Figura 6.1 Patrón de difracción de rayos X de HNT-DMSO

6.2 Anexo B: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para NPS Bi CV-HNT

En la figura 6.2 se muestra imágenes SEM del nanocomposito NPs Bi CV-HNT. En las imágenes la morfología no es muy clara y no es posible distinguir nanotubos. En base a la imagen de electrones retrodispersados se identifica un ligero contraste que está asociado a la composición, cabe la posibilidad de que sea debido a la formación de carbonato de bismutilo en la superficie de los nanotubos de halloysita.

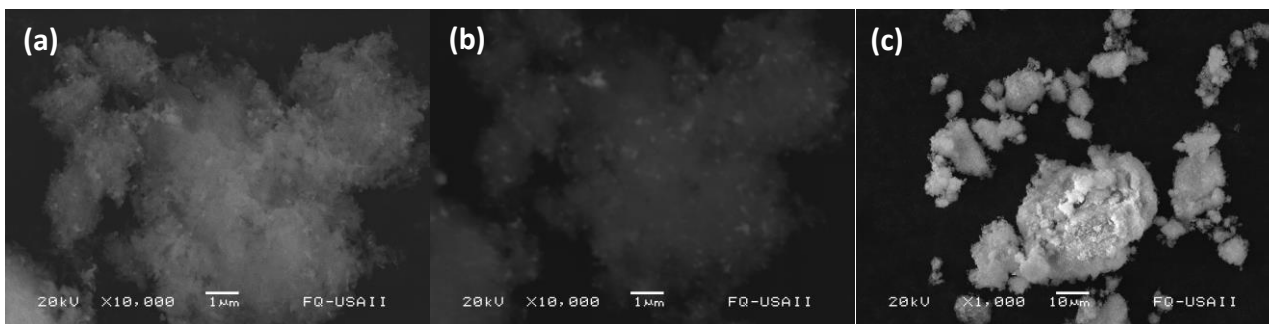


Figura 6.2 Imágenes SEM de NPs Bi CV-HNT (a) y (c) detector electrones secundarios (b) detector de electrones retrodispersados

6.3 Anexo C: Caracterización de nanocomposito NPs $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT utilizando 12 horas como tiempo de impregnación.

En la figura 6.3 se muestra el patrón de difracción para el nanocomposito NPs $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT cuando se utilizó 12 horas de impregnación. Las reflexiones observadas en el patrón de difracción se asocian tanto a la fase de halloysita como la fase de carbonato de bismutilo y no aparecen señales adicionales.

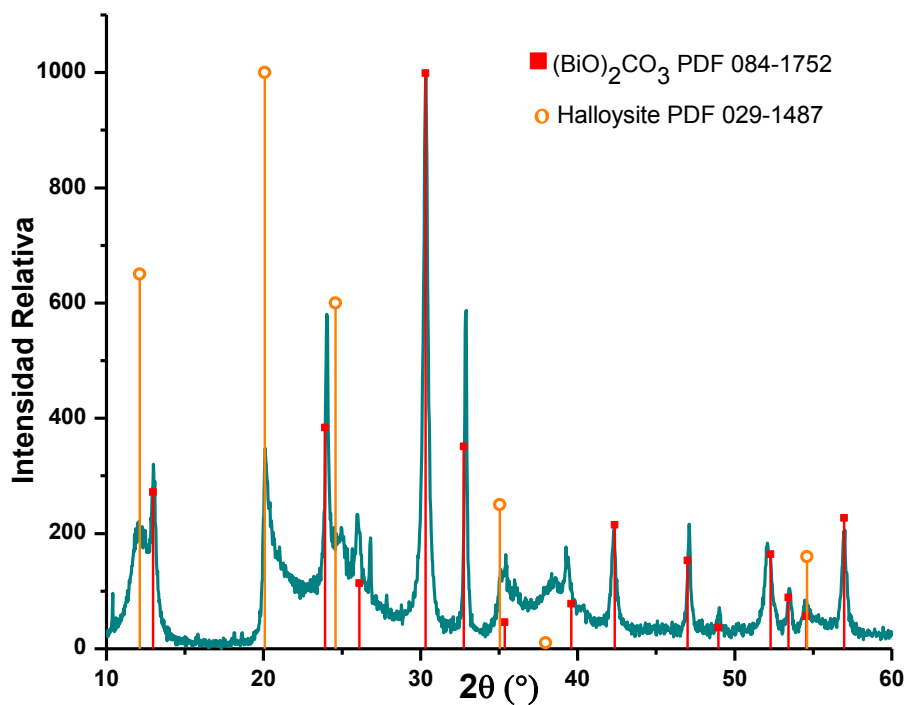


Figura 6.3 Patrón de difracción de rayos X de nanocomposito NPs $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT utilizando 12 horas de impregnación

En la figura 6.4 se muestra distintas imágenes HR-TEM del nanocomposito NPs $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNTs y la distribución de tamaño de partícula. Se puede apreciar que, debido al tiempo de impregnación utilizado, las nanopartículas no tienen un crecimiento exclusivo en los nanotubos de halloysita. Adicionalmente, se observa que las nanopartículas se encuentran ligeramente aglomeradas.

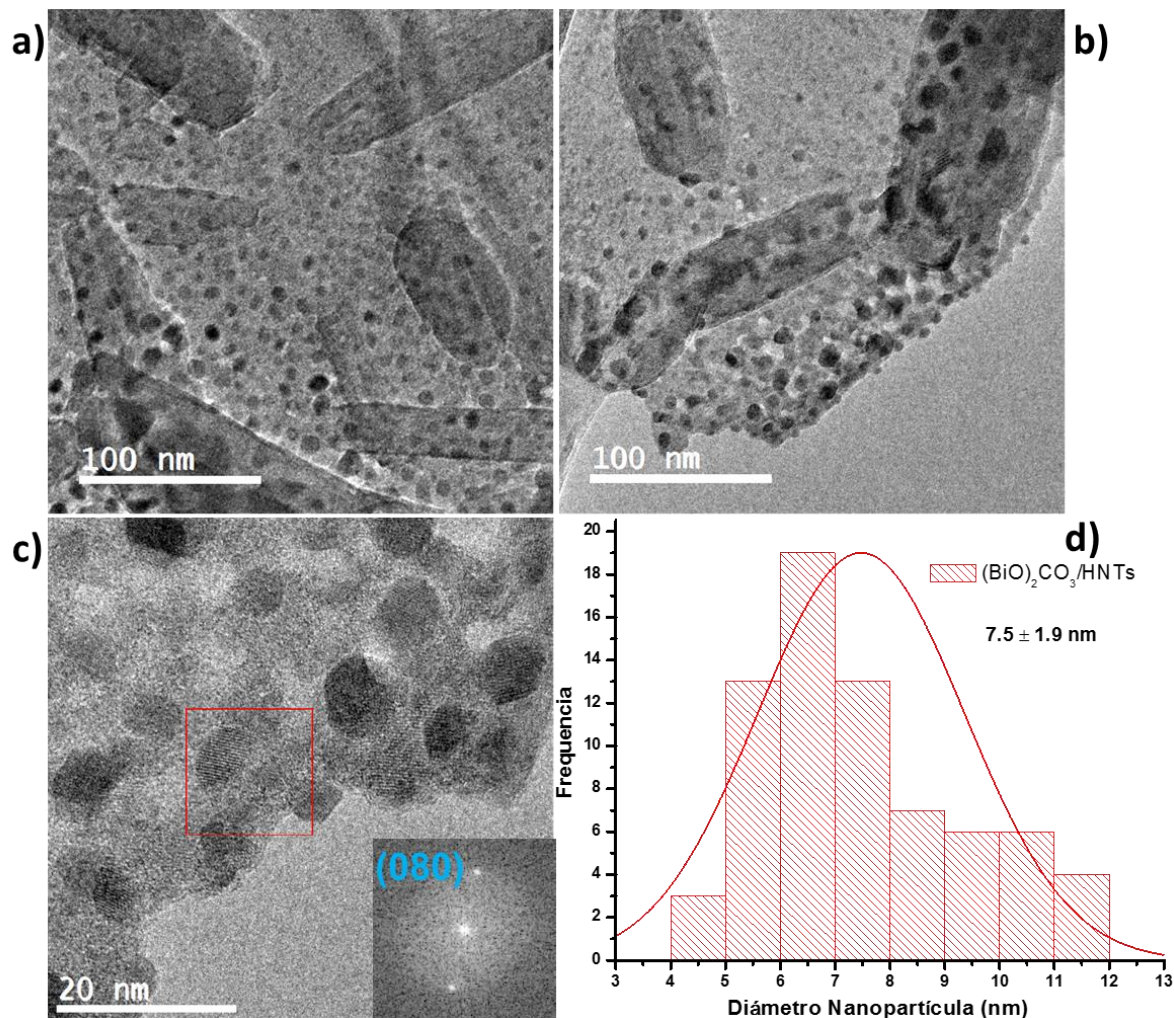


Figura 6.4 (a) (b) y (c) imágenes HR-TEM (d) distribución de tamaño de partícula para nanocomposito NPS $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -HNT

6.4 Anexo D: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para nanopartículas de Bi_2S_3

En la figura 6.5 se muestra imágenes SEM de nanopartículas de sulfuro de bismuto, se observa que presentan alta cohesión entre ellas, formando placas de gran tamaño.

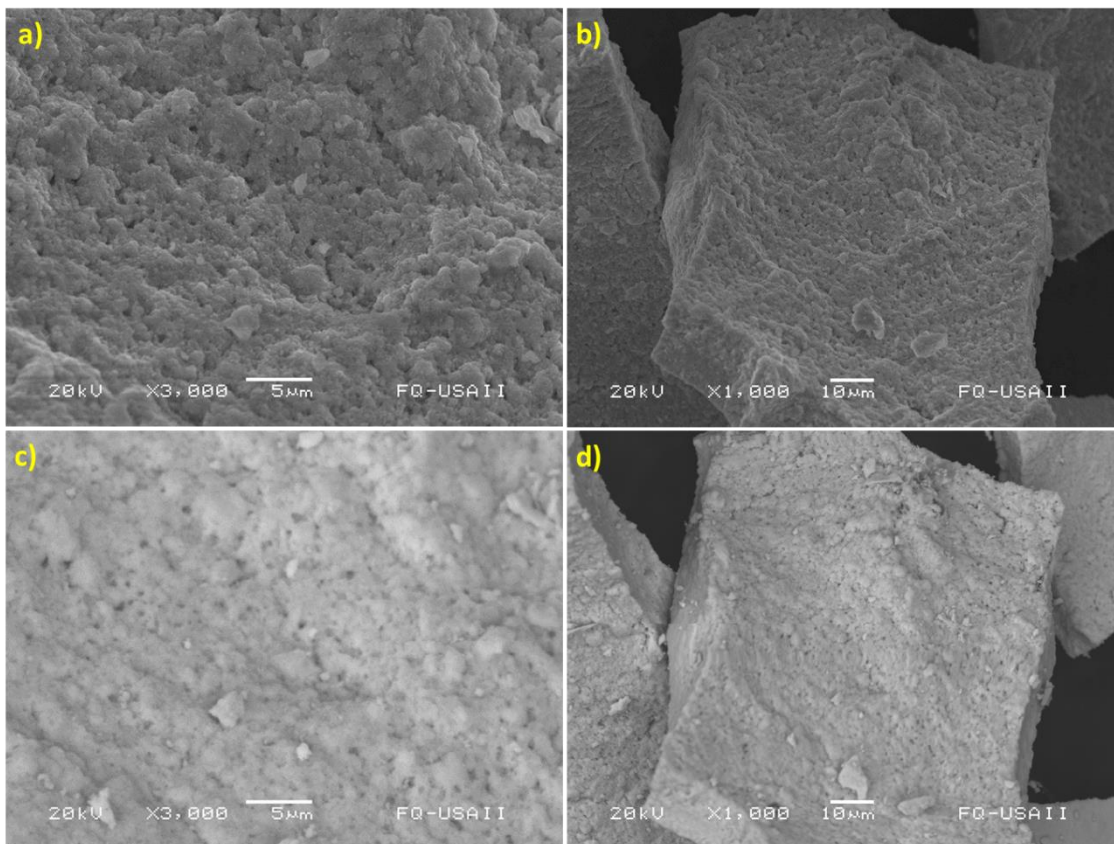


Figura 6.5 Imágenes SEM para NPs Bi_2S_3 (a) y (b) detector de electrones secundarios (c) y (d) detector de electrones retrodispersados

6.5 Anexo E: Caracterización de nanocomposito Cu_2O -HNT utilizando glucosa como agente reductor

En la figura 6.6 se muestra el patrón de difracción del nanocomposito NPs Cu_2O -HNTs, cuando se utilizó glucosa como agente reductor. Las reflexiones observadas en el patrón de difracción se asocian tanto a la fase de halloysita como la fase de óxido cuproso y no aparecen señales adicionales.

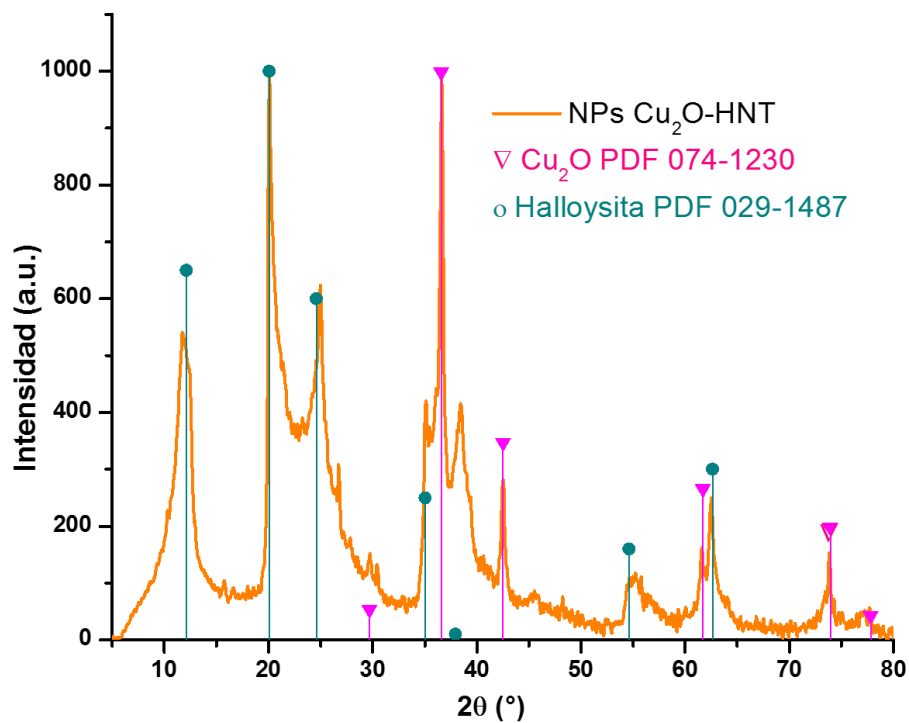


Figura 6.6 Patrón de difracción de rayos X de nanocomposito NPs Cu_2O -HNT utilizando glucosa como agente reductor

En la figura 6.7 se muestra imágenes HR-TEM del nanocomposito NPs Cu_2O -HNT. Se puede observar que las nanopartículas de Cu_2O se encuentran dispersas en los nanotubos de halloysita, el tamaño promedio es de 5.3 nm. Utilizando transformada de Fourier es posible obtener el valor de la distancia interplanar para asociar a un plano del patrón de difracción de Cu_2O .

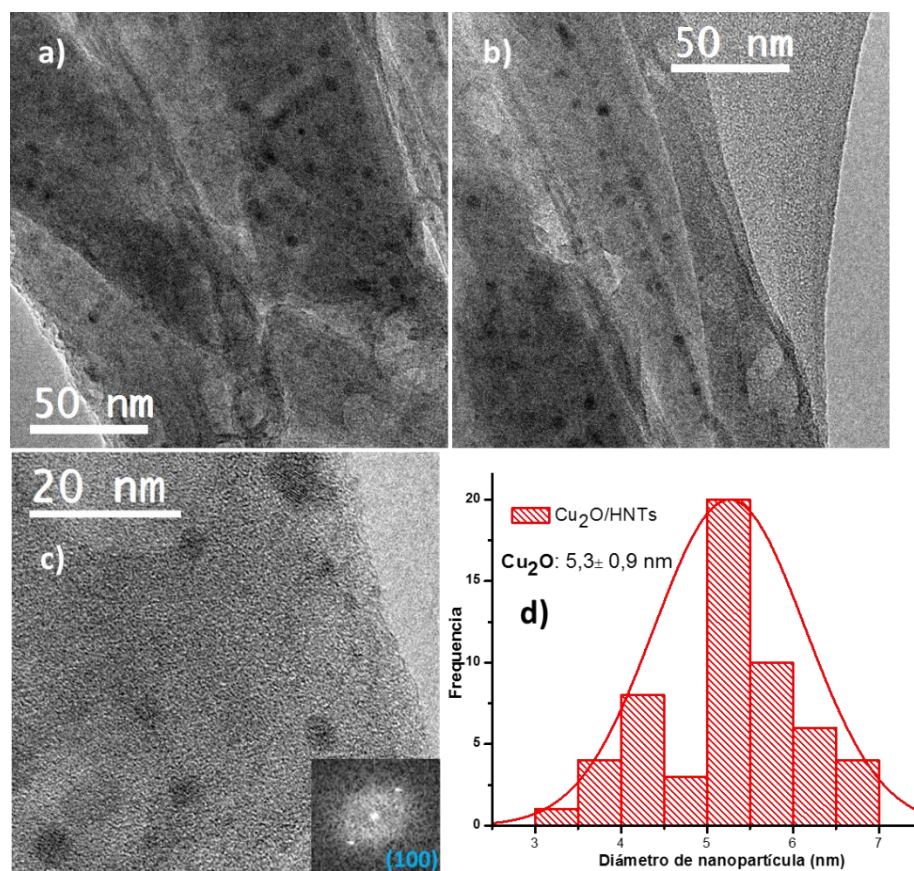


Figura 6.7 (a) (b) y (c) imágenes HR-TEM (d) distribución de tamaño de partícula para nanocomposito NPs Cu₂O-HNT

6.6 Anexo F: Imagen SEM y análisis de mapeo EDS para nanopartículas de CuO y Cu₂O.

En la figura 6.8 se muestra una imagen SEM y en análisis de mapeo EDS para nanopartículas de CuO. Los mapeos evidencian que no existe elementos adicionales en las nanopartículas sintetizadas.

En la figura 6.9 se muestra una imagen SEM y en análisis de mapeo EDS para nanopartículas de Cu₂O. Los mapeos evidencian que no existe elementos adicionales en las nanopartículas sintetizadas.

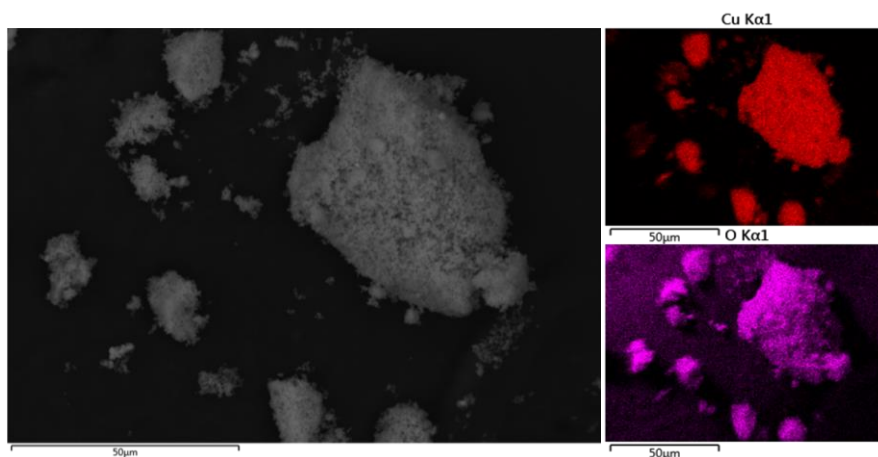


Figura 6.8 Imagen SEM y análisis de mapeo EDS para NPs de CuO

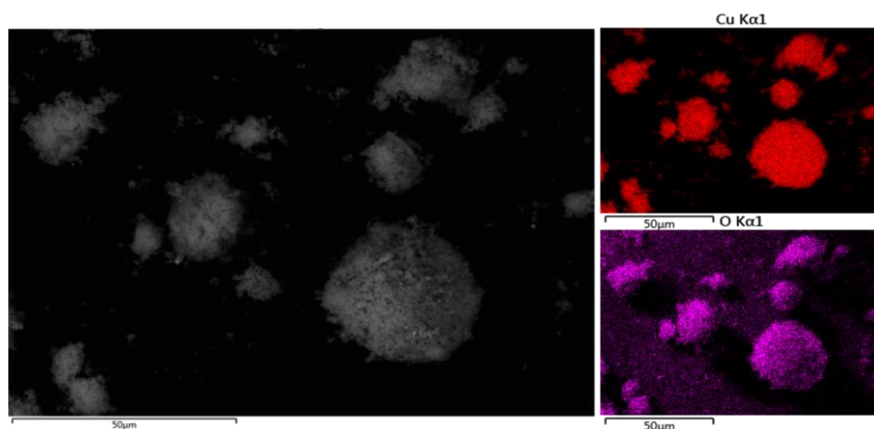


Figura 6.9 Imagen SEM y análisis de mapeo EDS para NPs de Cu₂O

6.7 Anexo G: Síntesis y caracterización de nanocomposito Fe₃O₄-HNT

Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro (Fe₃O₄) y nanocomposito con halloysita

Para la síntesis de nanopartículas de Fe₃O₄ (NPs Fe₃O₄) se preparó una solución con 584.35 mg FeCl₃•6H₂O y 309.49 mg FeSO₄•7H₂O en 100 ml de agua desionizada y burbujeadada con argón. Se mantiene el sistema a 60°C hasta la completa disolución de las sales. Luego se agregó gota a gota y en caliente NH₄OH hasta alcanzar el pH final de la suspensión de 9. La suspensión se mantiene a 70°C por tres horas. El sólido obtenido fue de color negro presentaba propiedades magnéticas, se lavó tres veces con agua destilada y tres veces con etanol.

Para la síntesis del nanocomposito con halloysita, se colocó 256.89 mg de nanotubos de halloysita en el medio de reacción detallado con anterioridad. Se mantuvo la suspensión con agitación magnética por dos horas antes de agregar NH_4OH . La suspensión es inicialmente naranja y al agregar HNT se torna turbia pero su coloración se mantiene; después de adicionar hidróxido de amonio se obtiene una suspensión negra. La suspensión se mantiene a 70°C por tres horas. El sólido obtenido fue de color negro presentaba propiedades magnéticas las cuales se aprovecharon para su separación, se lavó tres veces con agua destilada y tres veces con etanol. El sólido se seca a 50°C .

En la figura 6.10 se muestra el patrón de difracción de nanopartículas de Fe_3O_4 . El patrón de difracción del compuesto obtenido presenta fluorescencia durante las mediciones. Las reflexiones obtenidas se asocian a la fase de magnetita; sin embargo, las señales correspondientes a maghemita también se encuentran muy cercanas, y debido a la naturaleza del patrón de difracción su asignación es dudosa.

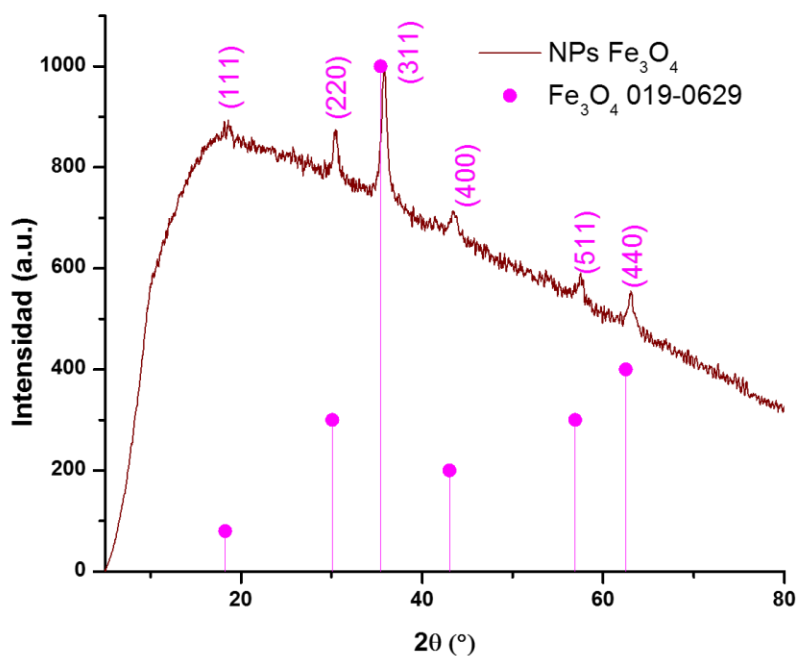


Figura 6.10 Patrón de difracción de rayos X de NPs de Fe_3O_4

En la figura 6.11 se muestra el patrón de difracción del nanocomposito NPs Fe_3O_4 -HNTs. La presencia de halloysita puede retardar el proceso de conversión de magnetita en maghemita por acción de oxígeno ambiental. En el patrón de difracción también se observan algunas de las señales correspondientes a halloysita, la intensidad de las señales se ve afectada por distintos factores como el factor de estructura u orientación preferencial al montar la muestra para la medición.

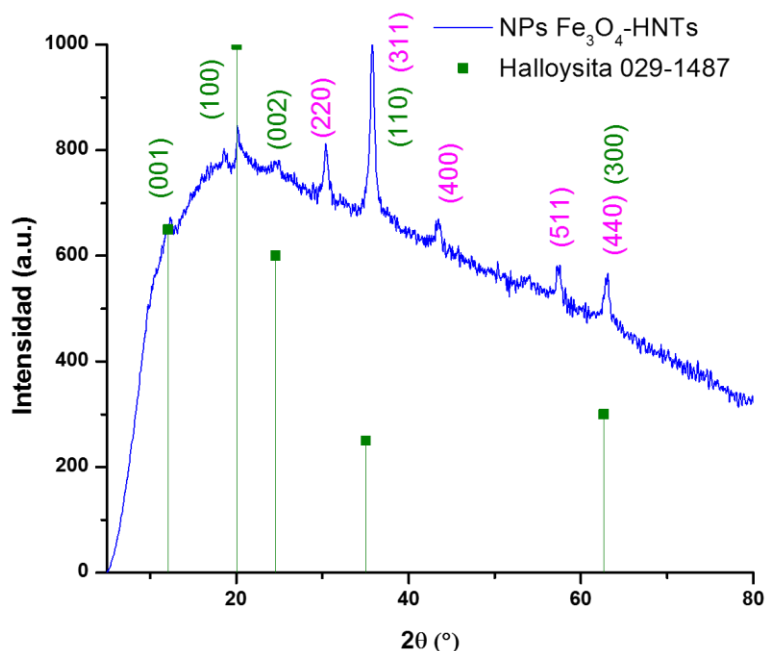


Figura 6.11 Patrón de difracción de rayos X de nanocomposito NPs Fe_3O_4 -HNTs

En la figura 6.12 se muestra el espectro de absorción para las NPs de Fe_3O_4 , así como también para el nanocomposito con halloysita. Se realizó el cálculo del valor de *band gap* para ambos materiales. Se obtuvo un valor de *band gap* de 2.00 eV para Fe_3O_4 y 1.93 eV en el composito con nanotubos de halloysita, la variación de este valor en el composito puede estar asociado a un cambio en el tamaño de partícula.

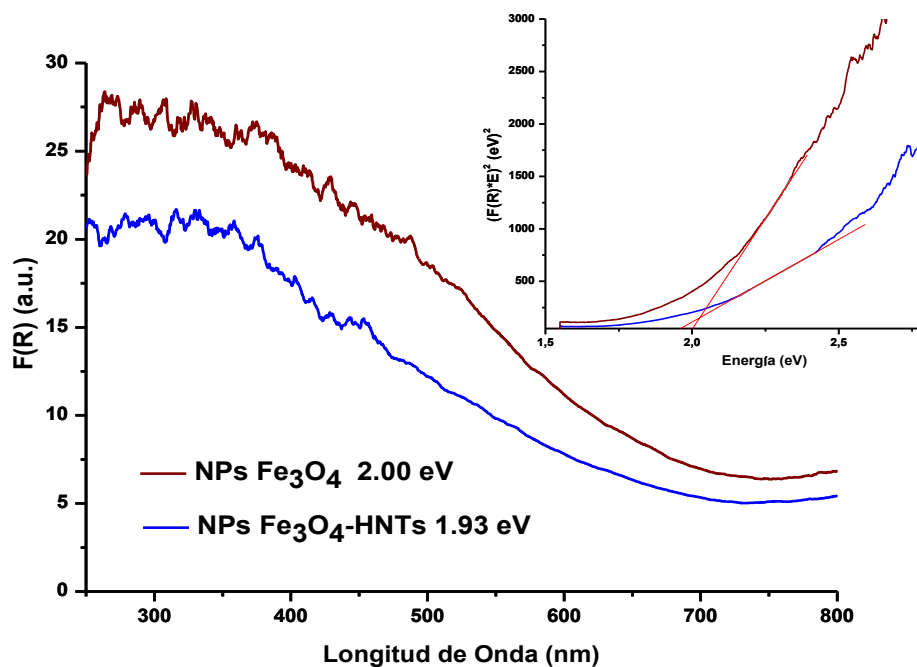


Figura 6.12 a) Espectro de absorción (modo $F(R)$) de nanopartículas de Fe_3O_4 y nanocomposito $\text{NPs Fe}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$. b) Estimación de la energía de band-gap directo para ambos materiales.

En la figura 6.13 se muestra los espectros FTIR de halloysita, $\text{NPs Fe}_3\text{O}_4$ y nanocomposito con halloysita. En el espectro de $\text{NPs Fe}_3\text{O}_4$, la señal ancha que se observa alrededor de 3350 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo en el óxido de hierro. Tanto en el espectro FTIR de halloysita y del nanocomposito se identifican las mismas señales detalladas con anterioridad, que corresponden a los modos vibracionales de los nanotubos de halloysita. Adicionalmente, en el espectro del nanocomposito se puede identificar la banda asociada a los grupos hidroxilo del óxido de hierro.

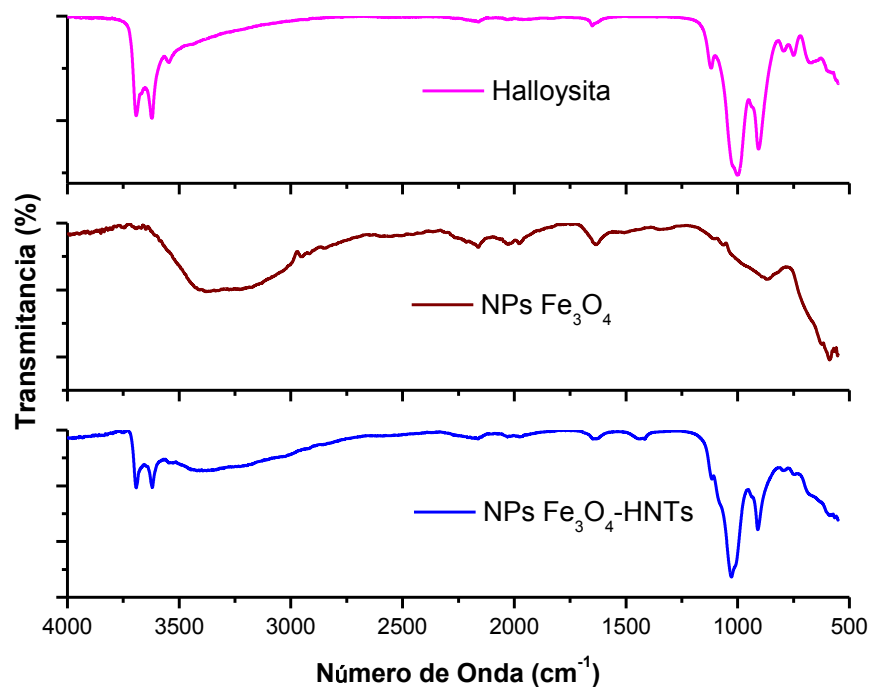


Figura 6.13 Espectros FTIR para nanotubos de halloysita, NPs Fe_3O_4 y nanocomposito NPs Fe_3O_4 -HNTs

En la figura 6.14 se muestra el espectro de dispersión Raman para las nanopartículas de Fe_3O_4 . La asignación de las señales se muestra en la tabla 6.1. De acuerdo al análisis realizado se observa que en la muestra se tiene tanto la fase de magnetita como maghemita, ambas fases del óxido de hierro presentan propiedades magnéticas

Tabla 6.1 Asignación de señales Raman para NPs Fe_3O_4

Modo RAMAN	Teórico (cm^{-1})	Experimental (cm^{-1})	Asignación
T_{1g}	356.0	366.0	$\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$
E_g	493.0	493.7	$\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$
A_{1g}	695.0	719.4	$\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$
A_{1g}	666.0	675.2	Fe_3O_4
T_{2g}	581.0	565.9	Fe_3O_4
T_{2g}	330.0	329.9	Fe_3O_4

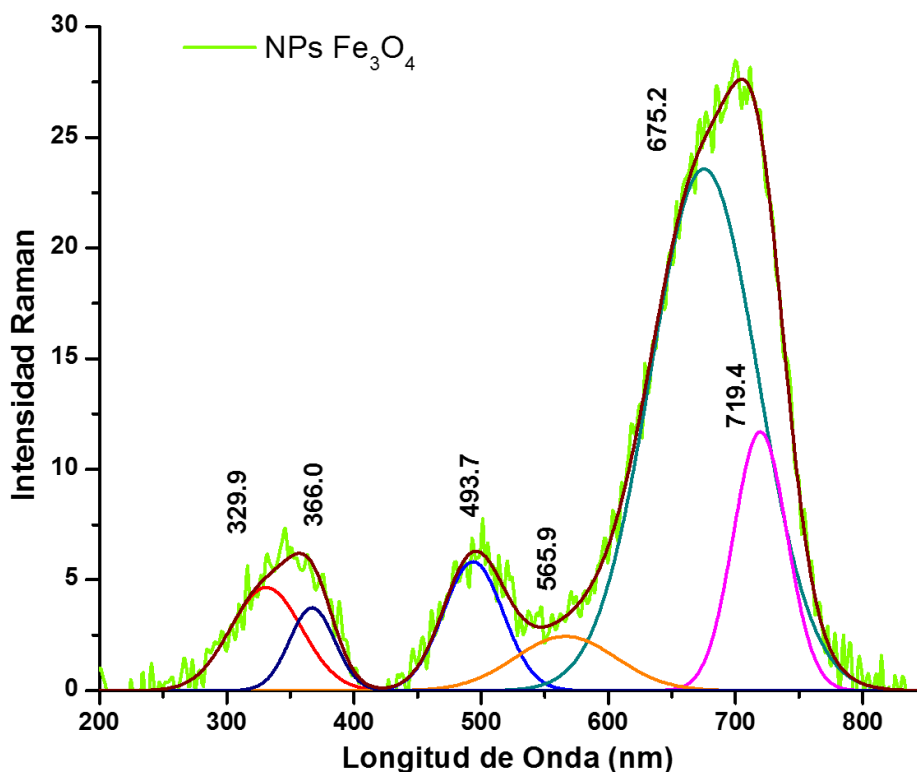


Figura 6.14 Espectro de dispersión Raman de nanopartículas de Fe_3O_4

En la figura 6.15 se muestra el espectro de dispersión Raman para el nanocomposito NPs Fe_3O_4 -HNTs. La asignación de las señales se muestra en la tabla 6.2. De acuerdo al análisis realizado se observa que en la muestra se tiene tanto la fase de magnetita como maghemita, ambas fases del óxido de hierro presentan propiedades magnéticas

Tabla 6.2 Asignación de señales Raman para nanocomposito NPs Fe_3O_4 -HNTs

Modo RAMAN	Teórico (cm^{-1})	Experimental (cm^{-1})	Asignación
T_{1g}	356.0	375.6	$\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$
E_g	493.0	491.7	$\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$
A_{1g}	695.0	724.2	$\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$
A_{1g}	666.0	675.0	Fe_3O_4
T_{2g}	581.0	531.2	Fe_3O_4
T_{2g}	330.0	332.3	Fe_3O_4

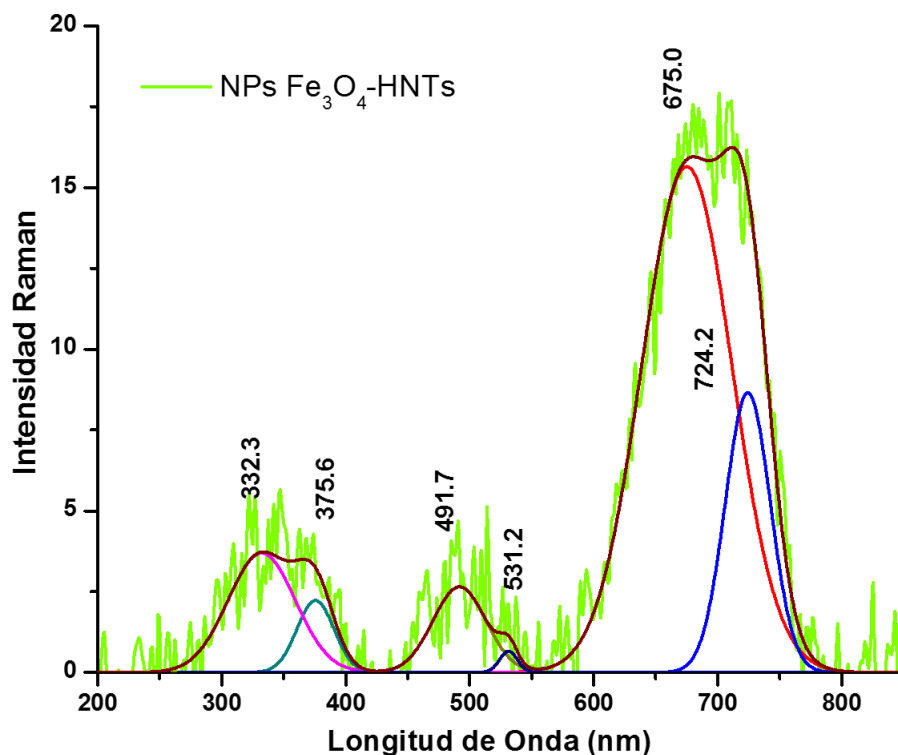


Figura 6.15 Espectro de dispersión Raman de nanocomposito NPs Fe_3O_4 -HNTs

En la figura 6.16 se muestra una imagen SEM y el análisis de mapeo EDS para el nanocomposito NPs Fe_3O_4 -HNT. Se observa que los elementos presentes son Al, Si, O y Fe, no existe elementos adicionales. Cabe resaltar que el mapeo muestra una adecuada dispersión de hierro sobre los nanotubos de halloysita, de esta manera se puede establecer que no existe fases segregadas.

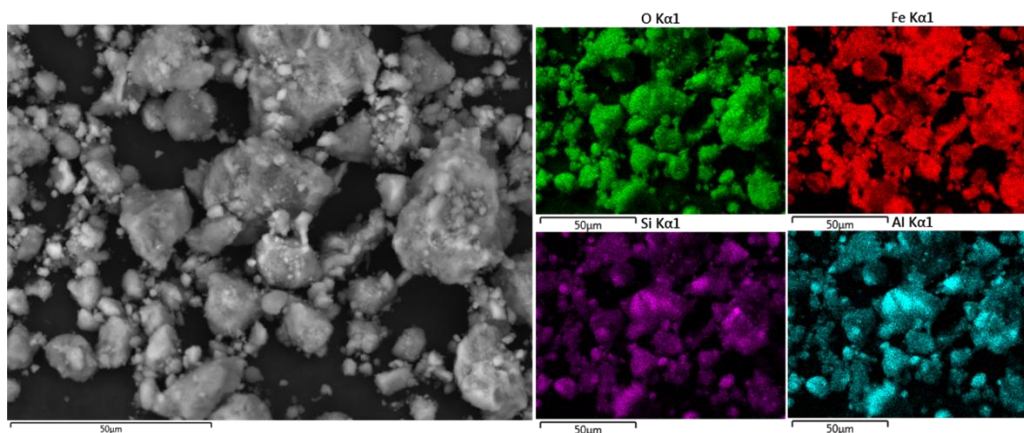


Figura 6.16 Imagen SEM y análisis de mapeo EDS de nanocomposito NPs Fe_3O_4 -HNTs

En la figura 6.17 se muestran distintas imágenes HR-TEM del nanocomposito NPs Fe_3O_4 -HNT. Se observa que las nanopartículas de óxido de hierro se encuentran sobre los nanotubos de halloysita; sin embargo, presentan una significativa aglomeración. Las nanopartículas tienen apariencia esférica y de tamaño homogéneo, aunque no fue posible realizar una distribución de tamaño debido al solapamiento de las mismas. Mediante el uso de transformada de Fourier es posible asignar el valor de las distancias interplanares a ciertos planos de patrón de difracción.

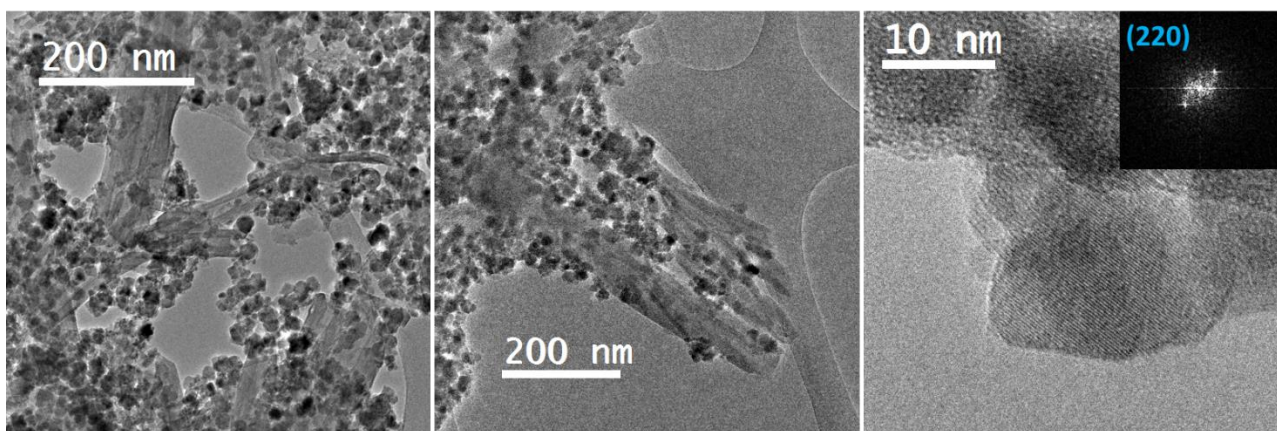


Figura 6.17 Imágenes HR-TEM del nanocomposito NPs Fe_3O_4 -HNTs

El nanocomposito NPs Fe_3O_4 -HNT puede tener múltiples aplicaciones en catálisis, y constituye uno de los materiales con halloysita con amplio estudio. Existe un amplio número de publicaciones referentes a halloysita y óxido de hierro. En el desarrollo de este trabajo es necesario complementar la caracterización del material utilizando mediciones magnéticas.

7 Bibliografía

- (1) Askeland, D. R. Ciencia E Ingeniería de Los Materiales. In *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*; Thomson, I., Ed.; México, 1998; p 508.
- (2) Definitions of Terms Relating to the Structure and Processing of Sols, Gels, Networks, and Inorganic-Organic Hybrid Materials (IUPAC Recommendations 2007) . *Pure and Applied Chemistry* . 2007, p 1801.
- (3) Essington, M. . *Soil and Water Chemistry. An Integrative Approach*; CRC Press, 2005.
- (4) Carter, B. .; Norton, G. M. *Ceramic Materials Science and Engineering, Second.*; Springer, Ed.; New York, 2013.
- (5) Sposito, G. The Chemistry of Soils. In *The Chemistry of Soils*; Oxford University Press: New York, 2008; pp 36–49.
- (6) Brigatti, M. F.; Galan, E.; Theng, B. K. G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. *Dev. Clay Sci.* **2006**, 1 (C), 19–86 DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01002-0.
- (7) Stephen, N. A. Phyllosilicates (Micas, Chlorite, Talc, & Serpentine) <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllsilicates.htm> (accessed Nov 14, 2016).
- (8) Sparks, D. Environmental Soil Chemistry; Elsevier Science: United States of America, 2003; pp 51–59.
- (9) Berthier, P. Analyse de L'halloysite. *Ann.Chim.Phys* **1826**, 32, 332–335.
- (10) MacEwan, D. M. C. The Nomenclature of the Halloysite Minerals. *Mineral. Mag.* **1947**, No. 5, 36–44 DOI: 10.1180/minmag.1947.028.196.08.
- (11) Hendricks, S. Crystal Structures of the Clay Mineral Hydrates. *Nature* **1938**, 142, 38.
- (12) Liu, M.; Jia, Z.; Jia, D.; Zhou, C. Recent Advance in Research on Halloysite Nanotubes-Polymer Nanocomposite. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39 (8), 1498–1525 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>.

- (13) Lvov, Y.; Wang, W.; Zhang, L.; Fakhrullin, R. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (6), 1227–1250 DOI: 10.1002/adma.201502341.
- (14) Du, M.; Guo, B.; Jia, D. Newly Emerging Applications of Halloysite Nanotubes: A Review. *Polymer International*. 2010.
- (15) Wei, W.; Minullina, R.; Abdullayev, E.; Fakhrullin, R.; Mills, D.; Lvov, Y. Enhanced Efficiency of Antiseptics with Sustained Release from Clay Nanotubes. *RSC Adv.* **2014**, 4 (1), 488–494 DOI: 10.1039/C3RA45011B.
- (16) Rong, R.; Xu, X.; Zhu, S.; Li, B.; Wang, X.; Tang, K. Facile Preparation of Homogeneous and Length Controllable Halloysite Nanotubes by Ultrasonic Scission and Uniform Viscosity Centrifugation. *Chem. Eng. J.* **2016**, 291, 20–29 DOI: 10.1016/j.cej.2016.01.082.
- (17) Singh, B. Why Does Halloysite Roll? – A New Model. *Clays Clay Miner.* **1996**, 44 (2), 191–196 DOI: 10.1346/CCMN.1996.0440204.
- (18) Li, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Sun, J.; Wang, Z. Thermal Behavior Analysis of Halloysite–dimethylsulfoxide Intercalation Complex. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, 129 (2), 985–990 DOI: 10.1007/s10973-017-6258-8.
- (19) Mahrez, N.; Bendenia, S.; Marouf-Khelifa, K.; Batonneau-Gener, I.; Khelifa, A. Improving of the Adsorption Capacity of Halloysite Nanotubes Intercalated with Dimethyl Sulfoxide. *Compos. Interfaces* **2015**, 22 (6), 403–417 DOI: 10.1080/09276440.2015.1036581.
- (20) Zhang, Y.; Tang, A.; Yang, H.; Ouyang, J. Applications and Interfaces of Halloysite Nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2016**, 119, 8–17 DOI: 10.1016/j.clay.2015.06.034.
- (21) Papoulis, D.; Komarneni, S.; Nikolopoulou, A.; Tsolis-Katagas, P.; Panagiotaras, D.; Kacandes, H. G.; Zhang, P.; Yin, S.; Sato, T.; Katsuki, H. Palygorskite- and Halloysite-TiO₂ Nanocomposites: Synthesis and Photocatalytic Activity. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 50 (1), 118–124 DOI:

- <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.013>.
- (22) Zhang, Y.; Chen, Y.; Zhang, H.; Zhang, B.; Liu, J. Potent Antibacterial Activity of a Novel Silver Nanoparticle-Halloysite Nanotube Nanocomposite Powder. *J. Inorg. Biochem.* **2013**, *118* (Supplement C), 59–64 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.07.025>.
- (23) Wang, L.; Chen, J.; Ge, L.; Zhu, Z.; Rudolph, V. Halloysite-Nanotube-Supported Ru Nanoparticles for Ammonia Catalytic Decomposition to Produce CO_x-Free Hydrogen. *Energy & Fuels* **2011**, *25* (8), 3408–3416 DOI: [10.1021/ef200719v](https://doi.org/10.1021/ef200719v).
- (24) Tang, X.; Li, L.; Shen, B.; Wang, C. Halloysite-Nanotubes Supported FeNi Alloy Nanoparticles for Catalytic Decomposition of Toxic Phosphine Gas into Yellow Phosphorus and Hydrogen. *Chemosphere* **2013**, *91* (9), 1368–1373 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.010>.
- (25) Ortega Guzmán, J. E. Obtención Fotocatalítica de Hidrógeno a Base de Catalizadores Ni/Halloysita, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- (26) Yin, M.; Wu, C.-K.; Lou, Y.; Burda, C.; Koberstein, J. T.; Zhu, Y.; O'Brien, S. Copper Oxide Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (12), 9506–9511 DOI: [10.1021/ja050006u](https://doi.org/10.1021/ja050006u).
- (27) Chen, X.; Chen, S.; Huang, W.; Zheng, J.; Li, Z. Facile Preparation of Bi Nanoparticles by Novel Cathodic Dispersion of Bulk Bismuth Electrodes. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (28), 7370–7373 DOI: [10.1016/j.electacta.2009.07.068](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.068).
- (28) Sahoo, P. K.; Panigrahy, B.; Sahoo, S.; Satpati, A. K.; Li, D.; Bahadur, D. In Situ Synthesis and Properties of Reduced Graphene oxide/Bi Nanocomposites: As an Electroactive Material for Analysis of Heavy Metals. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *43*, 293–296 DOI: [10.1016/j.bios.2012.12.031](https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.12.031).
- (29) Xia, F.; Xu, X.; Li, X.; Zhang, L.; Zhang, L.; Qiu, H.; Wang, W.; Liu, Y.; Gao, J. Preparation of Bismuth Nanoparticles in Aqueous Solution and Its Catalytic

- Performance for the Reduction of 4-Nitrophenol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (26), 10576–10582 DOI: 10.1021/ie501142a.
- (30) Taylor, Peter; Sunder, S.; Lopata, V. J. Structure, Spectra and Stability of Solid Bismuth Carbonates. *Can. J. Chem.* **1984**, 62(12), 2863–2873.
- (31) Huang, H.; Tian, N.; Jin, S.; Zhang, Y.; Wang, S. Syntheses , Characterization and Nonlinear Optical Properties of a Bismuth Subcarbonate Bi₂O₂CO₃. *Solid State Sci.* **2014**, 30, 1–5 DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.01.010.
- (32) Liang, N.; Zai, J.; Xu, M.; Zhu, Q.; Wei, X.; Qian, X. Novel Bi₂S₃/Bi₂O₂CO₃ Heterojunction Photocatalysts with Enhanced Visible Light Responsive Activity and Wastewater Treatment. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (12), 4208 DOI: 10.1039/c3ta13931j.
- (33) Chen, L.; Huang, R.; Yin, S. F.; Luo, S. L.; Au, C. T. Flower-like Bi₂O₂CO₃: Facile Synthesis and Their Photocatalytic Application in Treatment of Dye-Containing Wastewater. *Chem. Eng. J.* **2012**, 193–194, 123–130.
- (34) Hu, R.; Xiao, X.; Tu, S.; Zuo, X.; Nan, J. Synthesis of Flower-like Heterostructured β-Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃ Microspheres Using Bi₂O₂CO₃ Self-Sacrifice Precursor and Its Visible-Light-Induced Photocatalytic Degradation. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 163, 510–519.
- (35) Shao, L.; Wang, S.; Wu, K.; Shui, M.; Ma, R.; Wang, D.; Long, N. Comparison of (BiO)₂CO₃ to CdCO₃ as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Ceram. Int.* **2014**, 40, 4623–4630.
- (36) Zhou, Y.; Wang, H.; Sheng, M.; Zhang, Q.; Zhao, Z.; Lin, Y.; Liu, H.; Patzke, G. R. Environmentally Friendly Room Temperature Synthesis and Humidity Sensing Applications of Nanostructured Bi₂O₂CO₃. *Sensors Actuators B. Chem.* **2013**, 188, 1312–1318 DOI: 10.1016/j.snb.2013.08.041.
- (37) Zhang, W.; Dong, F.; Zhang, W. Capture of Atmospheric CO₂ into (BiO)₂CO₃/graphene or Graphene Oxide Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Performance. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 358 (Part A), 75–83 DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.172>.

- (38) Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H. Quantum-Sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ Particles as Sensitizers for Various Nanoporous Wide-Bandgap Semiconductors. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (12), 3183–3188 DOI: 10.1021/j100063a022.
- (39) Pejova, B.; Grozdanov, I. Structural and Optical Properties of Chemically Deposited Thin Films of Quantum-Sized bismuth(III) Sulfide. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *99* (1), 39–49 DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.10.010.
- (40) Biswas, K.; Zhao, L.-D.; Kanatzidis, M. G. Tellurium-Free Thermoelectric: The Anisotropic N-Type Semiconductor Bi₂S₃. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (6), 634–638 DOI: 10.1002/aenm.201100775.
- (41) Konstantatos, G.; Levina, L.; Tang, J.; Sargent, E. H. Sensitive Solution-Processed Bi₂S₃ Nanocrystalline Photodetectors. *Nano Lett.* **2008**, *8* (11), 4002–4006 DOI: 10.1021/nl802600z.
- (42) Xi, Y.; Hu, C.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Wang, Z. L. Optical Switches Based on Bi₂S₃ Nanowires Synthesized by Molten Salt Solvent Method. *Solid State Commun.* **2009**, *149* (43), 1894–1896 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.08.003>.
- (43) Cao, J.; Xu, B.; Lin, H.; Luo, B.; Chen, S. Novel Bi₂S₃-Sensitized BiOCl with Highly Visible Light Photocatalytic Activity for the Removal of Rhodamine B. *Catal. Commun.* **2012**, *26* (Supplement C), 204–208 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.05.025>.
- (44) Brahim, R.; Bessekhoad, Y.; Bouguelia, A.; Trari, M. Visible Light Induced Hydrogen Evolution over the Heterosystem Bi₂S₃/TiO₂. *Catal. Today* **2007**, *122* (1), 62–65 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.030>.
- (45) Yao, K.; Gong, W. W.; Hu, Y. F.; Liang, X. L.; Chen, Q.; Peng, L.-M. Individual Bi₂S₃ Nanowire-Based Room-Temperature H₂ Sensor. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (23), 8721–8724 DOI: 10.1021/jp8022293.

- (46) Cademartiri, L.; Scotognella, F.; O'Brien, P. G.; Lotsch, B. V.; Thomson, J.; Petrov, S.; Kherani, N. P.; Ozin, G. A. Cross-Linking Bi₂S₃ Ultrathin Nanowires: A Platform for Nanostructure Formation and Biomolecule Detection. *Nano Lett.* **2009**, *9* (4), 1482–1486 DOI: 10.1021/nl803417v.
- (47) Zumeta-Dubé, I.; Ortiz-Quiñonez, J. L.; Díaz, D.; Trallero-Giner, C.; Ruiz-Ruiz, V. F. First Order Raman Scattering in Bulk Bi₂S₃ and Quantum Dots: Reconsidering Controversial Interpretations. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (51), 30244–30252 DOI: 10.1021/jp509636n.
- (48) Quan, Z.; Yang, J.; Yang, P.; Wang, Z.; Li, C.; Lin, J. Facile Synthesis and Characterization of Single Crystalline Bi₂S₃ with Various Morphologies. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8* (1), 200–207 DOI: 10.1021/cg060898p.
- (49) Li, L.; Cao, R.; Wang, Z.; Li, J.; Qi, L. Template Synthesis of Hierarchical Bi₂E₃ (E = S, Se, Te) Core–Shell Microspheres and Their Electrochemical and Photoresponsive Properties. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (42), 18075–18081 DOI: 10.1021/jp906407n.
- (50) Wang, D.-S.; Zheng, W.; Hao, C.-H.; Peng, Q.; Li, Y.-D. A Synthetic Method for Transition-Metal Chalcogenide Nanocrystals. *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15* (8), 1870–1875 DOI: 10.1002/chem.200801815.
- (51) Brown, K. E. R.; Choi, K.-S. Electrochemical Synthesis and Characterization of Transparent Nanocrystalline Cu₂O Films and Their Conversion to CuO Films. *Chem. Commun.* **2006**, *1* (31), 3311 DOI: 10.1039/b604097g.
- (52) Solache-Carranco, H. Raman Scattering and Photoluminescence Studies on Cu₂O. In *5th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control*; 2008; pp 421–424.
- (53) Singhal, A.; Pai, M. R.; Rao, R.; Pillai, K. T.; Lieberwirth, I.; Tyagi, A. K. Copper(I) Oxide Nanocrystals - One Step Synthesis, Characterization, Formation Mechanism, and Photocatalytic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, No. 14, 2640–2651 DOI: 10.1002/ejic.201201382.

- (54) Mahalingam, T.; Chitra, J. S. P.; Rajendran, S.; Jayachandran, M.; Chockalingam, M. J. Galvanostatic Deposition and Characterization of Cuprous Oxide Thin Films. *J. Cryst. Growth* **2000**, *216* (1), 304–310 DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00416-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00416-4).
- (55) Thevuthasan, Z. Q. Y. and C. M. W. and M. H. E. and P. N. and D. E. M. and I. V. L. and S. Epitaxial Growth and Microstructure of Cu₂O Nanoparticle/thin Films on SrTiO₃ (100). *Nanotechnology* **2007**, *18* (11), 115601.
- (56) Liu, X.; Hu, R.; Xiong, S.; Liu, Y.; Chai, L.; Bao, K.; Qian, Y. Well-Aligned Cu₂O Nanowire Arrays Prepared by an Ethylene Glycol-Reduced Process. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114* (1), 213–216 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.009>.
- (57) Tan, Y.; Xue, X.; Peng, Q.; Zhao, H.; Wang, T.; Li, Y. Controllable Fabrication and Electrical Performance of Single Crystalline Cu₂O Nanowires with High Aspect Ratios. *Nano Lett.* **2007**, *7* (12), 3723–3728 DOI: 10.1021/nl0721259.
- (58) Hong, X.; Wang, G.; Zhu, W.; Shen, X.; Wang, Y. Synthesis of Sub-10 Nm Cu₂O Nanowires by Poly(vinyl Pyrrolidone)-Assisted Electrodeposition. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (32), 14172–14175 DOI: 10.1021/jp9039786.
- (59) Trivedi, A.; Thakarda, J.; Chavda, N.; Agrawal, Y. K.; Maity, P. A New Route towards Selective Synthesis of Supported Cu₂O and CuO Nanoparticles under Extremely Mild Condition. *Nano-Structures and Nano-Objects* **2016**, *6*, 34–38 DOI: 10.1016/j.nanoso.2016.03.004.
- (60) Carrillo, A. M.; Carriazo, J. G. Cu and Co Oxides Supported on Halloysite for the Total Oxidation of Toluene. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164* DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.027.
- (61) Zheng, X. G.; Xu, C. N.; Tomokiyo, Y.; Tanaka, E.; Yamada, H.; Soejima, Y. Observation of Charge Stripes in Cupric Oxide. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85* (24), 5170–5173.
- (62) Rakhshani, A. E. Preparation, Characteristics and Photovoltaic Properties of

- Cuprous Oxide—a Review. *Solid. State. Electron.* **1986**, 29 (1), 7–17 DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(86\)90191-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(86)90191-7).
- (63) Reitz, J. B.; Solomon, E. I. Propylene Oxidation on Copper Oxide Surfaces: Electronic and Geometric Contributions to Reactivity and Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (44), 11467–11478 DOI: 10.1021/ja981579s.
- (64) Wang, W.; Zhou, Q.; Fei, X.; He, Y.; Zhang, P.; Zhang, G.; Peng, L. Synthesis of CuO Nano- and Micro-Structures and Their Raman Spectroscopic Studies. **2010**, 2232–2237 DOI: 10.1039/b919043k.
- (65) Zhu, J.; Bi, H.; Wang, Y.; Wang, X.; Yang, X.; Lu, L. CuO Nanocrystals with Controllable Shapes Grown from Solution without Any Surfactants. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 109 (1), 34–38 DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.10.027.
- (66) Cheng, Z.-L.; Sun, W. Preparation of Nano-CuO-Loaded Halloysite Nanotubes with High Catalytic Activity for Selective Oxidation of Cyclohexene. *Chinese Chem. Lett.* **2016**, 27 (1), 81–84 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2015.08.002>.
- (67) Zango, Z. U.; Abu Bakar, N. H. H.; Tan, W. L.; Bakar, M. A. Enhanced Removal Efficiency of Methyl Red via the Modification of Halloysite Nanotubes by Copper Oxide. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2018**, 39 (1), 148–154 DOI: 10.1080/01932691.2017.1301259.
- (68) Wang, R.; Jiang, G.; Ding, Y.; Wang, Y.; Sun, X.; Wang, X.; Chen, W. Photocatalytic Activity of Heterostructures Based on TiO₂ and Halloysite Nanotubes. *Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 4154–4158.
- (69) Najafpour, M. M.; Amini, E. Nano-Sized Mn Oxides on Halloysite or High Surface Area Montmorillonite as Efficient Catalysts for Water Oxidation with Cerium(IV) Ammonium Nitrate: Support from Natural Sources. *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (35), 15441–15449 DOI: 10.1039/C5DT02336J.
- (70) Zhou, C. H. An Overview on Strategies towards Clay-Based Designer Catalysts for Green and Sustainable Catalysis. *Appl. Clay Sci.* **2011**, 53 (2), 87–

- 96 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.016>.
- (71) Joussein, E. Geology and Mineralogy of Nanosized Tubular Halloysite. In *Nanosized Tubular Clay Materials*; Elsevier, 2016; p 30.
- (72) Kloprogge, J. T. Characterisation of Halloysite by Spectroscopy. In *Nanosized Tubular Clay Materials*; 2016; pp 115–136.
- (73) White, R. D.; Bavykin, D. V.; Walsh, F. C. The Stability of Halloysite Nanotubes in Acidic and Alkaline Aqueous Suspensions. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 65705 DOI: 10.1088/0957-4484/23/6/065705.
- (74) Yuan, P.; Tan, D.; Nnabi-Bergaya, F.; Yan, W.; Fan, M.; Liu, D.; He, H. Changes in Structure, Morphology, Porosity, and Surface Activity of Mesoporous Halloysite Nanotubes under Heating. *Clays Clay Miner.* **2012**, *60* (6), 561–573 DOI: 10.1346/CCMN.2012.0600602.
- (75) Joussein, E.; Petit, S.; Fialips, C. I.; Vieillard, P.; Righi, D. Differences in the Dehydration-Rehydration Behavior of Halloysites: New Evidence and Interpretations. *Clays Clay Miner.* **2006**, *54* (4), 473–484 DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540408.
- (76) Kloprogge, J. T.; Frost, R. L. Raman Microprobe Spectroscopy of Hydrated Halloysite from a Neogene Cryptokarst from Southern Belgium. *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *1085* (May), 1079–1085 DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199912)30:12<1079::AID-JRS488>3.0.CO;2-G.
- (77) Frost, R. L.; Shurvell, H. E. Raman Microprobe Spectroscopy of Halloysite. *Clays Clay Miner.* **1997**, *45* (1), 68–72.
- (78) Velasco-Arias, D.; Zumeta-Dubé, I.; Díaz, D.; Santiago-Jacinto, P.; Ruiz-Ruiz, V.-F.; Castillo-Blum, S.-E.; Rendón, L. Stabilization of Strong Quantum Confined Colloidal Bismuth Nanoparticles, One-Pot Synthesized at Room Conditions. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (27), 14717–14727 DOI: 10.1021/jp304170k.
- (79) Greaves, C.; Blower, S. K. Structural Relationships between $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and β -

- Bi₂O₃. *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23 (7), 1001–1008 DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90055-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90055-4).
- (80) Dong, F.; Lee, S. C.; Wu, Z.; Huang, Y.; Fu, M.; Ho, W. K.; Zou, S.; Wang, B. Rose-like Monodisperse Bismuth Subcarbonate Hierarchical Hollow Microspheres: One-Pot Template-Free Fabrication and Excellent Visible Light Photocatalytic Activity and Photochemical Stability for NO Removal in Indoor Air. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 195, 346–354 DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.050.
- (81) Tobon- Zapata, G. E.; Etcheverry, S. B.; Baran, E. J. Vibrational Spectrum of Bismuth Subcarbonate. *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, 16 (8), 656–657 DOI: 10.1023/a:1018527602604.
- (82) Fujita, J.; Martell, A. E.; Nakamoto, K. Infrared Spectra of Metal Chelate Compounds. VIII. Infrared Spectra of Co(III) Carbonato Complexes. *J. Chem. Phys.* **1962**, 36 (2), 339 DOI: 10.1063/1.1732506.
- (83) Zhao, Y.; Ting, K.; Chua, E.; Gan, C. K.; Zhang, J.; Peng, B.; Peng, Z.; Xiong, Q. Phonons in Bi₂S₃ Nanostructures : Raman Scattering and First-Principles Studies. **2011**, 205330, 1–8 DOI: 10.1103/PhysRevB.84.205330.
- (84) Handoko, A. D.; Tang, J. Controllable Proton and CO₂ Photoreduction over Cu₂O with Various Morphologies. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38 (29), 13017–13022 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.128.
- (85) Dawson, P.; Hargreavmm; Wilkinsogr. Dielectric and Lattice Vibrational-Spectrum of Cuprous-Oxide. *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, 34 (12), 2201–2208.
- (86) State, K. Raman-Scattering Study of Ion-Implantation-Produced Damage in Cu₂O. **1975**, 12 (1).
- (87) Compaan, A.; Cummins, H. Z. Raman Scattering, Luminescence, and Exciton-Phonon Coupling in Cu₂O. *Phys. Rev. B* **1972**, 6 (12), 4753–4757 DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4753.
- (88) Compaan, A. Surface Damage Effects on Allowed and Forbidden Phonon Raman Scattering in Cuprous Oxide. **1975**, 16, 293–296.

- (89) Xu, Y.; Wang, H.; Yu, Y.; Tian, L.; Zhao, W.; Zhang, B. Cu₂O Nanocrystals: Surfactant-Free Room-Temperature Morphology-Modulated Synthesis and Shape-Dependent Heterogeneous Organic Catalytic Activities. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (31), 15288–15296 DOI: 10.1021/jp204982q.
- (90) Borgohain, K.; Murase, N.; Mahamuni, S. Synthesis and Properties of Cu₂O Quantum Particles. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92* (3), 1292–1297 DOI: 10.1063/1.1491020.
- (91) Yang, M.; Zhu, J. J. Spherical Hollow Assembly Composed of Cu₂O Nanoparticles. *J. Cryst. Growth* **2003**, *256* (1–2), 134–138 DOI: 10.1016/S0022-0248(03)01298-3.
- (92) Lu, C.; Qi, L.; Yang, J.; Wang, X.; Zhang, D.; Xie, J.; Ma, J. One-Pot Synthesis of Octahedral Cu₂O Nanocages via a Catalytic Solution Route. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (21), 2562–2567 DOI: 10.1002/adma.200501128.
- (93) Ha Tran, T.; Viet Tuyen, N. *Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review*; 2014; Vol. 2014.
- (94) Tran, T. H.; Nguyen, V. T. Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review. *Int. Sch. Res. Not.* **2014**, *2014*, 1–14 DOI: 10.1155/2014/856592.
- (95) Irwin, J. C.; Weit, T.; Franck, J. Raman Scattering Investigation of Cu¹⁸⁰. *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, *3*, 299–306.
- (96) Delaunay, C. L. and H. Y. and Y. L. and H. T. and J.-J. CuO Nanowire/microflower/nanowire Modified Cu Electrode with Enhanced Electrochemical Performance for Non-Enzymatic Glucose Sensing. *Nanotechnology* **2015**, *26* (30), 305503.
- (97) P.Raksa, A.Gardchareon, T.Chairuangstri, P.Mangkorntong, N. Mangkorntong, A. C. "Ethanol Sensing Properties of CuO Nanowires Prepared by an Oxidation Reaction. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 144–149.

