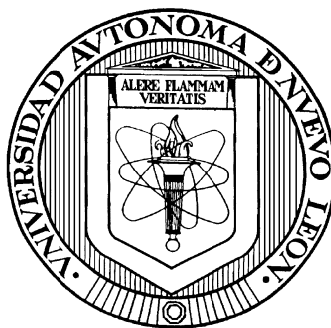


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS DE ESTRUCTURAS NANOMÉTRICAS DE Sb_2S_3
POR MEDIO DE ULTRASONIDO ASISTIDO CON LÍQUIDO
IÓNICO CON POTENCIAL USO EN CELDAS SOLARES
NANOCRISTALINAS**

Por

JUAN PABLO SALINAS ESTEVANE

**Como requisito parcial para obtener el Grado de DOCTOR
EN CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales**

Agosto, 2010

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por darme la vida y permitirme develar un destello de la armonía de su creación.

Agradezco de forma muy sincera a mi esposa Gloria Edith Plaza Robledo por todo su apoyo incondicional a lo largo de estos años, por creer en mis locuras, por soportar mi personalidad cambiante y mis momentos de “iluminación”.

A Ian Karlo Salinas Plaza, ya que con su inocencia me inspiró y me dio a saber que valía la pena seguir adelante.

Agradezco muy especialmente al Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes, primero que nada por darme la oportunidad de trabajar en uno de sus proyectos, por soportar mi forma algo deferente de pensar, y por guiarme en este camino fascinante de la ciencia.

A la Dra. Idalia Gómez de la Fuente, por su amistad, apoyo y guía desde la maestría. Al Dr. Luis Carlos Torres González por sus valiosos comentarios y observaciones. Al Dr. Tomás Hernández por su guía y sus consejos.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L. por permitirme el uso de sus instalaciones que fueron muy valiosos en el desarrollo de este trabajo.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y CONACyT por la beca recibida.

Agradezco a la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, U.A.N.L., muy especialmente a la Lic. Patricia Martínez Moreno, M.A., Directora de la misma, por todo su apoyo en diversas formas, en especial por la aportación económica recibida para la defensa de esta tesis.

A mis padres por la vida y mis estudios básicos, ya que sin ellos esto no sería posible. A mis hermanos por su apoyo y ser un ejemplo de excelencia académica.

A mis compañeros de laboratorio que hicieron mi estancia en el mismo más placentera. A todas aquellas personas que de una forma u otra contribuyeron en el desarrollo de este trabajo.

DEDICATORIA

A mi esposa,

Mi hijo,

Mis padres.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1 Estructura Cristalinas de Sb_2S_3	4
1.2 Nucleación y Crecimiento de Nanoestructuras	5
1.3 Métodos de Síntesis de Nanoestructuras	7
1.3.1 Crecimiento Espontáneo	7
1.3.2 Crecimiento por Evaporación-Condensación	7
1.3.3 Crecimiento por Disolución-Condensación	8
1.3.4 Crecimiento Vapor (o solución)-líquido-sólido-VLS	8
1.3.5 Síntesis basada en plantillas	8
1.3.6 Deposición Electroquímica	8
1.4 Métodos de Preparación de Nanoestructuras de Sb_2S_3	9
1.4.1 Síntesis Hidrotermal	9
1.4.2 Método de Descomposición Solvotermal	13
1.4.3 Método de Termolisis	16
1.4.4 Método de Microondas	16
1.4.5 Método de Ultrasonido de Alta Intensidad	17
1.5 Método de Ultrasonido	18
1.5.1 Ultrasonido	18
1.6 Líquidos Iónicos	19
1.7 Síntesis de Nanomateriales con LI	23
1.8 Síntesis de Nanomateriales con LI Asistidos por Ultrasonido	24
1.9 Justificación	25
1.10 Celdas Solares	27
1.10.1 Energía Solar	27
1.10.2 Celda Solar tipo Grätzel	28
Hipótesis y Objetivos	30
2. Materiales y Métodos	31
2.1 Síntesis de Sb_2S_3 por Ultrasonido	31
2.1.1 Ultrasonido y Cavitación	31
2.1.2 Metodología	33
2.2 Caracterización de las Nanoestructuras de Sb_2S_3	36
2.2.1 Difracción de Rayos X en polvos (DRX)	36
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido	37
2.2.3 Espectroscopia de Energía de Rayos X Dispersados	39
2.2.4 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X	39
2.2.5 Espectroscopia Ultravioleta-Visible	40
2.2.6 Teoría Kubelka-Munk	42

2.2.7 Espectroscopia Infrarroja	44
2.2.8 Curvas Características Corriente-Potencial	46
3. Resultados y Discusión	47
3.1 Síntesis de Sb_2S_3	47
3.2 Difracción de Rayos X	47
3.2.1 Difracción de Rayos X Irradiación de Ultrasonido Serie 1.	51
3.2.2 Difracción de Rayos X, serie 2	54
3.2.3 Difracción de Rayos X, serie 3	56
3.2.4 Difracción de Rayos X, serie 4	58
3.2.5 Difracción de Rayos X, serie 5	61
3.2.6 Difracción de Rayos X, aislamiento de efectos de irradiación de Ultrasonido y líquido iónico	65
3.3 Análisis de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X	67
3.3.1 Análisis XPS	67
3.4 Espectrofotometría de Infrarrojo con transformada de Fourier	68
3.4.1 Análisis FT-IR, Sb_2S_3 , [BMIM][BF_4]	69
3.4.2 Análisis FT-IR, Sb_2S_3 , [iBH ₃ P][BF_4]	70
3.5 Microscopia Electrónica de Barrido	71
3.5.1 Análisis MEB Irradiación de Ultrasonido 24h	71
3.5.2 Análisis MEB, irradiación de ultrasonido 24h, tratamiento térmico en vacío a 60, 90, 120,155 y 200°C	73
3.5.3 Análisis MEB, irradiación de ultrasonido 24 h, asistencia del líquido iónico [BMIM][BF_4], tratamiento térmico en vacío a 60, 90, 120,155 y 200°C	83
3.5.4 Análisis MEB irradiación de ultrasonido 24h, asistencia del líquido iónico [iBH ₃ P][BF_4]	97
3.5.5 Análisis MEB irradiación de ultrasonido 24h, asistencia del líquido iónico [iBH ₃ P][BF_4], tratamiento térmico en vacío a 60, 90, 120,155 y 200°C	99
3.5.6 Análisis MEB aislamiento de efectos de irradiación de ultrasonido y líquido iónico, tratamiento térmico en vacío 200°C	107
3.6 Análisis de Espectroscopia de Energía Dispersada Rayos X (EDS)	110
3.6.1 EDS Sb_2S_3 Irradiado por Ultrasonido	110
3.6.2 EDS Sb_2S_3 Irradiado por Ultrasonido sin asistencia de líquidos iónicos y con tratamiento térmico en vacío a 60,90, 120,155 y 200°C	111

3.6.3 EDS Sb_2S_3 irradiado por Ultrasonido con asistencia de [BMIM][BF ₄] y tratamientos térmicos a vacío a 60, 90, 120, 155 y 200°C	112
3.6.4 EDS Sb_2S_3 irradiado por Ultrasonido con asistencia de [iBH ₃ P][BF ₄] y tratamientos térmicos a vacío a 60,90, 120, 155 y 200°C	113
3.6.5 EDS Sb_2S_3 con y sin irradiación de ultrasonido, con y sin asistencia de [BMIM][BF ₄]	114
3.7 Espectroscopia	115
3.7.1 Espectroscopia UV-Vis	115
3.8 Mecanismo de Síntesis de Sb_2S_3 con diferente morfología . . .	129
3.9 Aplicación Potencial en Celdas Solares	132
4. Conclusiones y Recomendaciones	135
4.1 Conclusiones	135
4.2 Recomendaciones	137
Referencias	139

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Síntesis de Sb_2S_3 y Propiedades50

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Modelo de Poliedros de Sb_2S_34
2. Mecanismo de Ostwald Ripening6
3. Cationes orgánicos típicos para la síntesis de líquidos iónicos	22
4. Celda Solar tipo Grätzel28
5.DRX Sb_2S_3 tiempos variables ultrasonido DRX Sb_2S_3 tiempos variables ultrasonido51
6. DRX Sb_2S_3 variación contenido de [BMIM][BF ₄] ultrasonido 24h	54
7. DRX Sb_2S_3 tratamiento térmico a vacío	56
8. DRX Sb_2S_3 asistido [BMIM][BF ₄] 40% tratamiento térmico a vacío	58
9. DRX Sb_2S_3 asistido [iBH ₃ P][BF ₄] 40% tratamiento térmico a vacío	61
10. DRX Sb_2S_3 aislamiento de efectos de ultrasonido y líquido iónico	65
11.XPS representativo de Sb_2S_3	67
12. Análisis FT-IR, Sb_2S_3 , [BMIM][BF ₄]69
13. Análisis FT-IR, Sb_2S_3 , [iBH ₃ P][BF ₄]70
14.Análisis MEB Sb_2S_3 , irradiación de ultrasonido 24h	71
15.Análisis MEB Sb_2S_3 , irradiación de ultrasonido 24h	72
16. Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, 60°C vacío	73
17. Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, 90°C vacío	73
18. Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, 120°C vacío	75
19. Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, 120°C vacío	75
20. Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, 155°C vacío	77

21. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, 155°C vacío	77
22. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, 155°C vacío78
23. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, 155°C vacío78
24. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, 200°C vacío80
25. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, 200°C vacío80
26. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, 200°C vacío81
27. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, 200°C vacío81
28. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 60°C vacío83
29. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 90°C vacío84
30. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 120°C vacío86
31. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 120°C vacío86
32. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 155°C vacío88
33. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 155°C vacío88
34. Sb ₂ S ₃ ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 155°C vacío89
35. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 155°C vacío89
36. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 155°C vacío90
37. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 155°C vacío90
38. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 200°C vacío91
39. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 200°C vacío92
40. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 200°C vacío92
41. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF ₄], 200°C vacío93
42. Estructura de Sb ₂ S ₃96

43. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [iBH3P][BF4]97
44. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [iBH3P][BF4]98
45. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [iBH3P][BF4], 120°C vacío	99
46. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [iBH3P][BF4], 120°C vacío	100
47. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [iBH3P][BF4], 120°C vacío	100
48. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [iBH3P][BF4], 120°C vacío	101
49. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [iBH3P][BF4], 155°C vacío	102
50. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [iBH3P][BF4], 155°C vacío	103
51. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [iBH3P][BF4], 200°C vacío	104
52. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [iBH3P][BF4], 200°C vacío	105
53. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [iBH3P][BF4], 200°C vacío	105
54. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido 24h, asistencia [iBH3P][BF4], 200°C vacío	106
55. Sb ₂ S ₃ , no ultrasonido, 100% etanol absoluto, 200°C vacío	107
56. Sb ₂ S ₃ , no ultrasonido, 60% etanol absoluto, 40% [BMIM][BF ₄]	108
57. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido, 100% etanol absoluto	109
58. Sb ₂ S ₃ , ultrasonido, 60% etanol absoluto, 40% [BMIM][BF ₄]	109
59. EDS representativo de Sb ₂ S ₃ con ultrasonido por 24h	110
60. EDS representativo de Sb ₂ S ₃ con ultrasonido por 24h	
sin asistencia de LI y tratamientos térmicos a vacío	111
61. EDS representativo de Sb ₂ S ₃ con ultrasonido por 24h	
con asistencia de [BMIM][BF ₄] y tratamientos térmicos a vacío	112
62. EDS representativo de Sb ₂ S ₃ con ultrasonido por 24h	
con asistencia de [iBH3P][BF ₄] y tratamientos térmicos a vacío	113

63. EDS representativo de Sb_2S_3 , aislamiento de efectos de irradiación de ultrasonido y asistencia de [BMIM][BF ₄]	114
64. Curva Tauc para Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h	115
65. Curva Tauc para Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h con tratamiento térmico posterior	117
66. Curva Tauc para Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h asistido por [BMIM][BF ₄] y tratamiento térmico posterior	121
67. Curva Tauc para Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h, asistido por [iBH ₃ P][BF ₄] y tratamiento térmico posterior	124
68. Curva Tauc para Sb_2S_3 con y sin irradiación de ultrasonido y con y sin asistencia del líquido iónico [BMIM][BF ₄]	128
69. Morfologías de Sb_2S_3 obtenidas con y sin líquido iónico	130
70. Celda Solar Grätzel sensibilizada con Sb_2S_3	133

NOMENCLATURA

[BMIM][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1n butil 3 metilimidazolio
DRX	Difracción de Rayos X
EDAX	Espectroscopia de Energía Dispersada de Rayos X
EUV-Vis	Espectrofotometría Ultravioleta-Visible
eV	electronvolt
[iBH ₃ P][BF ₄]	Tetrafluoroborato de isobutil trihexilfosfonio
keV	kiloelectronvolt
LI	Líquido Iónico
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
Sb ₂ S ₃	Sulfuro de Antimonio
u.a.	unidades arbitrarias
XPS	Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X

RESUMEN

JUAN PABLO SALINAS ESTEVANE

Fecha de Graduación: Agosto 2010

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Síntesis de Estructuras Nanométricas de Sb_2S_3 por medio de Ultrasonido asistido con Líquido Iónico con Potencial uso en Celdas Solares Nanocristalinas.

Número de Páginas: 148

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Área de Estudio: Química de Materiales

Propósito y Método de Estudio: El trisulfuro de antimonio (estibnita) es un material prospecto para aplicaciones en energía solar, termoeléctricas y optoelectrónicas en la región IR. El Sb_2S_3 tiene una variedad de propiedades dependientes del tamaño y morfología. En esta investigación se logró la síntesis de Sb_2S_3 mediante irradiación de ultrasonido de potencia baja con y sin asistencia de líquidos iónicos con tratamientos térmicos posteriores a vacío en donde se obtuvieron materiales con una amplia variedad de propiedades estructurales. Sus caracterización morfológica mostró formas poligonales, esféricas y barras, siendo todas nanodimensionales. Las nanoestructuras sintetizadas presentaron comportamientos de absorción tanto en la región ultravioleta como la visible del espectro electromagnético. Las técnicas empleadas para el estudio del Sb_2S_3 fueron: Difracción de Rayos X en polvos (DRX), Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Difracción de Electrones (EDS), Espectrofotometría Infrarroja FT-IR y Espectrofotometría Ultravioleta-Visible.

Contribuciones y Conclusiones: Se sintetizó Sb_2S_3 con diferentes grados de cristalinidad. Se obtuvieron formas nanoesféricas y nanobarras, las últimas se pueden explicar mediante un proceso de Ostwald-Ripening. Las propiedades ópticas de absorción tanto en la región ultravioleta como en la visible del espectro electromagnético del Sb_2S_3 lo convierten en un material candidato a ser utilizado en como material fotosensibilizador en una celda solar tipo Grätzel.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Introducción

Actualmente existen diferentes opiniones acerca de lo que es la nanotecnología, de forma general se puede afirmar que esta tiene que ver con el diseño, la fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales y con el entendimiento de las relaciones entre las propiedades físicas y las dimensiones de los mismos. A escala nanométrica los materiales pueden exhibir diferentes propiedades físicas o químicas de acuerdo a su dimensión y morfología entre otros aspectos. La nanotecnología abre la posibilidad de crear nuevas estructuras con propiedades no convencionales como superconductividad, magnetismo o semiconductividad y tiene una amplia gama de aplicaciones potenciales como nanoelectrónica, optoelectrónica, sistemas biológicos, etc. Existe actualmente dentro de la comunidad científica un esfuerzo por lograr la síntesis de materiales inorgánicos con nanoestructuras jerárquicas las

cuales son útiles para aplicaciones en la óptica, electrónica, biología, medicina y conversiones de energía y química. Los materiales semiconductores han atraído la atención debido a sus propiedades nuevas y aplicaciones en la manufactura de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

En particular, el trisulfuro de antimonio (estibnita) es un material prospecto para aplicaciones en energía solar [1], termoeléctricas [2] y optoelectrónicas en la región IR [3]. El Sb_2S_3 puede ser sintetizado por una variedad de métodos para lograr estructuras de diferente grado de cristalinidad, tamaño y morfología y tiene una variedad de propiedades dependientes del tamaño y morfología [1,4-9].

En esta investigación se logró la síntesis de Sb_2S_3 mediante irradiación de ultrasonido de potencia baja con tratamientos térmicos posteriores a vacío en donde se obtuvieron materiales con propiedades estructurales que fueron desde amorfos hasta completamente cristalinos. Sus características morfológicas fueron variables encontrándose formas poligonales, esféricas y barras, siendo todas nanodimensionales. Las características ópticas de absorción de las nanoestructuras sintetizadas presentaron comportamientos tales que podían absorber tanto en la región ultravioleta como la visible del espectro electromagnético.

Una de las aplicaciones recientes y de gran importancia para el Sb_2S_3 es el aprovechamiento de la radiación solar que llega a la superficie terrestre a través de celdas solares en las cuales se puede transformar directamente los fotones incidentes del Sol en energía aprovechable. Un sistema

fotovoltaico convierte parte de la energía de la luz solar en energía eléctrica, es decir se captura un potencial eléctrico durante la iluminación. Dadas las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas encontradas en el Sb_2S_3 se probó como material sensibilizante en una celda solar tipo Grätzel.

Los métodos de síntesis de materiales nanoestructurados deben ser preferentemente aquellos en donde se obtenga el material con las propiedades físicas y químicas deseadas en un tiempo corto y además en donde se tenga el menor impacto ambiental posible. La protección ambiental es una cuestión esencial para la química verde dado que es mejor prevenir los desechos que tratarlos o limpiarlos una vez creados [10]. Por lo tanto, es importante el diseño de métodos de síntesis que prevengan o disminuyan los desechos. El concepto de química verde está enfocado al uso y/o generación de sustancias que posean muy poca o nula toxicidad hacia las personas o el ambiente. Este concepto se está convirtiendo en uno de los objetivos principales en el desarrollo de nuevas técnicas o la mejora de las actuales [11,12]. A medida que nuevos nanomateriales son desarrollados se deben considerar los impactos ambientales de los procesos de desarrollo de nanomateriales para asegurar su viabilidad económica a largo plazo. Es por esto que el propósito del presente trabajo es lograr la síntesis del Sb_2S_3 con características ópticas adecuadas para ser un material prospecto a utilizarse en una celda solar tipo Grätzel mediante un método que sea fácil, rápido y de bajo impacto ambiental y económico.

1.1 Estructura cristalina de Sb_2S_3

En la figura 1 tenemos la representación del Sb_2S_3 utilizando el modelo de poliedros. El Sb_2S_3 es un material altamente anisotrópico con una estructura de capas que cristaliza en una fase puramente ortorrómbica (grupo espacial $pbnm$) y posee una estructura polimérica tipo listón en el cual capas de SbS_3 y SSb_3 forman pirámides interconectadas lo cual explica la anisotropía y su tendencia a formar barras a nivel nanométrico [13].

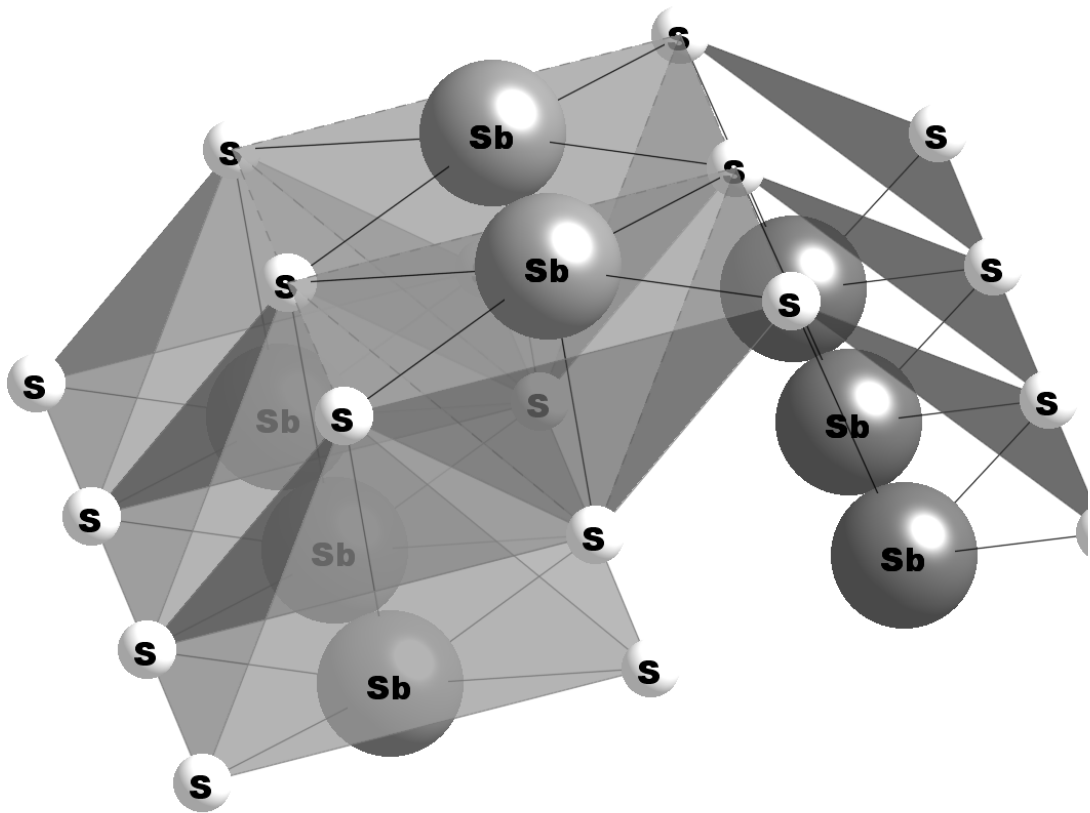


Figura 1 Modelo de Poliedros de Sb_2S_3

$$a = 11.22 \text{ \AA}$$

$$b = 1.129 \text{ \AA}$$

$$c = 0.384 \text{ \AA}$$

1.2 Nucleación y Crecimiento de Nanoestructuras

El cambio en la energía libre de Gibbs por unidad de volumen de la fase sólida ΔG_v depende de la concentración de soluto como puede verse en la siguiente ecuación:

$$\Delta G_v = -(kT/\Omega)\ln(C/C_0) = -(kT/\Omega)\ln(1+\sigma) \quad (1)$$

Donde C es la concentración de solute, C_0 es la concentración de equilibrio, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, Ω es el volumen atómico y σ es la supersaturación definida por $(C-C_0)/C_0$.

Sin supersaturación ($\sigma = 0$), ΔG_v es cero y no ocurre la nucleación. Si $C > C_0$, ΔG_v es negativa y la nucleación ocurre de forma espontánea. Un núcleo será estable solamente si su radio excede un tamaño crítico, un núcleo con un radio más pequeño que este radio crítico se disolverá en la solución para disminuir la energía libre de Gibbs, mientras que un núcleo con un radio mayor que el radio crítico será estable y crecerá. Cuando la concentración disminuye después de la nucleación inicial no se formarán más núcleos y se procede entonces al crecimiento hasta que la concentración de las especies en crecimiento a llegado a la concentración o solubilidad de equilibrio.

Los mecanismos específicos para combinar nanoestructuras individuales para formar estructuras más grandes incluyen: (a) la sinterización en la cual las estructuras individuales se unen (b) el mecanismo de Ostwald *ripening* [14] en el cual estructuras más grandes crecen a expensas de otras más pequeñas. El material resultante después de llevarse a cabo un mecanismo de Ostwald *ripening* es una estructura uniforme. Lo que produce el

mecanismo de Ostwald *ripening* es la diferencia en las energías superficiales de superficies con diferente curvatura y es la forma en la que se da el transporte de masa.

Cuando dos partículas con diferentes radios $R_1 \gg R_2$ se colocan en un solvente, cada partícula llegará al equilibrio con el mismo. La solubilidad de la partícula más pequeña será mayor que la de la partícula más grande. En consecuencia, habrá una difusión neta de soluto de la proximidad de la partícula más pequeña hacia la proximidad de la partícula más grande. Para mantener el equilibrio, el soluto se depositará en la superficie de la partícula más grande, mientras que la partícula más pequeña tiene que continuar disolviéndose para compensar la cantidad de soluto perdido. Como resultado, la partícula más pequeña disminuye su tamaño y la partícula más grande aumenta el mismo. La figura 2 ilustra este proceso. El mecanismo de Ostwald *ripening* ocurre en las formas de difusión de estado sólido y en fenómenos de evaporación-condensación.

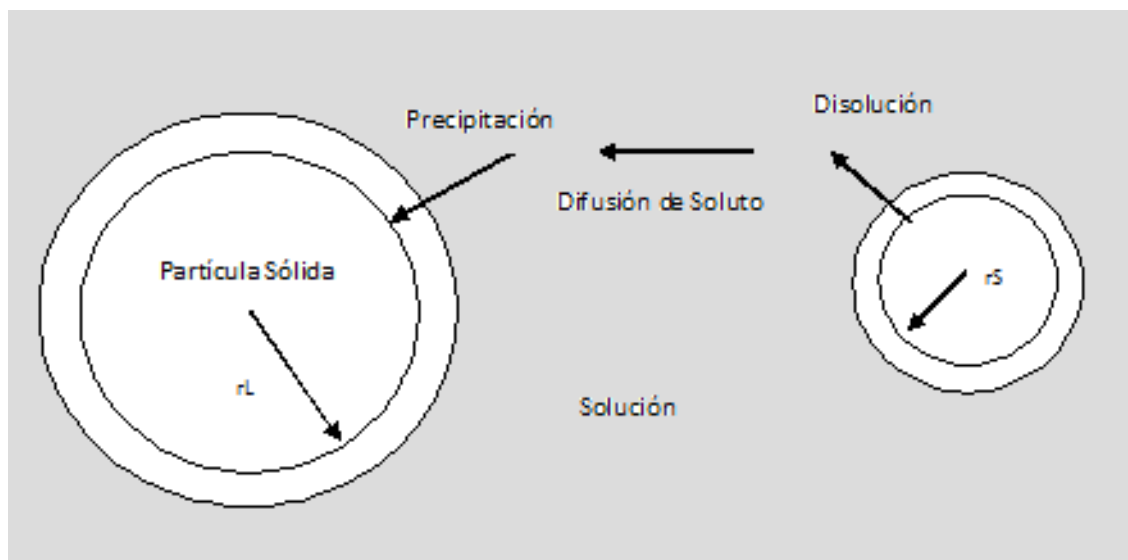


Figura 2 Mecanismo de Ostwald Ripening

1.3 Métodos de Síntesis de Nanoestructuras

Los materiales nanoestructurados son aquellos en que al menos una de sus dimensiones es de escala nanométrica. Estos materiales comprenden nanopartículas, nanobarras, nanoalambres, películas delgadas y también materiales en bulto hechos de estructuras a nanoescala. Muchas tecnologías [14] han sido exploradas para fabricar nanoestructuras y nanomateriales y estas se pueden agrupar de la siguiente forma:

- (a) Crecimiento en fase líquida, incluye el procesamiento coloidal para la formación de nanopartículas y monocapas auto-ensamblantes [14].
- (b) Formación en fase sólida, comprende la segregación de fases para sintetizar partículas metálicas en una matriz vítrea [14].
- (c) Crecimiento híbrido, la cual incluye las fases vapor-líquido-sólido para la síntesis de nanoalambres [14].

1.3.1 Crecimiento espontáneo

El crecimiento espontáneo es un proceso que se lleva a cabo por la reducción en la energía libre de Gibbs [14], la cual proviene de una recristalización o una disminución en la super-saturación.

1.3.2 Crecimiento por Evaporación-Condensación

Varios mecanismos resultan en crecimiento anisotrópico:

- (a) Presencia de imperfecciones en direcciones específicas del cristal tales como la dislocación tipo tornillo.
- (b) Acumulación preferencial de impurezas en lugares específicos.

1.3.3 Crecimiento por Disolución-Condensación

Durante un proceso de disolución-condensación las especies a crecer primero se disuelven en un solvente o solución, y después se difunden a través de la solución y se depositan en una superficie resultando en nanoalambres o nanobarras.

1.3.4 Crecimiento Vapor (o solución)-líquido-sólido (VLS)

Un catalizador forma una gota líquida por sí mismo o mediante su aleación con material ya crecido durante el proceso de crecimiento el cual actúa como una trampa de la especie crecida. Las especies ya crecidas en las gotas del catalizador precipitan subsecuentemente resultando en un crecimiento unidireccional.

1.3.5 Síntesis basada en plantillas

Este método puede ser empleado para la fabricación de nanobarras [15], nanoalambres [16] y nanotubos de polímeros [17], metales, semiconductores [18] y óxidos [19]. Las plantillas más comúnmente utilizadas son las membranas de alúmina anodizadas, arreglos vítreos de nanocanales, materiales mesoporosos, zeolitas y nanotubos de carbón entre otras.

1.3.6 Deposición Electroquímica

Este proceso comprende (1) difusión orientada de las especies cargadas a través de una solución cuando se aplica un campo eléctrico externo. (2) reducción de la especie cargada en la superficie de crecimiento o deposición la cual funciona como un electrodo.

1.4 Métodos de Preparación de Nanoestructuras de Sb_2S_3

1.4.1 Síntesis hidrotermal

La vía hidrotermal consiste en colocar complejos metálicos en el cual uno de ellos es la fuente de antimonio y el otro de azufre, en un autoclave en donde se puede variar la temperatura y el tiempo de estancia de los reactivos. Los productos tienden a aglomerarse en forma de nanoalambres o nanobarras [4] dependiendo de la temperatura a la que hayan estado sujetos los reactivos. Pan et al. [5] sintetizaron microesferas de Sb_2S_3 utilizando para ello una solución acuosa de SbCl_3 , L-cisteína y ácido tartárico. La morfología de las estructuras obtenidas tenía la forma de microesferas huecas. El ácido tartárico jugó un papel clave en la formación de estas microestructuras con la morfología ya mencionada. En otro trabajo, Zhang et al. [6] desarrollaron un método hidrotermal/ biomolecular. Se obtuvieron los nanocristales de Sb_2S_3 y de Bi_2S_3 mediante un simple ajuste en la composición de las fuentes de azufre en condiciones hidrotermales para diferentes temperaturas.

Chen et al. [7] reportan la síntesis de dendritas de Sb_2S_3 utilizando como materiales de inicio SbCl_3 , ácido cítrico y tioacetamida. Las dendritas estaban compuestas de nanobarras con un diámetro variable entre 300-500nm y una longitud entre 5 y 20 μm . Concluyeron que las condiciones de reacción son las responsables de obtener una morfología de tipo nanobarras. Han et al. [8] reportan la síntesis de Sb_2S_3 con una morfología tipo cacahuate por medio de la utilización del método hidrotermal a una temperatura de 120°C durante un período de 8 horas. En este trabajo se utilizaron como materiales reactivos el ácido clorhídrico y $\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_7\text{H}_7)_3$. La

estructura obtenida pertenece a la fase ortorrómbica. Mediante estudios detallados de microscopía se pudo ver que estas estructuras tipo cacahuate están compuestas de agregados de nanobarras.

Castro et al. [9] generaron nanoestructuras de Sb_2S_3 utilizando como reactivos precursores variedades de xantato, ditiocarbamato y ditiofosfato. El método hidrotermal permitió un control en la morfología mediante la regulación del precursor y el tamaño se determinó por el tiempo de reacción. Los precursores de xantato fueron mejores que los de ditiocarbamatos para producir Sb_2S_3 libre de óxidos. Zhu et al [20] produjeron Sb_2S_3 alambres del tamaño de micras al hacer reaccionar mediante el método hidrotermal SbCl_3 y Na_2S mediante la asistencia de etilenglicol en la presencia de agua destilada. Estos alambres tuvieron un diámetro de 200nm determinados por medio de un análisis de microscopía electrónica de transmisión. La proporción entre el agua destilada y el etilenglicol jugaron un papel clave en la morfología obtenida.

Ota et al. [21] sintetizaron nanobarras de Sb_2S_3 mediante el método hidrotermal asistido por un surfactante, donde obtuvieron morfologías de tipo flor y de cilindro. La variante en la morfología se explicó mediante un mecanismo de nucleación heterogénea y por una división en el cristal. En otra investigación Han et al. [22] obtuvieron microcristales de Sb_2S_3 mediante el método hidrotermal utilizando como materiales de partida el SbCl_3 y Na_2S . Los productos obtenidos poseen una fase ortorrómbica con morfología de nanoladrillos que se auto-ensamblan en forma de aceitunas huecas. Chen et al. [23] obtuvieron nanoestructuras de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 mediante el método hidrotermal utilizando tartarato de potasio y antimonio y

polivinil pirrolidona que fueron disueltos en agua y se le agregó tioacetamida a esta solución. Se dedujo que las estructuras sintetizadas fueron obtenidas por medio de un crecimiento de fractales. La función del polivinil pirrolidona fue la de estabilizar a las nanobarras para posteriormente desarrollarlas en forma esférica.

Bao et al. [24] obtuvieron nanoalambres de Sb_2S_3 utilizando una solución de ácido cítrico en agua purificada seguida de la adición de tartarato de potasio antimonio trihidratada. Los nanoalambres tenían un diámetro de 30nm y varios micrómetros de largo. Lou et al. [25] obtuvieron nanobarras de Bi_2S_3 y Sb_2S_3 . Los reactivos fueron $\text{M}[\text{S}_2\text{P}-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2]_3$, $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$. Parámetros tales como el tiempo de reacción, temperatura y concentración de los precursores afectaron el crecimiento de las nanobarras como se pudo corroborar por medio de microscopía electrónica de transmisión.

Lu et al. [26] obtuvieron grupos de nanobarras de Sb_2S_3 por medio del método hidrotermal y la asistencia de polivinilpirrolidona. Se propuso como mecanismo de crecimiento en forma de nanobarras la adsorción de la polivinilpirrolidona en diferentes superficies de los nanocristales de Sb_2S_3 que resultan en super estructuras de nanobarras. El tamaño y la forma de los grupos de nanobarras puede ser controlado mediante la variación de factores tales como la temperatura. Powell et al. [27] obtuvieron familias de sulfuro de antimonio mediante el método hidrotermal con los reactivos $[\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_{26}][\text{Sb}_4\text{S}_7]$, $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_{24})][\text{Sb}_4\text{S}_7]$ y $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_{24})]_x[\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_{26}]_{1-x}[\text{Sb}_4\text{S}_7]$. Los reactivos fueron mezclados y colocados en un autoclave con una temperatura de 438K por un período de 4 días. Se obtuvieron enrejados

de Sb_4S_7^- construidos a partir de capas de arreglos de Sb_4S_8^- apiladas a 90° unas con respecto a otras.

Wang et al. [28] obtuvieron estructuras de Sb_2S_3 y de Sb_2Se_3 en forma de cilindros utilizando como materiales reactivos tartrato de antimonio potasio, bromuro de cetiltrimetilamonio y tioacetamida. Los diámetros de los cilindros encontrados fueron del orden de 120-500nm y 30-50 μm de longitud. El ambiente alcalino en el cual fue llevada a cabo la reacción se describe como responsable del crecimiento en una dimensión. Chen et al. [29] obtuvieron nanoalambres de Sb_2S_3 , lo que resulta novedoso en este artículo es utilizar a la l-cisteína como fuente de azufre en lugar de ser un agente acomplejante. Únicamente el factor temperatura es atribuido como responsable de la obtención de sulfuro de antimonio.

Wang et al. [30] obtuvieron cristales prismáticos de Sb_2S_3 y Bi_2S_3 utilizando como reactivos a SbCl_3 o BiCl_3 y una fuente de azufre. Xie et al. [31] reportan la síntesis de nanobarras de Bi_2S_3 y Sb_2S_3 al hacer reaccionar los precursores $\text{M}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ $\text{M}=\text{Bi}, \text{Sb}$. Las fases obtenidas son del tipo ortorrómbico y los diámetros de las barras obtenidas se encuentran en el rango de 50-400nm con una longitud de 1-7 μm .

Li et al. [32] reportan la preparación de nanobarras de Sb_2S_3 . Las nanobarras obtenidas pertenecen a una fase ortorrómbica con dimensiones de 30-100nm de diámetro y tienen una longitud de 0.3-5 μm . Se le atribuye las propiedades cristalinas de las nanobarras al rango de temperaturas utilizado ya que para temperaturas menores a 120°C los productos

resultaban amorfos, mientras que para temperaturas de 180°C los productos resultaban cristalinos.

1.4.2 Método de Descomposición Solvotermal

El método de descomposición solvotermal se ha utilizado para la fabricación de nanobarras [33], y el método consiste básicamente en que a la fuente de iones azufre se le agrega un solvente como el metanol para posteriormente agregar la fuente de iones antimonio a la solución previamente preparada de iones azufre. Esta solución se lleva a un centrifugado para remover cantidades de material no disuelto. La solución que se obtiene al final se condensa a presión reducida y se deja reposar. Los polvos que se separan de la solución son posteriormente filtrados y lavados para finalmente ser secados al vacío.

Zhang et al. [34] obtuvieron grupos de nanobarras de Sb_2S_3 usando $SbCl_3$, CH_4N_2S en etanol asistidos por polivinilpirrolidona. Las nanobarras cristalizaron en una fase ortorrómbica en donde se encontró que estas tenían un diámetro en el rango de 20-40nm. Se le atribuye a las condiciones alcalinas al agregar NaOH la aparición de morfologías tipo barras. En otra investigación, Xu et al. [35] obtuvieron microcristales de Sb_2S_3 con una morfología tipo campana donde los reactivos utilizados fueron $SbCl_3$ disuelto en etilenglicol y etanol para luego agregar tiosulfato de sodio. Se le atribuye a la tiourea el crecimiento en forma de campana al controlar la concentración de iones S^{2-} .

Geng et al. [36] obtuvieron nanoalambres de Sb_2S_3 los cuales tenían un diámetro de entre 20-50nm y una longitud de varias micras. Se le atribuye

entre otros factores a la temperatura como responsable del crecimiento de esta clase de nanoestructuras. En otra investigación, Lou et al. [37] obtuvieron nanobarras de Sb_2S_3 y Bi_2S_3 a partir de $\text{M}[\text{S}_2\text{P}-(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2]_3$, $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$, ambos productos cristalizaron en la fase ortorrómbica. El diámetro de las barras obtenidas se encontró en el rango de 7-21nm y varios cientos de nanómetros de longitud. Se le atribuyen a factores como la temperatura, concentración de los reactivos y tiempo de reacción la formación de este tipo de nanoestructuras.

Ji et al. [38] reportan la formación de nanoalambres de Bi_2S_3 y Sb_2S_3 . Los factores principales que afectaron el tamaño y la morfología de las estructuras obtenidas fueron la temperatura y el tiempo de reacción. El diámetro de las estructuras fue de aproximadamente 400nm, cabe mencionar que los autores citan la palabra nanoalambres aún cuando tienen estructuras con dimensiones mayores a los 100nm. En otro trabajo relacionado con el método solvotermal, Cao et al. [39] prepararon conos huecos de Sb_2S_3 con un orden del tamaño de micrómetros, comenzando inicialmente con una morfología tipo listón para pasar posteriormente a la morfología de hojuelas y finalmente a la de conos huecos. Se le atribuye a la alta presión lograda en el sistema solvotermal el cambio en morfología.

Puls et al. [40] obtuvieron tioantimonatos en la presencia de aminas orgánicas. Los compuestos se reportan con forma de capas los cuales contienen aniones $(\text{Sb}_4\text{S}_7)^{2-}$. Se le atribuye a las interacciones débiles Sb-S entre las cadenas vecinas la causa de la formación de capas. Las capas de cadena doble se alternan con moléculas protonadas de diaminobutano las cuales están unidas a las cadenas por enlaces de hidrógeno. En otro trabajo,

Hu et al. [41] prepararon microcristales de Sb_2S_3 de fase ortorrómbica en una reacción entre cloruro de antimonio y tiourea disueltos en metanol. Las morfologías obtenidas tenían la forma de plumas, dendritas, prismas y estructuras tipo flor. Se encontró que parámetros tales como fuente de azufre, concentración de solvente, temperatura y tiempo de reacción jugaron un papel clave en la morfología de los microcristales de Sb_2S_3 .

En otra investigación de Hu et al. [42] se reporta la síntesis de nanoalambres de Sb_2S_3 con los reactivos el SbCl_3 y Na_2S . Los nanoalambres tienen diámetros en los rangos de 20-100nm con longitudes de hasta 50 μm . Se reporta también que aún a estas dimensiones estas estructuras muestran propiedades de confinamiento cuántico por medio de estudios de reflectancia difusa. Varios factores tales como el solvente utilizado, la fuente de azufre, temperatura y tiempo de reacción afectan la morfología y el tamaño de las estructuras logradas. Mo et al. [43] reportan la síntesis de nanobarras y dendritas de Sb_2S_3 utilizando los reactivos SbCl_3 disuelto en etanol en etanol absoluto y etilendiamina. Las nanobarras tenían un diámetro de 40-120nm y longitudes de 10 micrometros. Se encuentra que la temperatura y tiempo de reacción y el solvente utilizado juegan papeles clave en la producción de estas morfologías. Jing et al. [44] reportan la síntesis de nanobarras de Sb_2S_3 con fase ortorrómbica a partir de SbCl_3 y tiourea disueltos en metanol. La formación de nanobarras se le atribuye a la conexión espontánea entre los nanocristales formados de Sb_2S_3 , la presión también jugó un papel clave para la formación de estas nanoestructuras.

1.4.3 Método de Termolisis

Otro método de preparación menos frecuente de Sb_2S_3 lo constituye la termólisis. Khokhar et al. [45] reportan la síntesis de un ópalo inverso de estibnita con propiedades de cristales fotónicos. Este ópalo se construyó mediante el auto-ensamblaje de esferas de silicio de dimensiones de sub-micrometros. Se aumentó el contraste de índice de refracción del cristal fotónico mediante la incorporación de Sb_2S_3 . Los templados se infiltran en el precursor $\text{Sb}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3\text{Cl}_3$ con la composición subsecuente a 600°C en los huecos del ópalo. En otro trabajo, Rajpure et al. [46] realizan un estudio del efecto de la concentración del agente acomplejante, en este caso ácido tartárico, sobre las películas delgadas de Sb_2S_3 depositadas previamente por rocío pirolítico, en este trabajo no se le da mucha importancia al método en sí.

1.4.4 Método de Microondas

El método de irradiación de microondas es otra alternativa más para la síntesis de Sb_2S_3 , cabe mencionar que en este método la potencia de irradiación parte normalmente a partir de 1000W. Yang et al. [47] reportan la síntesis de Sb_2S_3 microcristalino de fase ortorrómbica mediante la reacción de SbCl_3 , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ y la utilización de polivinilpirrolidona como surfactante. La morfología de las estructuras obtenidas fueron de tipo barras con un diámetro ente 30-50nm. En otro trabajo Jiang et al. [48] reportan la síntesis de nanobarras de Bi_2S_3 y Sb_2S_3 . Se utilizó además el líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ en uno de los tipos de síntesis en donde se encontraron nanobarras, sin la utilización del mismo se encontró que las morfologías son

de tipo hojas, es decir, el líquido iónico jugó un papel clave en encontrar una morfología de tipo barras. Para esta síntesis se utilizaron los reactivos Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y etanolamina. El dispositivo de microondas utilizado es uno capaz de enfocar la radiación en una región pequeña. Los diámetros de las barras se encontraban en el rango de 50-100nm y varios micrómetros de largo, mientras que las morfologías de hojas tenían un rango de tamaño entre 300-600nm.

Wang et al. [49] reportan la síntesis de arreglos radiales de whiskers de Sb_2S_3 . En este trabajo se disolvió SbCl_3 se mezcló con tiourea y colocadas en un sistema de microondas de 650W. Los diámetros de los whiskers se encontraban en un rango de 150-300 μm y longitudes de 7-12 μm . La fase encontrada en los productos fue de tipo ortorrómbico. La descomposición termal del complejo de antimonio y tiourea es el responsable de la obtención de Sb_2S_3 . Se elucidó el mecanismo para la creación de estructuras unidimensionales como el tener altas temperaturas y presiones localizadas en donde sería posible el crecer estructuras en una dimensión. En otro trabajo, Chen et al. [50] reportan la síntesis de sulfuros metálicos ($\text{M}=\text{Cd}$, Zn , Co , Pb , Cu), M_2S_3 ($\text{M}=\text{Bi}$, Sb), Ag_2S mediante la reacción de un solo paso entre sales y tiourea en etilenglicol bajo irradiación de microondas.

1.4.5 Método de Ultrasonido de Alta Intensidad

El método de irradiación de ultrasonido ha sido utilizado para la síntesis de Sb_2S_3 entre otros compuestos. Hui et al. [51] reportan la síntesis de nanobarras de Sb_2S_3 mediante la reacción de SbCl_3 y tioacetamida

disueltos en alcohol etílico e irradiados por ultrasonido con una punta de titanio capaz de producir una intensidad de $100\text{W}/\text{cm}^2$ y una frecuencia de 20kHz , el tiempo de irradiación fue de 2 horas. Los diámetros obtenidos de las nanobarras se encuentran en el rango de $20\text{-}40\text{nm}$ y con una longitud de $220\text{-}350\text{nm}$. Las estructuras obtenidas de Sb_2S_3 cristalizaron en una fase ortorrómbica. Se propone una serie de pasos para la creación de nanobarras que van desde la descomposición de los materiales precursores para formar nanoesferas de Sb_2S_3 , el crecimiento del cristal y la corrosión de la superficie. Cabe mencionar que los productos obtenidos absorben fundamentalmente en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Zhang et al. [52] reportan la síntesis de microcristales de Sb_2S_3 mediante la irradiación de ultrasonido.

1.5 Método de Ultrasonido

1.5.1 Ultrasonido

Los dispositivos generadores de ultrasonido para síntesis de materiales requieren de gran intensidad y baja frecuencia [53]. La cavitación asociada a la irradiación de ultrasonido es un proceso en el que ocurre la nucleación en un líquido cuando la presión cae a valores por debajo de la presión de vapor [54]. El esfuerzo de tensión en un líquido se puede manifestar de dos formas:

- (a) Un líquido a temperatura constante puede estar sujeto a una disminución en la presión p , la cual disminuye por debajo de su presión de vapor p_v . A la magnitud del esfuerzo de tensión en la cual ocurre la ruptura se le llama Δp_c . A la ruptura de un líquido debido a una disminución en la presión en condiciones de temperatura

constante se le conoce como cavitación.

(b) Un líquido a presión constante puede estar sujeto a una temperatura T en exceso de la temperatura normal de saturación T_S . El valor $\Delta T = T - T_S$ se le conoce como supercalor y al punto en el cual se forma vapor ΔT_C es llamado supercalor crítico. Al proceso de ruptura de un líquido por el aumento de temperatura a presión constante se le llama ebullición.

Asumiendo que el núcleo crítico se encuentra en equilibrio termodinámico con sus alrededores después de su creación, una cantidad de energía debe ser depositada que es la que se encuentra en la superficie de la burbuja, pero además el líquido tiene que ser desplazado hacia fuera para crear la burbuja y esto implica trabajo hecho sobre o por el sistema. La diferencia de presión incluida en este incremento de energía es la diferencia de presiones entre el interior y el exterior de la burbuja. La probabilidad de que un líquido sea capaz de sostener una presión depende de la naturaleza estocástica de los movimientos térmicos de las moléculas las cuales llevarían a una perturbación de energía local de gran magnitud.

1.6 Líquidos Iónicos

La gran mayoría de los líquidos que utilizamos comúnmente en nuestra vida cotidiana están hechos de moléculas de carácter polar o no polar. En 1980 la comunidad científica dio a conocer una clase de compuestos iónicos fundidos a temperatura ambiente comúnmente llamados líquidos iónicos. (LI) [55]. El término líquido iónico se utiliza para describir sales iónicas con

puntos de fusión menor a 100°C [56]. Los LI son las sustancias más prometedoras para reemplazar compuestos orgánicos volátiles dado que poseen una presión de vapor despreciable de forma tal que la contaminación atmosférica es muy baja [57-60]. Una gran diferencia de los LI con respecto a los líquidos moleculares es que los primeros están constituidos por iones. [57-60]. Los líquidos iónicos han tenido diferentes nomenclaturas entre las que podemos encontrar: líquidos iónicos fundidos a temperatura ambiente (LITA), líquidos iónicos con temperatura de fusión superior a la temperatura ambiente, líquidos iónicos no acuosos, sales fundidas, solventes diseñados. Algunas de las características que podemos citar para este tipo de compuestos son [61]:

- Poseen propiedades de solvatación y puntos de fusión que pueden ser modificados al combinar diferentes pares de cationes y aniones.
- No son volátiles abriendo así la posibilidad de utilizarlos en sistemas de alto vacío.
- Tienden a solvatar un gran número de sustancias orgánicas e inorgánicas y esto permite entonces llevar a cabo la combinación de reactivos en una sola fase.
- Son compuestos polares no acuosos.
- Se utilizan como catalizadores activos para algunos tipos de reacciones.

El primer reporte de los LI fue escrito por Walden, en 1914, al encontrar que el nitrato de etilamonio con un punto de fusión de 12-14°C se formaba al reaccionar etilamina y ácido nítrico [62]. Posteriormente,

Osteryoung y Wilkes en la década de los setentas, así como Hussey y Seddon en la de 1980 encontraron un primer uso de los líquidos iónicos como medio de reacción para la síntesis de compuestos orgánicos. Al inicio de la década de 1990 Wilkes et. al. impulsaron este campo de investigación cuando se reportaron los primeros líquidos iónicos estables en aire y en humedad estos LI eran hexafluorofosfatos y tetrafluorofosfatos de imidazolio [62].

La gran mayoría de los líquidos iónicos poseen dos componentes a saber, catión y anión los cuales pueden combinarse de forma tal que pueden ser diseñados para satisfacer una necesidad en particular como la disolución de reactivos en una reacción o quizás para la extracción de un tipo de molécula específica en una solución. De forma genérica en un líquido iónico uno de los iones es voluminoso y otro de ellos tiene baja simetría, esto tiende a reducir la energía del enrejado cristalino de la sal y disminuye el punto de fusión de los mismos. El cambio de anión en un líquido iónico puede producir sales cuyas propiedades son dramáticamente diferentes a la original, un ejemplo de esto lo constituye el hexafluorofosfato de 1-butil-3 metilimidazolio [BMIM]PF₆, el cual es inmiscible en agua a temperatura ambiente, mientras que el tetrafluoroborato de 1-butil-3 metilimidazolio [BMIM]BF₄ no lo es [58].

Entre los cationes más utilizados para la síntesis de líquidos iónicos se encuentran [55]: N-butilpirimidinio, 1,3-alkilimidazolio, tetraalkilamonio y el tetraalkilfosfonio, ver figura 3. Mientras que algunos de los aniones más comúnmente utilizados son: hexafluorofosfato (PF₆⁻), tetrafluoroborato (BF₄⁻), cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻), etc.

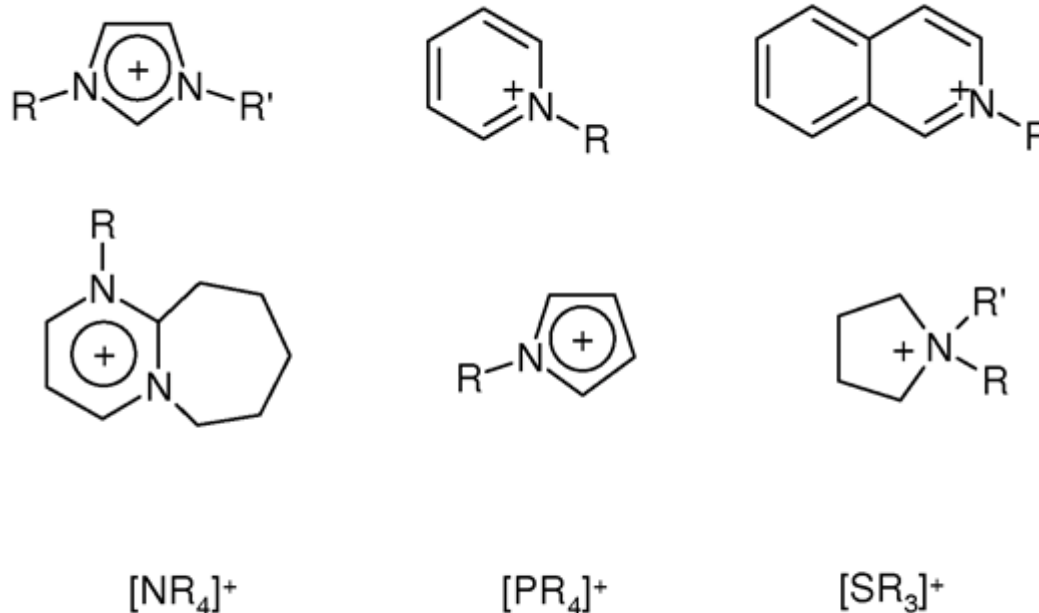


Figura 3 Cationes orgánicos típicos para la síntesis de líquidos iónicos.

En esta investigación además se cubren los principios de la química verde desarrollados por Anastas y Warner [12] de la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos de Norte América, es decir, se cubre con [63]:

- a) el diseño de procesos que maximicen la cantidad de reactivos y que terminen en un producto final
- b) el uso de sustancias benignas al ambiente dentro de lo posible
- c) el diseño de procesos energéticamente eficientes
- d) crear la mejor forma de manejar los desechos producidos

1.7 Síntesis de Nanomateriales con LI

Los líquidos iónicos se han utilizado en la síntesis de materiales nanoestructurados con diferentes propiedades físicas y químicas. Enseguida se citan algunas de las investigaciones donde estos han sido utilizados.

Chen et al. [64] sintetizaron nanoestructuras de sulfuro de indio con diferentes morfologías utilizando el método ionotermal utilizando como reactivos el cloruro de indio y sulfuro de sodio, como solvente se utilizó [BMIM][BF₄]. En otra investigación. Baba et al. [65] sintetizaron nanopartículas metálicas intercaladas dentro de nanotubos de carbón de pared sencilla y doble utilizando la técnica de calentamiento vía plasma en conjunto con la introducción de [BMIM][BF₄] a bajas presiones de gas. Harada et al. [66] sintetizaron nanopartículas de plata con un diámetro de 9nm por fotoreducción de AgClO₄ en microemulsiones de agua y los líquidos iónicos [BMIM][BF₄] y [OMIm][BF₄]. Liu et al. [67] sintetizaron nanoesferas huecas de ZnSe utilizando [BMIm][SeO₂(OCH₃)] mediante el método hidrotermal, las estructuras sintetizadas tenían un diámetro de 100nm y un espesor con un rango de 10-20nm. TaeYoung et al. [68] sintetizaron grafeno con morfología de hojas utilizando [BMIM][BF₄] como medio de transporte, las hojas de grafeno presentaban un comportamiento de aglomeración bajo. Bouvy et al. [69] sintetizaron nanohojas y poliedros de oro utilizando un método ionotermal mediante la reducción de HAuCl₄. La utilización de líquidos iónicos basados en imidazolio que actuaron como plantillas dio como resultado el crecimiento anisotrópico del oro.

1.8 Síntesis de Nanomateriales con LI Asistidos por Ultrasonido

Recientemente se han preparado una serie de compuestos con diferentes morfologías mediante la utilización de ultrasonido de alta intensidad asistida con líquidos iónicos. Por ejemplo Behboudnia et al.[70] reporta la síntesis de nanopartículas de PbS utilizando ultrasonido de alta intensidad y el líquido iónico etilsulfato de 1-etil-3 metilimidazolio [EMIM][E_tSO₄], por este método simplemente se mezclaron las fuentes de plomo y azufre en una solución de agua destilada con [EMIM][E_tSO₄]. En otro experimento conducido por Behboudnia et al. [71] se obtuvieron nanopartículas de ZnS al utilizar de nuevo [EMIM][E_tSO₄]. En esta ocasión la fuentes de cinc y azufre fueron disueltas en una solución de agua destilada y [EMIM][E_tSO₄]. Behnoudnia et al. [72] también reporta la síntesis de nanopartículas agrupadas en cúmulos de CuS utilizando los mismos pasos que en las síntesis de PbS y CuS, en este caso el líquido iónico fue de nuevo [EMIM][E_tSO₄].

Por otro lado Tarek et al. [73] reporta la síntesis de nanobarras de ZnO mediante la utilización de ultrasonido y el líquido iónico trifluorometansulfonil amida de 1-butil-3-metilimidazolio [C₄mim][Tf₂N]. En este caso a la fuente de cinc se le agregó [C₄mim][Tf₂N] e hidróxido de sodio. A toda esta mezcla se le irradió ultrasonido a diferentes tiempos y los productos finales fueron lavados con etanol y secado al vacío. Los productos obtenidos fueron altamente cristalinos en la forma de barras no empacadas.

También se ha reportado la síntesis de nanotubos de carbón por el grupo de Park et al. [74] por medio de ultrasonido de alta intensidad asistida

con el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3 metilimidazolio [C₄MimBF₄]. De manera similar a lo ya visto se reporta la síntesis de nanopartículas de ZnO [75] mediante la utilización del líquido iónico trifluorometilsulfonil imida de 1-hexil-3-metilimidazolio.

1.9 Justificación

Como se puede ver la síntesis de nanoestructuras por medio de ultrasonido con líquido iónico es una técnica nueva en la que todavía hay muchas variantes por evaluar con la utilización de diversos líquidos iónicos. En el desarrollo de esta investigación se sintetizó Sb₂S₃ con una amplia gama de grados de cristalinidad, morfologías y propiedades ópticas que lo convierten en un candidato a ser utilizado en una celda solar tipo Grätzel. Existen muy pocos reportes en la utilización de Sb₂S₃ como material fotosensibilizante en una celda solar, además en la mayoría de ellos se sintetiza con métodos que requieren altas presiones y/o temperaturas. El método de irradiación de ultrasonido requiere de baja potencia y los tratamientos térmicos posteriores se realizan a temperaturas moderadas. Se promueve la recuperación de los líquidos iónicos utilizados en la síntesis mediante un tratamiento de calentamiento al material residual después del lavado. En el mejor conocimiento del autor de esta tesis, no existen reportes de un método similar para la síntesis de Sb₂S₃.

Algunas de las ventajas de utilizar el método de ultrasonido es que se producen en la cavitación condiciones extremas físico-químicas. Estas grandes presiones y temperaturas difícilmente se pueden alcanzar utilizando otros métodos. Otra ventaja es que se pueden obtener productos con

características estructurales, morfológicas, ópticas, etc. utilizando tiempos de irradiación relativamente cortos.

Sin embargo, a pesar de todas estas ventajas del método sonoquímico se tienen también puntos en contra. Por mencionar algunos de ellos, la generación de altas temperaturas y presiones se logra por espacios y tiempos relativamente pequeños, la irradiación de ultrasonido es difícil de obtenerla en alguna dirección privilegiada dada la naturaleza caótica de los fluidos en los cuales se irradia el ultrasonido

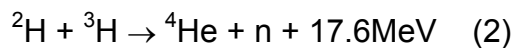
El método de irradiación de ultrasonido en general se puede considerar como parte de los métodos de síntesis mencionados en la química verde ya que la producción de sub-productos o la utilización de reactivos dañinos al ambiente es mínima.

Es así como a la luz de esta breve discusión sobre las ventajas y desventajas de la utilización del método de irradiación de ultrasonido, así como analizando los objetivos y disponibilidad del equipamiento en el laboratorio es que se decidió utilizar esta técnica para la síntesis de nanoestructuras de Sb_2S_3 .

1.10 Celdas Solares

1.10.1 Energía Solar

El sol es la fuente de energía más importante en nuestro sistema solar incluyendo a nuestro planeta. La energía solar es el producto de reacciones nucleares de fusión en donde el principal combustible es el hidrógeno y los principales productos son helio, fotones y partículas de energías que cubren todo el espectro electromagnético. Una reacción de fusión típica en una estrella como nuestro Sol es la siguiente:



La cual equivale a 3.53MeV por nucleón. Cabe mencionar que ocurren millones de estas reacciones en el Sol cada segundo. La energía solar total que recibe la superficie terrestre en todo el rango de longitudes de onda es en promedio 1000W/m².

El aprovechamiento de la energía solar se ha dado de diversas formas como lo son los sistemas fotovoltaicos que convierten parte de la energía solar en energía eléctrica de un solo paso al llevar un excitón de la capa de valencia a la capa de conducción que posteriormente está disponible para viajar a través de un circuito externo. La utilización de celdas solares presenta algunas ventajas a ser consideradas como el tener la energía eléctrica generada en el propio lugar de consumo evitando pérdidas por transmisión de energía, operan además sin ruido, necesitan un mantenimiento mínimo, no genera gases tóxicos y presentan una vida útil larga de entre 20 y 30 años.

1.10.2 Celda Solar tipo Grätzel

El diseño más simple de la celda Grätzel (figura 4) consta de un electrodo negativo hecho de vidrio calizo recubierto de SnO_2 dopado con flúor el cual se recubre de una película mesoporosa de TiO_2 cristalino que tiene un rango de espesor de $10\mu\text{m}$ y un tamaño de partícula de 20 a 50nm. Las moléculas del colorante se encuentran unidas a las partículas de TiO_2 y los poros de la matriz de TiO_2 son llenados con un electrolito que contiene el par óxido-reducción, la celda se completa con un contra electrodo el cual esta hecho de vidrio calizo recubierto de SnO_2 dopado con F el cual está revestido de Pt.

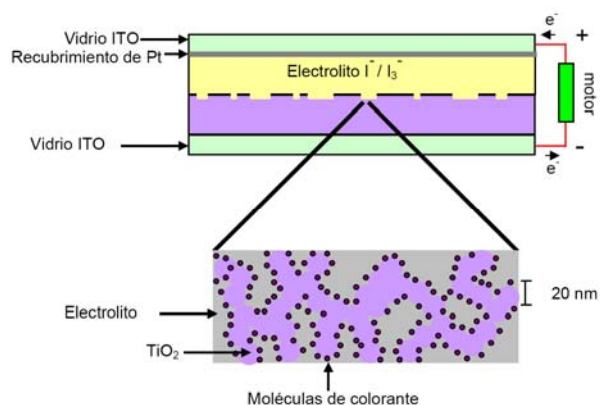


Figura 4 Celda Solar tipo Grätzel

Los fotones a ser captados por la celda solar llegan primeramente a las partículas de colorante en el cual se induce el paso de fotoelectrones de la capa de valencia a la capa de conducción del colorante, el colorante queda entonces en estado oxidado inicialmente, este electrón pasa hacia la capa de conducción del TiO_2 dadas las condiciones energéticas adecuadas en donde posteriormente éste viaja a través de la estructura porosa del TiO_2 hacia el vidrio calizo recubierto con SnO_2 y F, el electrón luego viaja en un circuito externo hacia el contra electrodo donde la capa de platino en éste

lleva al electrón hacia la interfase electrolítica I^{-3} para formar el ión I^{-} en donde el circuito termina al reducir la molécula del colorante[59]. Dada la diferencia de potencial entre los electrodos es posible la circulación de una corriente eléctrica a través de un circuito externo conectado a la celda. El funcionamiento de esta celda se considera regenerativa ya que no se consumen ni se producen sustancias químicas durante los ciclos de trabajo de la misma. La sensibilización del TiO_2 en una celda solar tipo Grätzel se logra tradicionalmente mediante el recubrimiento de éste con moléculas de un colorante orgánico que absorbe los fotones de la radiación incidente, entre algunos de los colorantes más comúnmente utilizados se encuentran los complejos de rutenio.

En esta investigación se propusieron la siguiente hipótesis y objetivos:

Hipótesis y Objetivos

Hipótesis:

Es posible sintetizar nanoestructuras semiconductoras de Sb_2S_3 de diferente grado de cristalinidad, tamaño y forma mediante el método de irradiación de ultrasonido asistido con líquidos iónicos y que presenten una absorción en la región visible del espectro electromagnético.

Objetivo General:

Sintetizar y caracterizar nanoestructuras de Sb_2S_3 utilizando la técnica de irradiación de ultrasonido con y sin la asistencia de líquidos iónicos ([BMIM][BF₄] y). Establecer la potencial aplicación de las nanoestructuras de Sb_2S_3 en celdas solares nanocristalinas tipo Grätzel.

Objetivos Particulares:

- Determinar las condiciones óptimas de síntesis de nanoestructuras de Sb_2S_3 con y sin asistencia de líquido iónico. ([BMIM][BF₄] y/o).
- Caracterizar por XRD, XPS, EDS y MEB las estructuras formadas.
- Determinar por espectrofotometría UV-Vis la energía de banda prohibida de las estructuras sintetizadas mediante la teoría Kubelka-Munk [30-34].
- Construcción de prototipo celdas solares tipo Grätzel y caracterización preliminar del desempeño.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

Durante el desarrollo de este trabajo se investigaron los efectos de asistencia de los líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄] y tetrafluoroborato de isobutiltrihexilfosfonio en la síntesis de nanoestructuras de Sb₂S₃ por medio del método de irradiación ultrasónica de baja potencia (70W, 42kHz). Para la caracterización estructural y pureza de los materiales sintetizados se emplearon las técnicas de Difracción de Rayos X en polvos (DRX), Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (EDS) y Espectroscopía de Electrones Retrodispersados de Rayos X (XPS). Para el análisis de morfología se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Para las propiedades ópticas se realizaron análisis con espectrofotometría en la región ultravioleta-visible en el modo de reflectancia difusa (UV-Vis RD).

2.1 Síntesis de Sb₂S₃ por Ultrasonido

2.1.1 Ultrasonido y Cavitación

La radiación ultrasónica sucede a una frecuencia superior a 16kHz. La frecuencia de la radiación es inversamente proporcional con la potencia de salida. Los dispositivos utilizados en la sonoquímica requieren idealmente de

gran intensidad y baja frecuencia [76] Cuando se aplica radiación ultrasónica de gran intensidad a un líquido se produce el fenómeno de cavitación. La cavitación se puede definir como el proceso de nucleación en un líquido cuando la presión cae a valores por debajo de la presión de vapor [54].

El esfuerzo de tensión en un líquido se puede manifestar de dos formas:

(c) Un líquido a temperatura constante puede estar sujeto a una disminución en la presión p , la cual disminuye por debajo de su presión de vapor p_v , al valor $(p_v - p)$ se le llama tensión Δp . A la magnitud del esfuerzo de tensión en la cual ocurre la ruptura se le llama Δp_c . El proceso de ruptura de un líquido debido a una disminución en la presión en condiciones de temperatura constante se le conoce como cavitación.

(d) Un líquido a presión constante puede estar sujeto a una temperatura T en exceso de la temperatura normal de saturación T_s . El valor $\Delta T = T - T_s$ se le conoce como supercalor y al punto en el cual se forma vapor ΔT_c es llamado supercalor crítico. Al proceso de ruptura de un líquido por el aumento de temperatura a presión constante se le llama ebullición.

Los valores críticos de tensión y supercalor se pueden relacionar cuando las magnitudes de estas cantidades son pequeñas por la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{cond. satur} = \frac{L}{T [\rho_v^{-1} - \rho_L^{-1}]} \quad (3)$$

ρ_L : densidad de líquido saturado, ρ_v : densidad de vapor, L: calor latente

de evaporación

En un líquido, la tensión superficial es la manifestación de las fuerzas intermoleculares que tienden a mantener juntas las moléculas y previene la formación de grandes huecos. La presión exterior de un líquido p aplicada a una burbuja de radio R se relacionan con la presión interna p_B :

$$p_B - p = \frac{2S}{R} \quad (4)$$

S : tensión superficial

Asumiendo que el núcleo crítico se encuentra en equilibrio termodinámico con sus alrededores después de su creación, una cantidad de energía debe ser depositada que es la que se encuentra en la superficie de la burbuja, pero además el líquido tiene que ser desplazado hacia fuera para crear la burbuja y esto implica trabajo hecho sobre o por el sistema. La diferencia de presión incluida en este incremento de energía es la diferencia de presiones entre el interior y el exterior de la burbuja. La probabilidad de que un líquido sea capaz de sostener una presión depende de la naturaleza estocástica de los movimientos térmicos de las moléculas las cuales llevarían a una perturbación de energía local de magnitud.

2.1.2 Metodología

Los reactivos empleados para la síntesis de Sb_2S_3 fueron: Cloruro de Antimonio marca Fluka, Tioacetamida marca Fluka, Etanol Absoluto marca CTR Scientific, Agua destilada marca CTR Scientific, Acetona marca CTR Scientific, tetrafluoroborato de 1-butil-3 metilimidazolio marca Fluka y tetrafluoroborato de isobutiltrihexilfosfonio sintetizado en el laboratorio. El

procedimiento general de síntesis de Sb_2S_3 se resume de la siguiente forma: en un matraz bola de dos bocas se combinan 0.40g de SbCl_3 con 0.45g de Tioacetamida en donde se agregan 10mL de etanol absoluto. Una de las bocas del matraz está conectada a un tubo de reflujo y la otra a un termómetro. El matraz bola se sumerge en el baño de ultrasonido (Branson 70W, 42kHz) por 24h en donde se alcanza una temperatura de 60°C . Posterior al tiempo de irradiación, el material obtenido es filtrado y lavado en secuencia con etanol absoluto, agua destilada y acetona. Asimismo, se realizaron variantes a la síntesis en cinco series diferentes. En la primera serie solamente se varió el tiempo de irradiación de ultrasonido desde 24h hasta 72h. La segunda serie corresponde a una irradiación de ultrasonido por 24h y asistencia del líquido iónico, $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ en donde la proporción de éste con respecto a la solución original de etanol absoluto fue variada en incrementos de 10 por ciento hasta alcanzar cincuenta por ciento en volumen. La tercera serie consiste de Sb_2S_3 sintetizado mediante irradiación de ultrasonido por 24h sin asistencia de líquido iónico en donde se realizaron tratamientos de calentamiento posteriores a 60, 90, 120, 155 y 200°C en un ambiente de vacío (4mmHg) por 1h. La cuarta serie corresponde a la irradiación de ultrasonido por 24h con asistencia del líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ en donde se eligió la proporción de 40 por ciento del mismo con respecto a la solución original de etanol absoluto. Después de irradiar el material con ultrasonido se realizaron tratamientos de calentamiento a 60, 90, 120, 155 y 200°C en un ambiente de vacío (4mmHg) por 1h. La quinta serie consiste en la irradiación de ultrasonido por 24h y asistido con el líquido iónico en una proporción de 40 por ciento con respecto a la solución

original de etanol absoluto, posterior a la irradiación de ultrasonido se sometió el material a tratamientos de calentamiento a 120, 155 y 200°C en un ambiente de vacío (4mmHg) por 1h.

Se realizaron una serie de experimentos adicionales a los ya mencionados con el objetivo de asilar los efectos de la asistencia del líquido iónico y de la irradiación de ultrasonido en la síntesis de Sb_2S_3 . En general se trabajó de la misma forma que fue mencionada anteriormente con las siguientes variaciones: En dos experimentos no se utilizó irradiación de ultrasonido en donde para el primero de ellos se utilizaron 10mL de etanol absoluto sin agregar líquido iónico, en el segundo se utilizó una proporción de 60% de etanol absoluto y 40% de $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$. Para los dos experimentos restantes se irradió con ultrasonido en donde se utilizaron 10mL de etanol absoluto sin agregar líquido iónico y para el último experimento 60% de etanol absoluto y 40% de $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$. Todas las muestras fueron sometidas al final a un tratamiento térmico en condiciones controladas de vacío a 200°C.

Posterior a los procedimientos de síntesis, se procede a recuperar los líquidos iónicos utilizados en su caso, o bien a disponer el alcohol etílico y la acetona residual en un contenedor de materiales orgánicos no halogenados para su posterior confinamiento según el reglamento de manejo de residuos de la Facultad de Ciencias Químicas, de la U.A.N.L. La forma de recuperar los líquidos iónicos utilizados se logra mediante la colocación de los residuos de lavado en un vaso de precipitados para su disposición en un horno en condiciones controladas de vacío (4mmHg) a una temperatura de 155°C

durante una hora, lo que se obtiene al final son solamente los líquidos iónicos.

2.2 Caracterización de las Nanoestructuras de Sb_2S_3

2.2.1 Difracción de Rayos X en polvos (DRX)

La difracción de rayos X en polvos es un método para determinar el arreglo de los átomos en un cristal. En este método la radiación electromagnética correspondiente a rayos X colisiona con un cristal y se difracta en muchas direcciones específicas [77]. A partir de los ángulos e intensidades de los haces difractados es posible deducir la estructura cristalina del material. Dado que muchos materiales pueden formar cristales tales como sales, metales, minerales, semiconductores, etc. la difracción de rayos X ha sido empleada en muy diversos campos.

En una difracción de rayos X típica, el material se monta en un goniómetro y gradualmente es girado mientras es bombardeado con rayos X produciendo un patrón donde se gráfica el ángulo de difracción contra la intensidad de la señal difractada por algún plano en particular. Cada señal de difracción está asociada con un grupo de planos espaciados a través de la estructura cristalina. La orientación de un grupo de planos en particular se identifica mediante las componentes del vector de la red recíproca.

El principio de difracción de rayos X está determinado por la ley de Bragg [78]:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (5)$$

d: espacio entre los planos difractantes

θ : Ángulo de incidencia

n: número entero

λ : longitud de onda del haz

De acuerdo a la ley de Bragg, los rayos X son dispersados de forma especular a partir de cada plano, de tal forma que los rayos X dispersados de planos adyacentes se combinarán constructivamente cuando el ángulo entre el plano y los rayos X resulte en una diferencia de caminos que sea un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X. Los rayos X pueden producir patrones de difracción ya que su longitud de onda es del orden del espaciamiento entre los planos en un cristal.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es un tipo de microscopía electrónica que proporciona la imagen de la superficie de una muestra mediante un barrido con un haz de electrones de alta energía [79]. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra produciendo señales que contienen información acerca de la topografía, composición y otras propiedades de la muestra. El haz de electrones se produce de forma termiónica a partir de un cañón de electrones el cual posee un filamento de

tungsteno comúnmente aunque este también puede estar hecho de LaB_6 . El haz de electrones tiene un rango de energías desde 0.5keV hasta 40keV y es enfocado por medio de lentes condensadoras en una región de 0.4 a 5nm de diámetro. Finalmente el haz pasa a través de una serie de bobinas las cuales desvían el haz en un plano de tal forma que barra la superficie de la muestra en una forma rectangular.

Los tipos de señales producidas por un microscopio electrónico de barrido incluyen electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos X característicos, luz visible, electrones transmitidos y corriente eléctrica en el espécimen [79]. Todas las señales tienen su origen en las interacciones del haz de electrones con átomos en o cerca de la superficie de la muestra. Se utilizan amplificadores electrónicos de varios tipos para procesar las señales e interpretarlas como variaciones en brillo. Dado que el haz de electrones es muy angosto, las micrografías de MEB tienen una gran profundidad de campo dando como resultado una apariencia tridimensional la cual es muy útil para entender la estructura superficial de la muestra.

Se puede generar una amplia gama de magnificaciones desde 10X hasta 500,000X, lo cual es aproximadamente 250 veces el límite de magnificación de los mejores microscopios de luz visible. A diferencia de los microscopios ópticos, la magnificación en un MEB no es función de la potencia del lente objetivo, sino que resulta de la razón entre la trama de la muestra y la trama del dispositivo de despliegue.

2.2.3 Espectroscopía de Energía de Rayos X dispersados (EDS)

La espectroscopía de energía de rayos X dispersados es una técnica analítica utilizada para análisis elemental o caracterización química de una muestra. Esta técnica se basa en las interacciones entre radiación electromagnética y la materia en la cual se analizan los rayos X emitidos por la materia en respuesta a las colisiones con partículas cargadas. La capacidad de caracterización se debe en gran parte al principio fundamental de que cada elemento posee una estructura atómica única permitiendo así que se identifiquen los rayos X que son característicos [79] de la estructura atómica de un elemento en particular y esto permite discernir la composición elemental de la muestra.

Para estimular la emisión de rayos X característicos de un espécimen, un haz de alta energía de partículas tales como rayos X se enfoca en la muestra a ser analizada. En reposo, un átomo perteneciente a la muestra contiene electrones en su estado base en niveles discretos de energía unidos al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón de algún orbital interno expulsándolo mientras se crea un par electrón-hueco. Un electrón de un orbital más externo ocupa el hueco y la diferencia de energía entre los orbitales puede liberarse en forma de rayos X. El número y energía de los rayos X emitidos de un espécimen puede medirse por un espectrómetro de energía dispersiva.

2.2.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X es una técnica cuantitativa que mide la composición elemental, la fórmula empírica, el

estado químico y el estado electrónico de los elementos que existen dentro de un material [80]. Los espectros de XPS se obtienen mediante la irradiación de un material con un haz de rayos X mientras de manera simultánea se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan desde la superficie hasta 10nm de profundidad del material analizado. Dado que la energía correspondiente de rayos X para una longitud específica es conocida, la energía de enlace de cada uno de los electrones emitidos puede ser determinada utilizando la ecuación de Rutherford (1914):

$$E_{enlace} = E_{foton} - (E_{cinetica} + \phi) \quad (6)$$

Donde E_{enlace} es la energía de enlace del electrón, $E_{fotón}$ es la energía de los fotones de rayos X, $E_{cinética}$ es la energía cinética del electrón medida por el instrumento y ϕ es la función de trabajo del espectrómetro.

Un espectro típico de XPS es un gráfico del número de electrones detectados por unidad de tiempo contra la energía de enlace de los electrones detectados. Cada elemento produce un grupo de señales características de XPS a energías de enlace particulares las cuales identifican cada elemento del material analizado.

2.2.5 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectroscopía ultravioleta-visible se refiere a la espectroscopía de absorción en la región ultravioleta-visible del espectro electromagnético. La absorción en el rango visible afecta directamente el color percibido de los elementos constituyentes de la muestra a analizar [81]. En la región visible

del espectro electromagnético las moléculas llevan a cabo transiciones electrónicas. La espectroscopía ultravioleta-visible es complementaria a la espectroscopía de fluorescencia que tiene que ver con transiciones de estados excitados al estado base, mientras que la absorción mide transiciones del estado base a los estados excitados

La espectroscopía ultravioleta-visible se utiliza rutinariamente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos conjugados. La determinación cuantitativa de una especie absorbente en una solución se determina utilizando la ley de Beer-Lambert:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon \cdot c \cdot L \quad (7)$$

A: es la absorbancia medida,

I_0 : es la intensidad de la luz incidente a una longitud de onda dada,

I: es la intensidad de la luz transmitida,

L: es la longitud de camino a través de la muestra,

c: concentración de la especie absorbente

La fuente de radiación es usualmente un filamento de tungsteno (300-2500nm), una lámpara de arco de deuterio (190-400nm) la cual es continua sobre la región ultravioleta. Se tiene además un detector el cual es un fotodiodo o un CCD.

2.2.6 Teoría Kubelka-Munk

Uno de los propósitos de la teoría Kubelka-Munk [82] es el cálculo de la energía de banda prohibida de un material a analizar. Esta teoría había sido originalmente diseñada para películas de pintura. Para poder emplear la teoría Kubelka-Munk es primero necesario obtener los valores de reflectancia difusa a partir de una esfera de integración acoplada al espectrofotómetro ultravioleta-visible.

Se puede decir que la espectroscopía de reflectancia estudia la radiación reflejada por la muestra a analizar, la reflectancia puede ser de dos tipos:

- (a) Reflectancia especular la cual está descrita por las leyes de Fresnel y es predominante cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores altos en los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente, cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflejante son mucho mayores que la longitud de onda.
- (b) Reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión y predomina cuando los materiales de la superficie reflejante son relativamente débiles en cuanto a su grado de absorción a la radiación incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

Las medidas de reflectancia en general contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular proporciona muy escasa información sobre la composición de la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información más importante de la muestra. Cuando se realizan análisis de reflectancia se hacen con respecto a un blanco que comúnmente se le denomina spectralon.

La teoría Kubelka-Munk [82] asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre de forma simultánea un proceso de absorción y dispersión, de tal forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y dispersión s . También se asume que las partículas de la muestra a analizar se encuentran distribuidas aleatoriamente. Para el caso de muestras de espesor finito la función Kubelka-Munk se describe de la siguiente forma:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (8)$$

Donde R es la reflectancia absoluta de la muestra la cual es la fracción de radiación incidente que es reflejada.

Para una muestra de tipo semiconductor es posible calcular la energía de banda prohibida del mismo al realizar la siguiente operación:

$$(F(R) h\nu)^n \quad (9)$$

En donde n es un exponente que depende del tipo de transiciones excitónicas que se llevan a cabo en el semiconductor ya sea que estas puedan ser directas o indirectas y además si son permitidas o no. Para

obtener la energía de banda prohibida de una muestra se gráfica la función Kubelka-Munk contra la energía irradiada, este gráfico es conocido como Tauc. En la curva Tauc, eventualmente aparece el plasmon de resonancia y es ahí donde se traza una línea que va justo por encima del límite de absorción óptico al eje de la energía, la intersección con este último es la energía de banda prohibida del material.

2.2.7 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja es la que analiza en la región infrarroja del espectro electromagnético. Como en la mayoría de las técnicas espectroscópicas, esta puede ser utilizada para identificar compuestos e investigar la composición de la muestra a analizar. La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide típicamente en tres regiones: $400\text{-}10\text{cm}^{-1}$, esta tiene baja energía y puede ser utilizada para espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio: $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ puede ser utilizado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura asociada rotacional-vibracional. El infrarrojo alto $14000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ puede producir vibraciones de tipo armónico.

La espectroscopia de infrarrojo explota el hecho de que las moléculas absorben frecuencias específicas que son características de su estructura. Estas absorciones son frecuencias resonantes (la frecuencia de la radiación absorbida es la misma que la frecuencia de enlace). Las energías están determinadas por la forma de las superficies potenciales de energía molecular, las masas de los átomos y el acoplamiento de vibración asociado. En particular, con las aproximaciones de Born-Oppenheimer, cuando el

Hamiltoniano molecular correspondiente al estado base electrónico puede ser aproximado mediante un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias de resonancia están determinadas por los modos normales correspondientes a la energía potencial superficial electrónica molecular del estado base. No obstante, las frecuencias resonantes pueden ser relacionadas en una primera aproximación a la intensidad del enlace y a la masa de los átomos relacionados con él. Por lo tanto, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace.

Un espectro de infrarrojo para una muestra dada es registrada mediante la irradiación de un haz de luz infrarroja sobre la misma. Esto se puede realizar con un haz monocromático el cual cambia de longitud de onda con el tiempo o mediante la utilización de la transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda al mismo tiempo. A partir de esto es posible construir un espectro de transmitancia u absorbancia mostrando a que longitudes de onda del infrarrojo la muestra puede absorber. El análisis de estas características de absorción revela detalles de la estructura molecular de la muestra. Cuando la frecuencia de la radiación infrarroja es la misma que la frecuencia vibracional del enlace, es entonces que ocurre la absorción. Esta técnica funciona casi exclusivamente con muestras que tienen enlaces covalentes.

En particular cuando se utiliza la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, en lugar de registrar la cantidad de energía absorbida cuando la frecuencia de la luz infrarroja es variada, la radiación infrarroja es guiada a través de un interferómetro. Después de pasar a través

de la muestra, la señal medida es un interferograma. Al aplicar la transformada de Fourier a estas señales resulta en un espectro idéntico al convencional de la espectroscopia infrarroja.

2.2.8 Curvas Corriente-Potencial

La caracterización de las celdas solares se llevó a cabo mediante la obtención de las curvas corriente-potencial que son generadas por cada celda a diferentes intensidades de luz incidente [83]. En las mediciones primeramente se determina el voltaje a circuito abierto de la celda cuando es iluminada, a partir de ese valor se varía el voltaje entre los electrodos de la celda y se mide la intensidad de la corriente generada en cada punto. Cuando en una celda solar se encuentra en condiciones de corto circuito se genera la corriente máxima y cuando se encuentra en condiciones de circuito abierto el voltaje se hace máximo y no es posible la generación de una corriente eléctrica, este voltaje se le llama voltaje de circuito abierto.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos durante el desarrollo de esta investigación, así también presenta una discusión acerca de los fenómenos reportados.

3.1 Síntesis de Sb_2S_3

El procedimiento general de síntesis de Sb_2S_3 se puede resumir de la siguiente forma: en un matraz bola de dos bocas se combinan 0.40g de SbCl_3 con 0.45g de Tioacetamida en donde se agregan 10mL de etanol absoluto. Una de las bocas del matraz está conectada a un tubo de reflujo y la otra a un termómetro. El matraz bola se sumerge en el baño de ultrasonido (Branson 70W, 42kHz) por 24 horas en donde se alcanza una temperatura de 60°C. Posterior al tiempo de irradiación, el material obtenido es filtrado y lavado en secuencia con etanol absoluto, agua destilada y acetona, el material resultante se deja secar a temperatura ambiente. Asimismo, se realizaron variantes a la misma (tabla I) al sintetizar Sb_2S_3 en cinco series diferentes. La primera solamente se varió el tiempo de irradiación de ultrasonido desde 24 horas hasta 72 horas. La segunda serie corresponde a una irradiación de ultrasonido por 24h y asistencia del líquido iónico, $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ en donde la proporción de este con respecto a la

solución original de etanol absoluto fue variada en incrementos de 10 por ciento hasta alcanzar cincuenta por ciento en volumen. La tercera serie consiste de Sb_2S_3 sintetizado mediante irradiación de ultrasonido por 24h sin asistencia de líquido iónico en donde se realizaron tratamientos de calentamiento posteriores a 60, 90, 120, 155 y 200°C en un ambiente de vacío (4mmHg) por 1h. La cuarta serie corresponde a la irradiación de ultrasonido por 24h con asistencia del líquido iónico [BMIM][BF₄] en donde se eligió la proporción de 40 por ciento del mismo con respecto a la solución original de etanol absoluto. Después de irradiar el material con ultrasonido se realizaron tratamientos de calentamiento a 60, 90, 120, 155 y 200°C en un ambiente de vacío (4mmHg) por 1h. La quinta serie consiste en la irradiación de ultrasonido por 24h y asistido con el líquido iónico en una proporción de 40 por ciento con respecto a la solución original de etanol absoluto, posterior a la irradiación de ultrasonido se sometió el material a tratamientos de calentamiento a 120, 155 y 200°C en un ambiente de vacío (4mmHg) por 1h.

Una serie de experimentos fueron realizados con el objetivo de asilar los efectos de la asistencia del líquido iónico y de la irradiación de ultrasonido en la síntesis de Sb_2S_3 . En dos experimentos no se utilizó irradiación de ultrasonido, para el primero de ellos se utilizaron 10mL de etanol absoluto sin agregar líquido iónico, para el segundo se utilizó una proporción de 60% de etanol absoluto y 40% de [BMIM][BF₄]. Para los dos últimos experimentos se irradió con ultrasonido y se utilizaron 10mL de etanol absoluto sin agregar líquido iónico, así como 60% de etanol absoluto y 40% de [BMIM][BF₄]. Todas las muestras se sometieron al final a un tratamiento térmico en condiciones controladas de vacío a 200°C.

Se procede a recuperar los líquidos iónicos utilizados mediante la colocación de los residuos de lavado en un vaso de precipitados para su disposición en un horno en condiciones de vacío (4mmHg) a una temperatura de 155°C por un período de una hora, lo que se obtiene es el líquido iónico que fue usado. El alcohol etílico y la acetona residual se colocan en un contenedor de materiales orgánicos no halogenados para su posterior confinamiento.

	Reactivos y Solventes	Irradiación de Ultrasonido (70W, 42kHz, 24 horas)	Tratamiento Térmico a Vacío (60, 90, 120, 155 y 200°C, a 4mmHg).	Producto	Grado de Cristalinidad	Morfología	Tamaño Promedio (nm)	Energía de Banda Prohibida (eV)
Serie 1	SbCl ₃ , Tioacetamida, Etanol Absoluto	Si	No	Sb ₂ S ₃	MB (24h)	C	80	2.25
					MB (48h)	C	80	2.25
					B (72h)	C	80	2.25
Serie 2	SbCl ₃ , Tioacetamida, Etanol Absoluto, [BMIM][BF ₄] (10, 20, 30, 40 y 50%)	Si	No	Sb ₂ S ₃	MB (10% LI)	C	80	2.25
					MB (20% LI)	C	80	2.25
					MB (30% LI)	SC	80	2.25
					B (40% LI)	SC	80	2.25
					MB (50% LI)	SC	80	2.25
Serie 3	SbCl ₃ , Tioacetamida, Etanol Absoluto	Si	Si	Sb ₂ S ₃	MB (60°C)	C	60	2.30
					MB (90°C)	C	70	2.30
					A (120°C)	SC	50	2.20
					MA (155°C)	SC	70	1.90
					MA (200°)	SC	60	1.80
Serie 4	SbCl ₃ , Tioacetamida, Etanol Absoluto, [BMIM][BF ₄]	Si	Si	Sb ₂ S ₃	B (60°C)	C	40	2.10
					MB (90°C)	C	40	2.30
					MA (120°C)	R	40 D	1.76
					MA (155°C)	R	60 D	1.76
					MA (200°C)	R	70 D	1.76
Serie 5	SbCl ₃ , Tioacetamida, Etanol Absoluto,	Si	No	Sb ₂ S ₃	MB (40% LI)	C	40	2.30
			Si	Sb ₂ S ₃	MA (120°C)	R	60 D	1.80
					A (155°C)	R	80 D	1.80
					A (200°C)	R	90 D	1.80

Tabla I. Síntesis de Sb₂S₃ y Propiedades

B: Bajo

D: Diámetro

MB: Muy Bajo

C: Circular

A: Alto

SC: Semicircular

MA: Muy Alto

R: Barras

3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

3.2.1 Difracción de Rayos X Irradiación de Ultrasonido serie 1.

A continuación se muestra el resumen de análisis de difracción de rayos X para la irradiación de ultrasonido para la serie 1 obtenidos en un equipo Siemens D-5000, (F.C.Q., U.A.N.L., Cuka (tamaño de paso 0.02° y tiempo de paso de 3s, 40kV, 30mA).

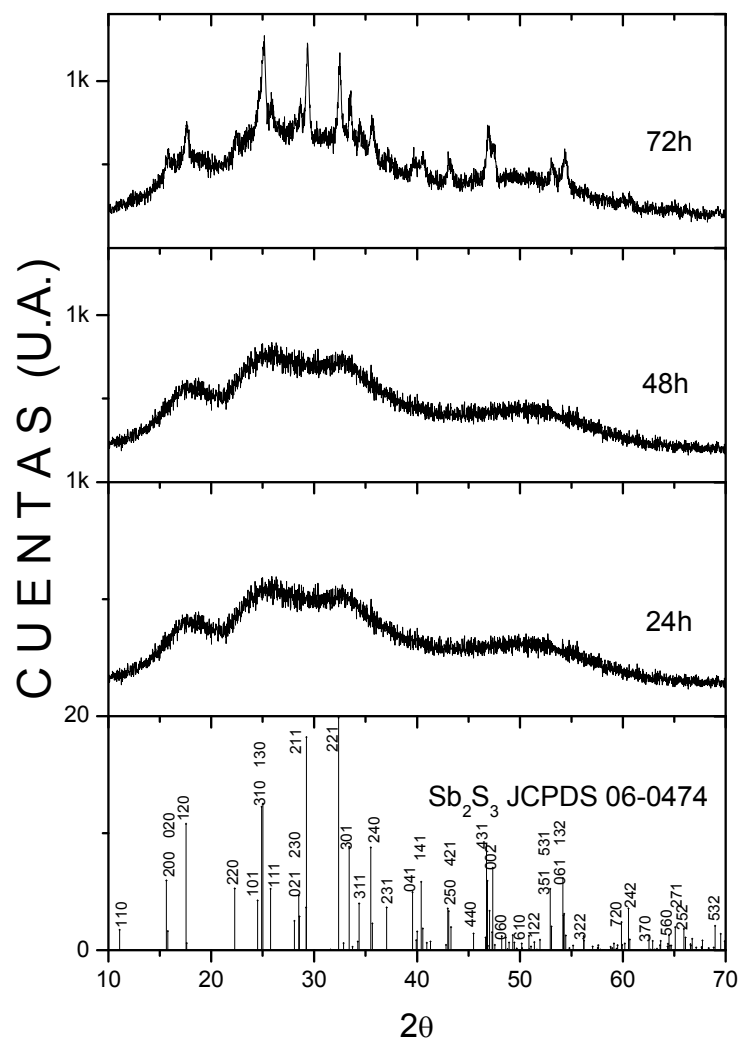


Figura 5 DRX Sb_2S_3 tiempos variables ultrasonido

En la figura 5 se incluye el patrón JCPDS 06-0474 que corresponde a la estibnita. Note que el número de cuentas en la figura 5 no es muy alto en donde se tienden a incrementar para tiempos de 72h. A medida que el tiempo de irradiación se incrementa observamos que algunas de las señales de difracción se tornan más definidas en particular para un tiempo de irradiación de 72h en donde las cuentas de difracción sobrepasan las mil cuentas para los ángulos de difracción de aproximadamente 25, 29 y 33°, que corresponden a los planos de difracción <310>, <211> y <221> respectivamente, además hay varias señales más o menos definidas pero con cuentas más bajas a los 17, 37 y 47° que corresponden a los planos <200>, <240> y <440>. Este es un comportamiento a esperarse, ya que al someter el material a un tiempo de irradiación mayor se está suministrando más energía al material en la que parte de ella es empleada en inducir un grado cristalino mayor. Para los tiempos de irradiación de ultrasonido de 24 y 48h las señales de difracción no están definidas apreciándose solamente lugares en donde podría localizarse una señal de difracción tal como a los 17, 25 y 33°, sin embargo el número de cuentas es bastante bajo y son menores a mil en ambos casos. Estos resultados implican que únicamente para el material sometido a un tiempo de irradiación de ultrasonido de 72h (serie 1) es posible que el material comience a lograr tener una transición de amorfo a semi-cristalino cuando mucho. Para los tiempos en que el material fue irradiado por 24 y 48h horas es evidente que el material es amorfo dada la baja potencia de irradiación que se utilizó. Sin embargo, uno de los objetivos es obtener Sb_2S_3 con las características cristalinas y ópticas deseadas mediante un método fácil y rápido de llevar a cabo, en pocas

palabras un método práctico, y es por ello que tiempos de irradiación mayores a 24h fueron descartados. Experimentos posteriores solamente poseen tiempos de irradiación de 24h. Para un tiempo de irradiación de ultrasonido por un período de 24h se logra obtener un material amorfo y es entonces que se decidió emplear la asistencia de un líquido iónico para observar en cual proporción con respecto al etanol absoluto era posible tener un cambio en el grado de cristalinidad del material sintetizado.

En conclusión para un tiempo de irradiación de ultrasonido de 24h se obtiene a lo más un material que es semi-cristalino aunque puede considerarse como amorfo, esto sucede debido a la baja potencia que el dispositivo de ultrasonido entrega a la muestra.

3.2.2 Difracción de Rayos X, serie 2.

En la figura 6 se muestra el resumen de análisis de difracción de rayos X para la serie 2. En este mismo gráfico también se incluyó el patrón JCPDS 06-0474 correspondiente a la estibnita.

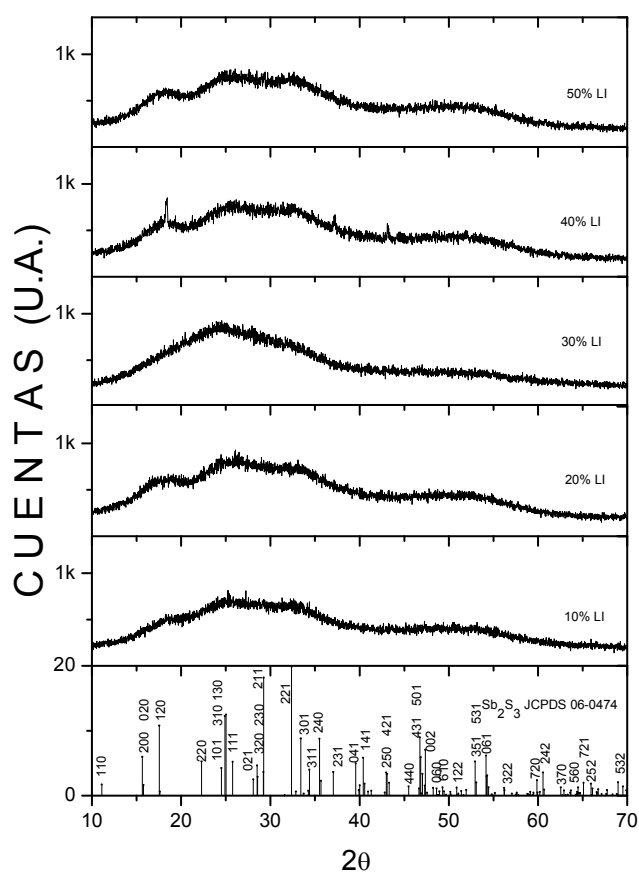


Figura 6 DRX Sb₂S₃ variación contenido de [BMIM][BF₄] ultrasonido 24h

En la figura 6 notamos que la variación en el contenido de [BMIM][BF₄] logra cambios en el grado de cristalinidad del Sb₂S₃ obtenido. Los incrementos de líquido iónico fueron llevados a cabo en intervalos de 10 por ciento hasta alcanzar un 50 por ciento con respecto al etanol absoluto. A medida que la cantidad de [BMIM][BF₄] fue incrementándose observamos que algunas señales de difracción comienzan a definirse sin embargo no llegan a ser significativas sino hasta que se alcanza la proporción del líquido iónico correspondiente a 40 por ciento en donde para los ángulos de 17, 25, 37 y 42° que corresponden a los planos de difracción <200>, <310>, <240> y <141> respectivamente, las cuentas son relativamente altas llegando incluso cerca de las mil para la señal de difracción a 17°. Para la proporción de [BMIM][BF₄] de 50 por ciento la intensidad y definición de las señales de difracción de rayos X disminuyeron de nuevo. Es así que la adición de [BMIM][BF₄] a la síntesis tiende a definir las señales de difracción siendo la proporción óptima la de 40 por ciento.

Para explicar esta situación, se tiene que existe una fuerza atractiva entre [BMIM]⁺ y S²⁻ que actúa para interconectar [83,84] S²⁻ de un núcleo recién formado de un metal y [BMIM]⁺ haciendo posible la localización de las moléculas resultando en la tendencia de cristalización de las nanopartículas. El efecto del líquido iónico sobre la cristalización del Sb₂S₃ funciona entonces en la medida de definir las señales, más no significativamente en el incremento del número de cuentas, es decir ayuda a definir la cristalización para los planos <201>, <301>, <402> y <404>.

Se puede concluir que la irradiación de ultrasonido de baja potencia (70W, 42kHz) aunado a la adición de [BMIM][BF₄] ayuda a la obtención de

Sb_2S_3 pero con un grado de cristalinidad bajo. A pesar de que los resultados para una proporción de 40 por ciento tiende a mejorar las propiedades cristalinas del material su patrón de difracción de rayos X muestra todavía un número e intensidad de las señales bastante bajo para considerarlo como un material cristalino, es por ello que se propuso un tratamiento térmico posterior a la síntesis para que la energía térmica que se le dé al material pudiera ser aprovechada para tornar este material de semi-cristalino u amorfo a totalmente cristalino.

3.2.3 Difracción de Rayos X, serie 3.

A continuación se muestra el análisis de difracción de rayos X para la serie 3.

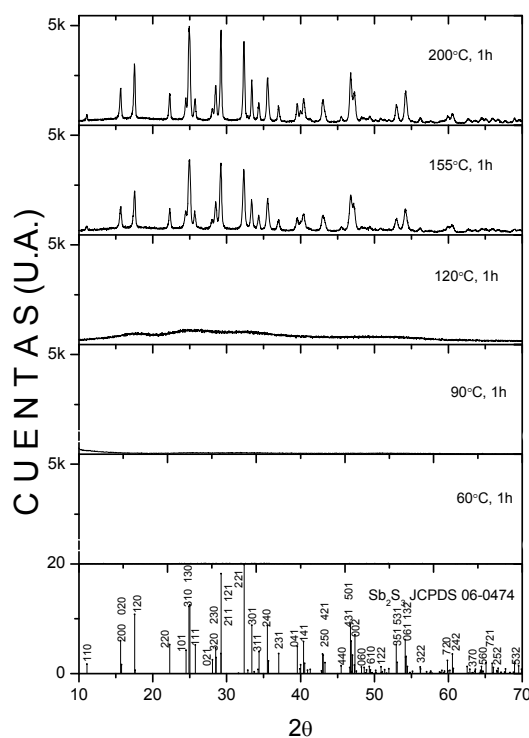


Figura 7 DRX Sb_2S_3 tratamiento térmico a vacío

El tratamiento térmico a vacío fue llevado a cabo para inducir un mayor grado de cristalinidad de los productos obtenidos. En la figura 7 se observa que para temperaturas menores a 120°C el grado de cristalinidad de los productos obtenidos es prácticamente nulo. Para el tratamiento térmico a 120°C se tienen señales más definidas solamente que a la escala en que se trabaja resulta muy difícil observarlas. A partir de 155°C el grado de cristalinidad es bastante evidente llegando hasta cerca de las 5000 cuentas y todas las señales de difracción se pueden indexar al patrón JCPDS 06-0474 que corresponde a la estibnita en una fase puramente ortorrómbica. No se detectaron algunas otras fases como pudiera ser Sb_2O_3 . Para el tratamiento a 200°C se incrementa aún más el grado de cristalinidad en donde las señales principales llegan a tener más de 5000 cuentas..

Para los tratamientos térmicos a 60, 90 y 120°C la energía térmica a estas temperaturas no es la suficiente para inducir un ordenamiento de largo alcance de la estructura de Sb_2S_3 . Se puede concluir que un tratamiento térmico posterior a la síntesis ayuda a que la energía térmica irradiada sobre el material sea aprovechada para lograr un mayor grado de cristalinidad y pureza (como se verá en los análisis por XPS y EDS) como es de esperarse al utilizar esta energía para que los átomos componentes se ordenen a largo alcance y se disminuyan los defectos cristalinos.

3.2.4 Difracción de Rayos X, serie 4.

En la figura 8 se muestra el análisis de difracción de rayos X para la serie 4.

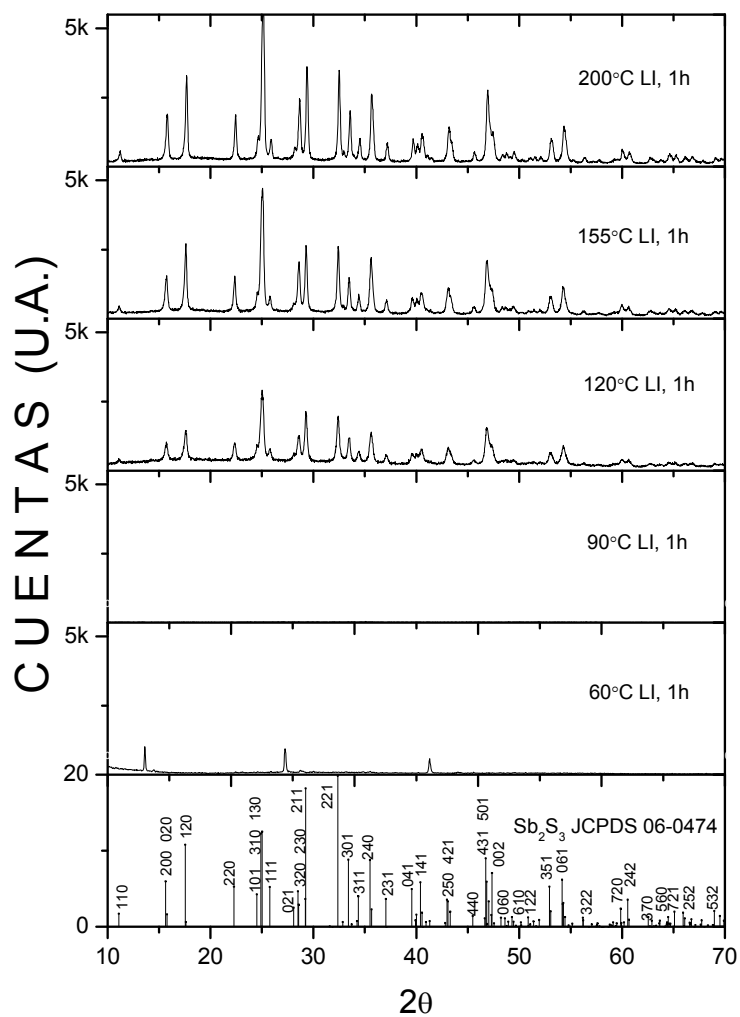


Figura 8 DRX Sb_2S_3 asistido $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 40% tratamiento térmico a vacío

En la figura 8, a diferencia de la figura 7 se tiene la asistencia de [BMIM][BF₄] y observamos que para temperaturas menores a 120°C el grado de cristalinidad logrado no es significativo. A partir de esta temperatura (120°C) observamos el conjunto de señales de difracción de rayos X bien definidas y con un número de cuentas cercanas a 3000 en donde las mismas se pueden indexar perfectamente al patrón JCPDS 06-0474 correspondiente a la estibnita en una fase puramente ortorrómbica. Para los tratamientos térmicos de 155 y 200°C las señales se encuentran aún más definidas y el número de cuentas se incrementa más hasta alcanzar más de 5000 cuentas para el tratamiento térmico a 200°C, un comportamiento que resulta clásico al incrementarse la temperatura. Para estos tratamientos térmicos la difracción de rayos X no detecta ninguna impureza.

Una de las diferencias principales comparados estos patrones de difracción de rayos X con los de la figura 7 es que se alcanza un grado alto de cristalinidad para temperaturas menores (120°C) que para las muestras no asistidas por [BMIM][BF₄], esto nos induce a pensar que el líquido iónico ayuda a un aprovechamiento mejor de la energía proporcionada por el tratamiento térmico que sin la utilización del mismo. Al aumentar la temperatura los átomos del Sb₂S₃ comienzan a colocarse en posiciones en donde su energía potencial tiende a ser lo más negativa posible y esto sucede para temperaturas mayores o igual a 120°C. Para al menos una temperatura de 120°C se logra el crecimiento de los planos del cristal del Sb₂S₃, es decir, para una temperatura menor a esa un ión S³⁻ se une a un Sb⁺ por medio de un enlace de tipo Van der Waals y al aumentar aún más la temperatura la energía potencial se vuelve más negativa y los iones S²⁻ y S³⁻

se unen covalentemente a un ión Sb^+ , pero antes de ello, la fuerza atractiva entre $[\text{BMIM}]^+$ y S^{2-} tiene asociado un trabajo extra para acortar las distancias entre los iones de una forma más rápida en comparación con el tratamiento sin líquido iónico para unir a este último en conjunto con el ión S^{3-} con el Sb^+ formando así la estructura cristalina del Sb_2S_3 . Podemos concluir de las figuras 7 y 9 que la temperatura mínima para lograr un grado de cristalinidad adecuado es necesario un tratamiento a una temperatura de 120°C para las muestras asistidas por $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ y de 155°C para las no asistidas por líquido iónico, esto convierte en sí en un método para la obtención de Sb_2S_3 altamente cristalino y puro que es fácil, rápido y amigable al ambiente.

3.2.5 Difracción de Rayos X, serie 5.

En la figura 9 se muestra el análisis de difracción de rayos X para la serie 5.

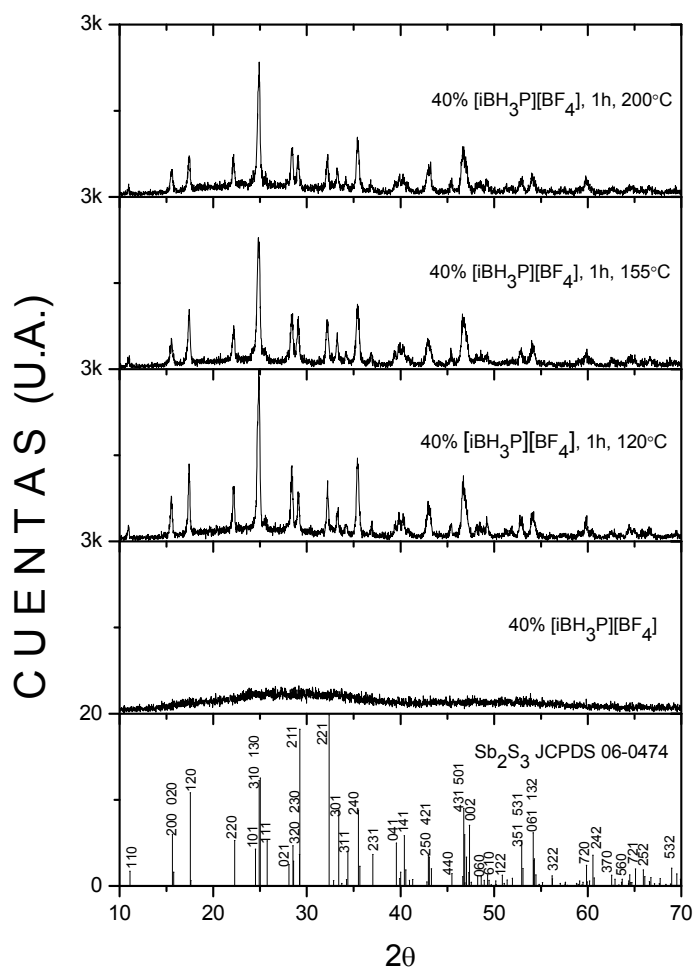


Figura 9 DRX Sb₂S₃ asistido [iBH₃P][BF₄] 40% tratamiento térmico a vacío

En la figura 9 se realizaron los mismos tratamientos de irradiación con ultrasonido por 24h pero la diferencia radicó en que la asistencia fue llevada a cabo por el líquido iónico [iBH₃P][BF₄] en una proporción de 40% con respecto a la solución de etanol absoluto. Se realizaron tratamientos térmicos a vacío a temperaturas de 120, 155 y 200°C. Para el Sb₂S₃ asistido

con [iBH3P][BF4] sin tratamiento térmico posterior no se observa un grado de cristalinidad muy significativo, sin embargo a partir de 120°C las señales más altas son mayores a 3000 cuentas, disminuyéndose un poco para 155 y 200°C siendo sin embargo bastante definidas y altas.

Como se puede ver cuando no se realiza el tratamiento térmico tenemos un conjunto de señales de difracción de rayos X no muy definido, únicamente tenemos una pequeña indicación de que algunas de las señales pudieran aparecer mediante algún tratamiento posterior, se puede decir que el patrón corresponde a un material amorfo o de muy baja cristalinidad. Sin embargo, cuando se realizan los tratamientos térmicos a vacío, se observa como en los casos del Sb₂S₃ asistido por [BMIM][BF₄] un cambio radical en donde a 120°C tenemos todas las señales bien definidas correspondientes al patrón JCPDS 06-0474 y con un número de cuentas máximo de más de 3000. Cuando la temperatura se aumentó a 155 y 200°C la definición de las señales no cambió mucho, pero el número de cuentas disminuyó un poco en comparación con el tratamiento a 120°C teniéndose un número máximo de aproximadamente 2800.

La asistencia del líquido iónico ayudó de nuevo en lograr un grado de cristalinidad bastante aceptable aprovechando la energía suministrada por el tratamiento térmico en lograr el acomodo de los iones Sb⁺, S²⁻ y S³⁻ para lograr una estructura puramente ortorrómbica siendo la temperatura ideal para tal objetivo de 120°C. Cabe mencionar que no se aprecian señales de impurezas en el material obtenido.

Existe una interacción entre los iones $[\text{iBH}_3\text{P}]^+$ y un S^{3-} que induce la formación primaria del enlace Van der Waals con un ión Sb^+ la cual facilita en un trabajo de un mezclado topológico proporcionado por el líquido iónico la formación del enlace entre un ión S^{3-} y un ión Sb^+ de forma covalente y por ende se da la conformación de la estructura cristalina del Sb_2S_3 . La diferencia en el grado de cristalinidad del Sb_2S_3 obtenido con el tratamiento térmico a 120°C con respecto a los tratamientos a 155 y 200°C al encontrar en el primer caso un material con un patrón de difracción con un número mayor de cuentas que los otros no es lo que se esperaría clásicamente, esto nos lleva a elucidar que el líquido iónico $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$ infiere un comportamiento no lineal en la forma en que interaccionan los iones $[\text{iBH}_3\text{P}]^+$ y un ión S^{3-} debido a la sensibilidad en las condiciones iniciales de experimentación no tomadas en cuenta durante la misma, sin embargo al tener condiciones de continuidad puede darse la aparición de atractores extraños según el teorema de Poincaré-Bendixson al ser dependiente de una multitud de factores lo que lleva a que estos sistemas sean isotrópicamente caóticos [84, 85].

En conclusión, de todos los tratamientos térmicos con o sin asistencia de líquidos iónicos el material que resulta con un grado mayor de cristalinidad es el que fue asistido con el líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ con un tratamiento térmico a vacío posterior a 200°C , sin embargo a temperaturas menores aún sin la asistencia de líquidos iónicos es posible tener una indexación con las señales de difracción de la estibnita y una intensidad aceptable a temperaturas tan moderadas como 120°C . Mediante la utilización del líquido iónico $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$ y un tratamiento térmico a vacío

posterior se tienen un comportamiento similar al de la asistencia con el líquido iónico [BMIM][BF₄] en cuanto a la definición de las señales de difracción, más no siendo el mismo en cuanto a la intensidad de las mismas.

Este método de obtener Sb₂S₃ cristalino forma parte del estado del arte al ser fácil, rápido y amigable con el ambiente. Si en este método de obtención de Sb₂S₃ no se utilizan LI se obtienen estructuras amorfas con esa potencia de irradiación (70W), esto no significa que estas no sean útiles, sus propiedades de amorficidad por ejemplo, le confieren propiedades ópticas únicas entre otras. Si posterior a la síntesis se utiliza un tratamiento térmico a vacío con temperatura moderada (155°C), se obtienen materiales con un alto grado de cristalinidad y propiedades ópticas que lo hacen un material candidato a utilizarse en celdas solares ya que su región de absorción se encuentra en la región visible del espectro electromagnético.

3.2.6 Difracción de Rayos X, aislamiento de efectos de irradiación de ultrasonido y líquido iónico.

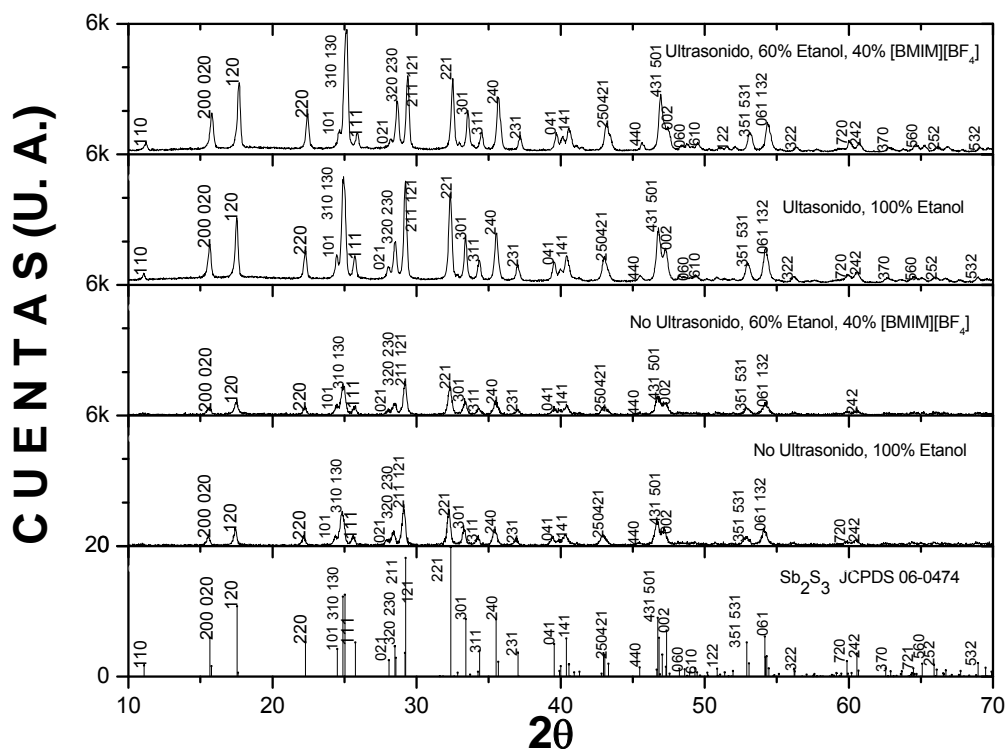


Figura 10 DRX Sb_2S_3 aislamiento de efectos de ultrasonido y líquido iónico

En la figura 10 se dispone el análisis de difracción de rayos X en polvos (DRX) del Sb_2S_3 sintetizado con el objetivo de aislar los efectos de la irradiación de ultrasonido y del líquido iónico. En la parte inferior se colocó el patrón JCPDS 06-0474 como referencia. Sin irradiación de ultrasonido y 100% de etanol se muestran las principales señales de difracción de la estibnita y se llega hasta aproximadamente 2000 cuentas en la señal más alta. Sin irradiación de ultrasonido, con 60% de etanol absoluto y 40% de $[BMIM][BF_4]$ se muestra un grado de cristalización similar que sin la utilización de líquido iónico y casi el mismo número de cuentas máxima. En el análisis de difracción de rayos X correspondiente a irradiación de

ultrasonido y 100% de etanol absoluto se muestra un material que puede ser considerado como altamente cristalino dado el número de cuentas alcanzado llegando hasta casi 6000 para los planos de difracción $\langle 130 \rangle$, $\langle 121 \rangle$ y $\langle 221 \rangle$ y todas las señales están bien definidas. Para el análisis de difracción de rayos X para la muestra irradiada con ultrasonido utilizando 60% de etanol absoluto y 40% de líquido iónico todas las señales de difracción están completamente desarrolladas y se pueden indexar a una fase puramente ortorrómbica (JCPDS 06-0474) correspondiente a Sb_2S_3 . Las señales de difracción de rayos X llegaron en este caso a más de 6000 cuentas para los mismos planos de difracción que para la muestra irradiada con ultrasonido y 100% de etanol absoluto. Es importante mencionar que todos los principales planos de difracción (hkl) tienen una intensidad relativamente alta (particularmente los planos 130, 121 y 221). Los análisis de DRX de las muestras de Sb_2S_3 sintetizadas bajo las diferentes condiciones experimentales muestran claramente que los fenómenos de cavitación producidos por la irradiación de ultrasonido da como resultado materiales con una mayor definición en el arreglo cristalino que sin la utilización de la misma. Así mismo, es evidente que la irradiación de ultrasonido asistida con LI en conjunto con un tratamiento térmico bajo condiciones controladas de vacío es una técnica viable para preparar estibnita altamente cristalina.

3.3 Análisis de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), (CISESE)

3.3.1 Análisis XPS

Enseguida se muestra un análisis representativo de XPS de Sb_2S_3 obtenido tras 24h de irradiación de ultrasonido.

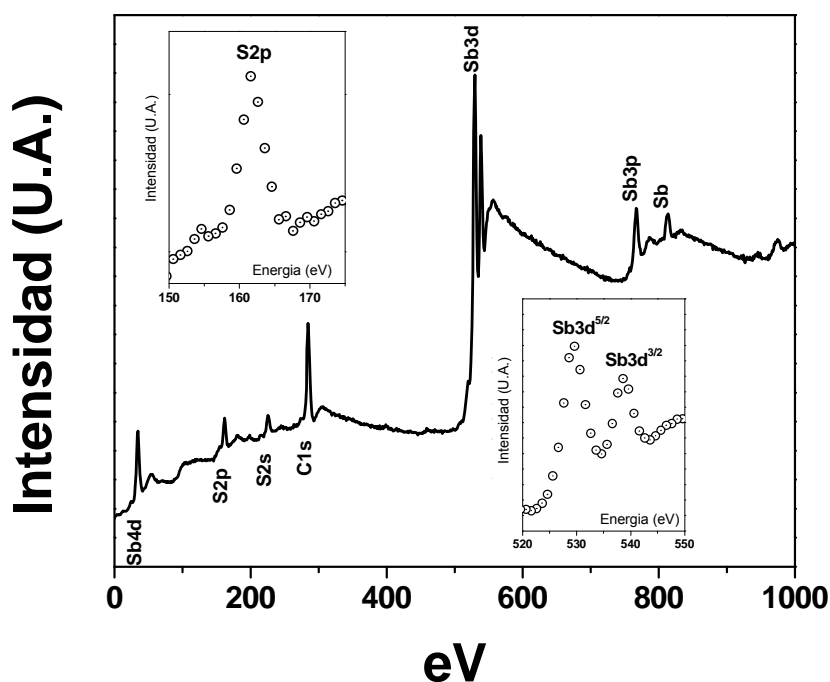


Figura 11 XPS representativo de Sb_2S_3 .

El análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X fue llevado a cabo con el objetivo de caracterizar la composición elemental y el estado electrónico del producto. En la figura 11 tenemos el análisis XPS representativo de una muestra de los productos obtenidos tras un tratamiento de irradiación de ultrasonido por 24h sin ninguna asistencia de

líquido iónico o tratamiento térmico posterior en donde podemos corroborar la formación de Sb_2S_3 ya que el barrido de energías corresponde a los orbitales del mismo. La señal de doblete de $\text{Sb } 3d^{5/2}$ que se encuentra aproximadamente a 529.6eV y la de $\text{Sb } 3d^{3/2}$ en aproximadamente 538.6eV están asociadas con los enlaces Sb-S, ambas señales son características del estado de oxidación de Sb^{3+} en lugar del Sb^{5+} . Una magnificación para el sulfuro 2p se muestra en el inserto izquierdo de la figura donde el mismo se observa a 161.6eV. Las posiciones de las señales para Sb y S están muy cercanas a las reportadas en literatura [26]. También es importante mencionar que la proporción de antimonio y azufre es muy cercana a una relación 2:3 lo que corresponde a Sb_2S_3 . En el análisis de XPS no se detectaron impurezas en donde además del análisis por DRX se puede confirmar la pureza de los productos sintetizados. Cabe mencionar que se encuentra exactamente el mismo patrón para el Sb_2S_3 asistido por los dos diferentes líquidos iónicos. En base a los análisis de DRX y XPS podemos concluir que los productos sintetizados bajo este método que resulta muy fácil y práctico de llevar a cabo corresponden únicamente a Sb_2S_3 .

3.4 Espectrofotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) (Perkin-Elmer, Spectrum One, FCQ, UANL)

3.4.1 Análisis FT-IR, Sb_2S_3 , [BMIM][BF₄]

En la figura 12 se muestra el análisis de FT-IR sobre el Sb_2S_3 sintetizado con la asistencia del líquido iónico [BMIM][BF₄] al 40 por ciento con respecto a la proporción de etanol absoluto y con un tratamiento térmico

posterior en condiciones controladas de vacío (4mmHg, 200°C) durante una hora.

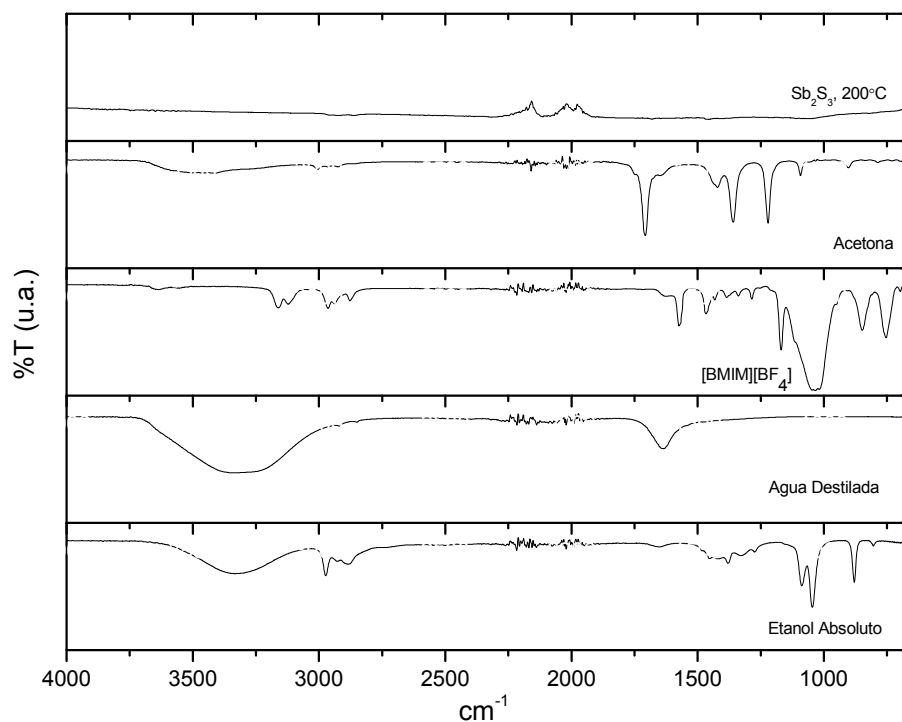


Figura 12 Análisis FT-IR, Sb₂S₃, [BMIM][BF₄]

Como se puede observar en la figura 12, el Sb₂S₃ sintetizado no muestra señales que correspondan a ninguno de los solventes utilizados, lo cual es una confirmación más de la pureza de los compuestos sintetizados además del análisis correspondiente de XPS (figura 11).

3.4.2 Análisis FT-IR, Sb₂S₃, [iBH₃P][BF₄]

En la figura 13 se muestra el análisis de FT-IR sobre el Sb₂S₃ sintetizado con la asistencia del líquido iónico [iBH₃P][BF₄] al 40 por ciento con respecto a la proporción de etanol absoluto y con un tratamiento térmico

posterior en condiciones controladas de vacío (4mmHg, 200°C) durante una hora.

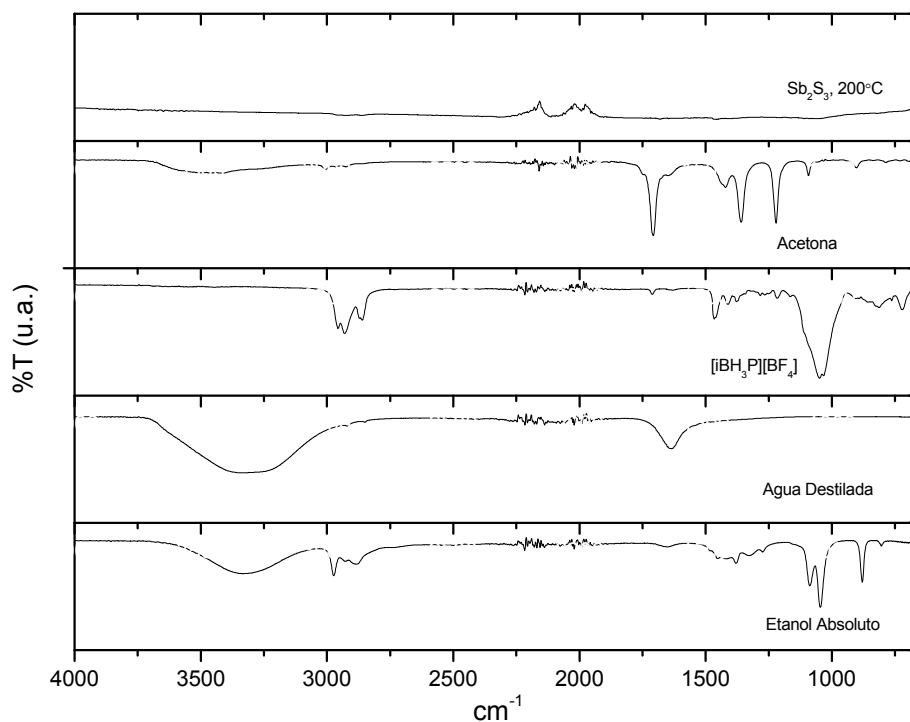


Figura 13 Análisis FT-IR, Sb₂S₃, [iBH₃P][BF₄]

Como se observa en la figura 13, el Sb₂S₃ sintetizado no muestra señales que correspondan a ninguno de los solventes utilizados al igual que en la figura 12, lo cual es una confirmación más de la pureza de los compuestos sintetizados además del análisis correspondiente de XPS (figura 11).

3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (Jeol, JSM-6490 LV, FIC, UANL)

3.5.1 Análisis MEB, irradiación de ultrasonido 24h

En la figura 14 se muestran los análisis de microscopía electrónica de barrido realizados a las muestras sintetizadas de Sb_2S_3 . El análisis de microscopía electrónica de barrido fue llevado a cabo en un equipo Jeol JSM-6490 LV en donde todas las muestras analizadas fueron sometidas a un recubrimiento con oro previo al análisis. Además de realizar el análisis de MEB se realizó un análisis adjunto de EDS. El objetivo de realizar MEB fue el de elucidar las morfologías, distribución y tamaño de los productos obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales.

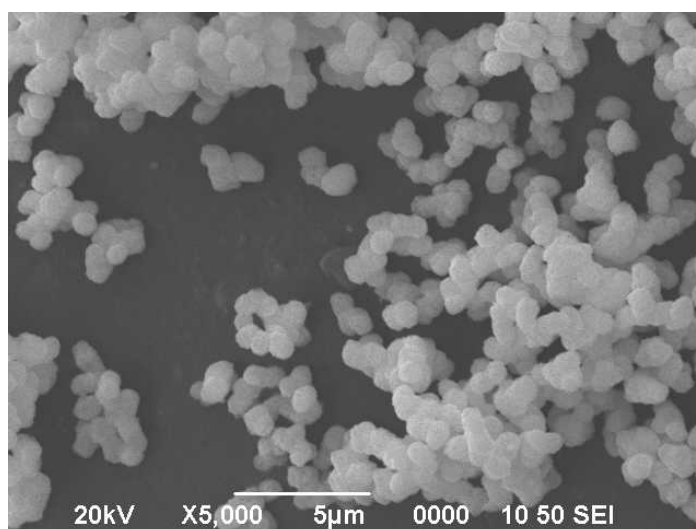


Figura 14 Análisis MEB Sb_2S_3 , irradiación de ultrasonido 24h

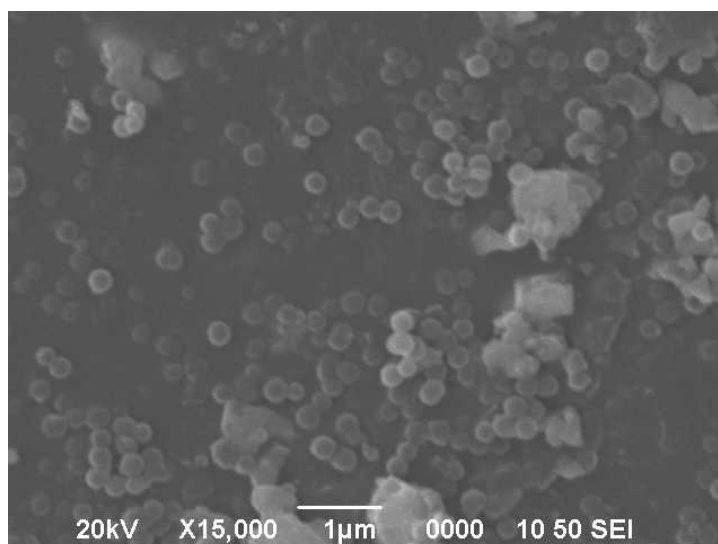


Figura 15 Análisis MEB Sb_2S_3 , irradiación de ultrasonido 24h

En las figuras 14 y 15 se observa el análisis de MEB para las muestras sometidas a irradiación de ultrasonido por 24h donde se encuentra morfologías aproximadamente esféricas y distribuidas de una forma más o menos uniforme. El tamaño promedio de las nanoestructuras obtenidas fue de cerca de 80nm. En algunas regiones de ambas figuras es posible encontrar la formación de pequeños aglomerados de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de diámetro, el cual es un tamaño relativamente pequeño, lo que lleva a elucidar que estas nanoestructuras son muy estables termodinámicamente [86]. Estas morfologías y tamaño obtenidos son aproximadamente los mismos para las muestras irradiadas por ultrasonido por 24h y asistidas con el líquido iónico [BMIM][BF_4] en porcentajes variables desde 10 hasta 50 por ciento en incrementos de 10 por ciento.

A partir de estos resultados de MEB se concluye que bajo condiciones de irradiación de ultrasonido con una potencia de 70W y 42kHz, la energía proporcionada a través de los fenómenos de cavitación a lo mucho es suficiente para la nucleación de Sb_2S_3 , más no es la necesaria para lograr el

crecimiento del material en forma cristalina como se puede ver en el análisis de DRX en las figuras 5 y 7.

3.5.2 Análisis MEB, irradiación de ultrasonido 24h, tratamiento térmico en vacío a 60, 90, 120, 155 y 200°C.

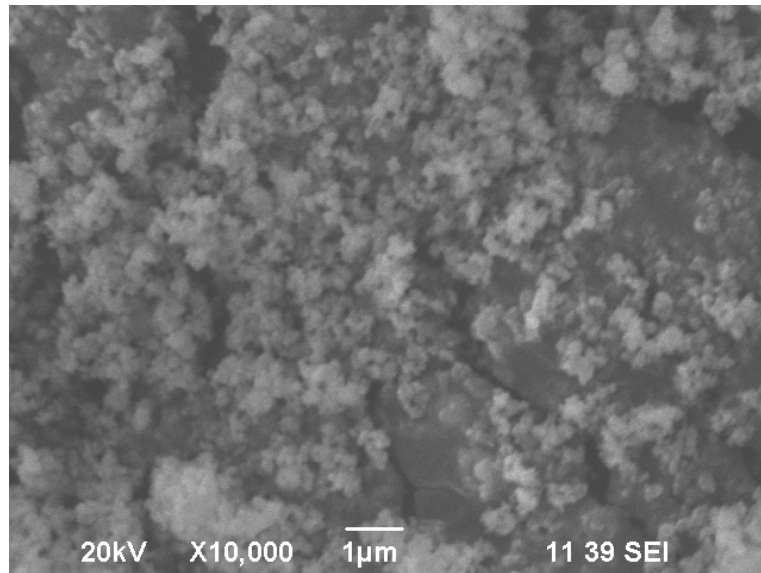


Figura 16 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, 60°C vacío

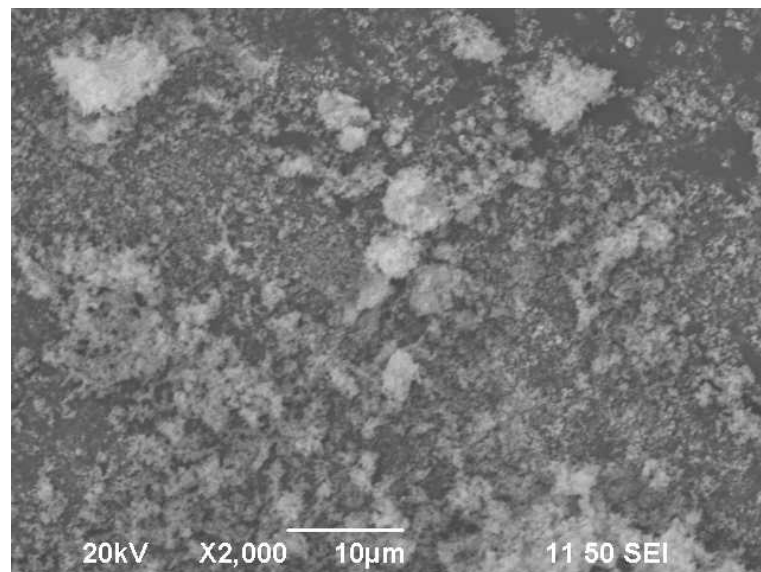


Figura 17 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, 90°C vacío

En la figura 16 se observa el Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h y sometido a 60°C en condiciones de vacío. Se puede ver de la figura una distribución de partículas más o menos uniforme y una morfología aproximadamente semicircular o tendiendo a ser poligonal en algunas regiones. En cuanto al tamaño de las nanopartículas obtenidas estas tienden a ser de aproximadamente 60nm. Se observa la formación de aglomerados en ciertas regiones de la micrografía producto de una probable liberación de esfuerzos dado el tratamiento térmico en ausencia de aire, lo cual produce una disminución en la energía libre de Gibbs y es probable que se estuviera llevando a cabo un crecimiento en el cristal que no es detectado todavía por DRX. Existen un cambio de morfología de ser circular a poligonal o semicircular al tener un tratamiento térmico a vacío con respecto a las estructuras obtenidas sin tratamiento térmico. Además se observa un cambio en el tamaño de las nanoestructuras de 80 a 60nm, en este caso el tamaño de las nanoestructuras disminuyó lo cual no es el comportamiento que se espera comúnmente, más puede ser producto como ya se mencionó de un crecimiento en el nivel de cristalinidad.

En la figura 17 se tiene el análisis de MEB al Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h y con un tratamiento térmico a vacío posterior a 90°C . En esta figura se observa una distribución de nanopartículas aproximadamente uniforme, una morfología circular y un tamaño aproximado de 70nm. Es decir, del tratamiento térmico a 60°C al de 90°C hubo una evolución en cuanto a morfología de ser semicircular o poligonal a ser circular y hubo un ligero crecimiento en el tamaño de las nanopartículas para ser ahora de 70nm. Con respecto a la figura 15, se tiene ahora un

crecimiento en el tamaño de las partículas, es decir la energía proporcionada por el tratamiento térmico a vacío fue utilizada en aumentar el tamaño de la nanoestructura como era de esperarse en un tratamiento convencional en donde se aumenta la temperatura, y en incrementar el grado de cristalinidad de la misma pero que todavía no se reflejó en el análisis de DRX.

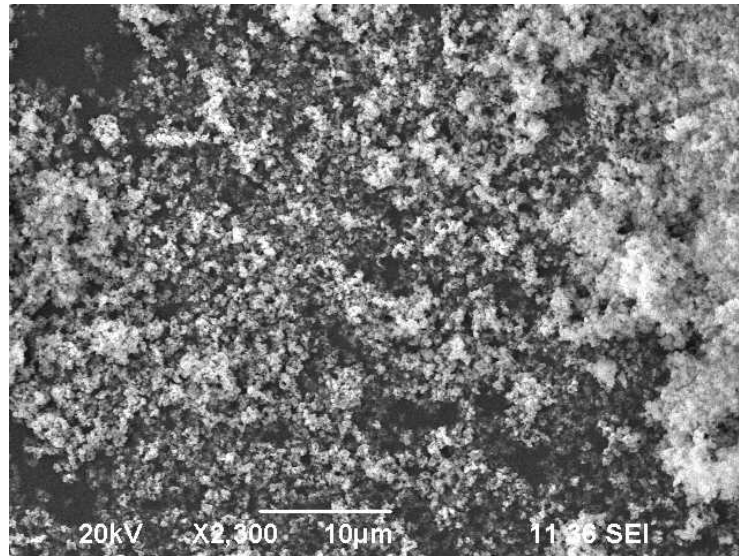


Figura 18 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, 120°C vacío

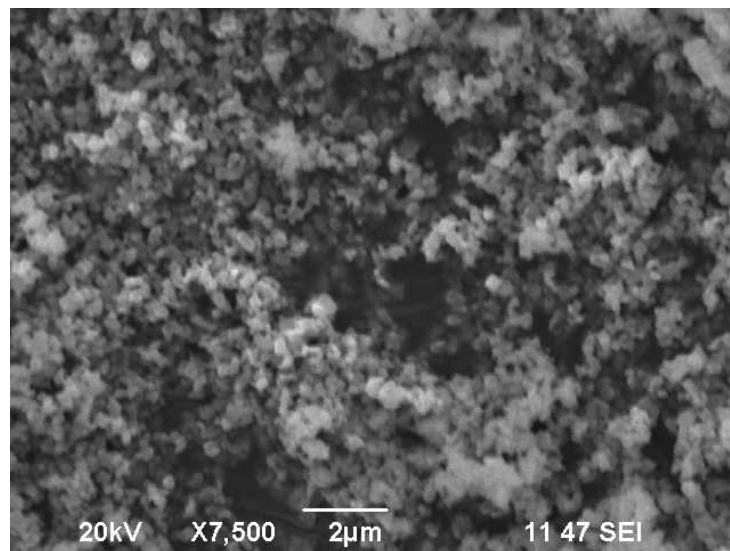


Figura 19 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, 120°C vacío

Continuando con el análisis de MEB realizado para las muestras sintetizadas con las características de la serie 3, tenemos en las figuras 18 y 19 el análisis para el Sb_2S_3 obtenido bajo irradiación de ultrasonido por 24h y tratamiento térmico a vacío posterior de 120°C . En estas figuras observamos una distribución de partícula aproximadamente uniforme, un tamaño promedio de 50nm y una morfología semicircular o esferoidal. Es decir de nuevo tenemos un cambio en el tamaño de las nanoestructuras obtenidas al pasar de 90 a 120°C de tratamiento térmico en donde tenemos una disminución a 50nm y un cambio en la morfología de circular a semicircular. El cambio en el tamaño de partícula tampoco es el que se esperaría clásicamente al realizar un tratamiento térmico en donde se está aumentando la temperatura. El incremento en la energía al aumentar la temperatura fue probablemente utilizado en cambiar la morfología y aumentar el grado de cristalinidad como puede ser observado en el análisis de DRX en la figura 7 donde podemos apreciar un incremento en el número de cuentas con respecto a los tratamientos térmicos a 60 y 90°C y una semi-definición de las señales de difracción. Se pueden descartar efectos de una reacción química que se pudiera estar llevando a cabo dado el análisis de XPS [88] que muestra que el compuesto obtenido es Sb_2S_3 .

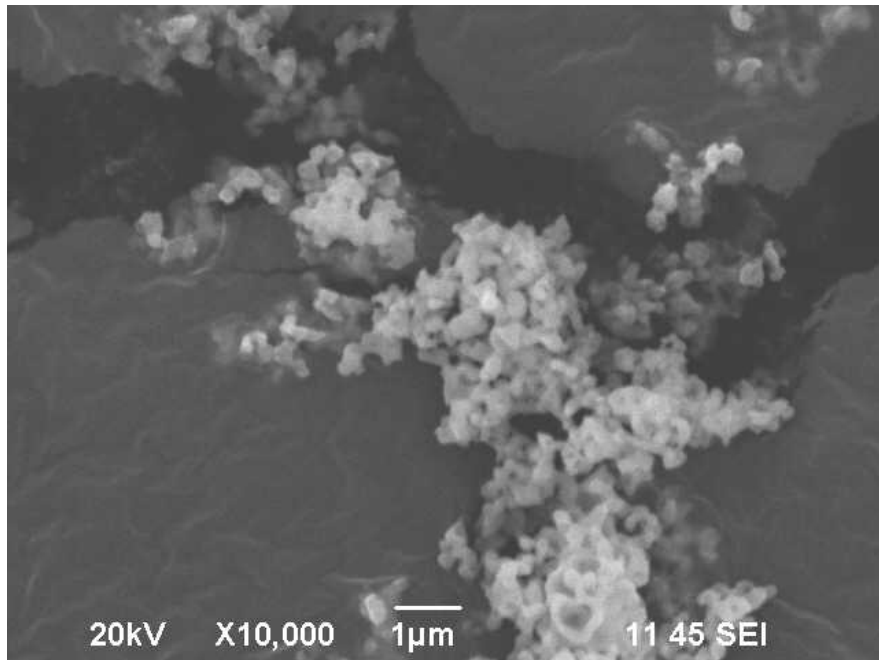


Figura 20 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, 155°C vacío

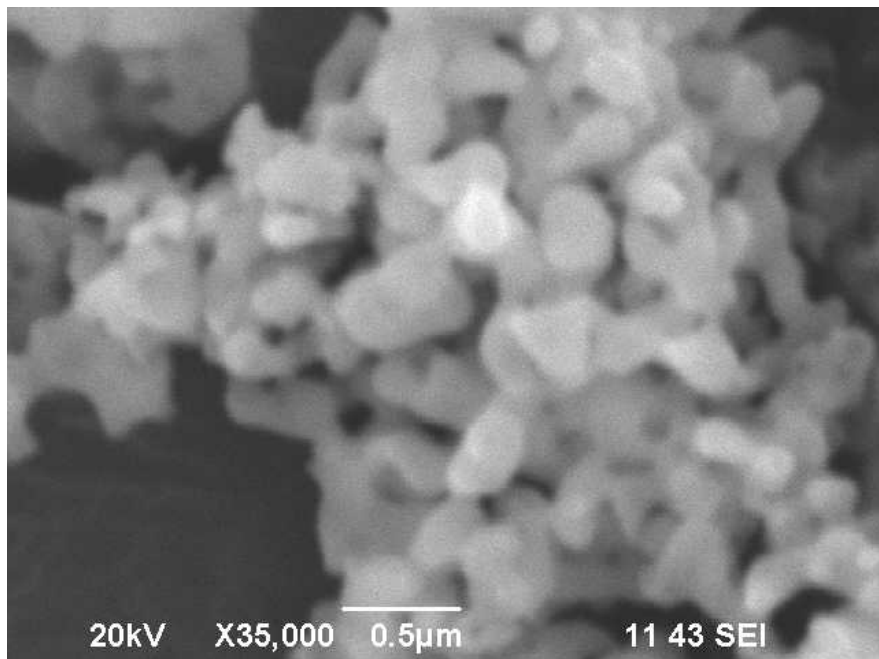


Figura 21 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, 155°C vacío

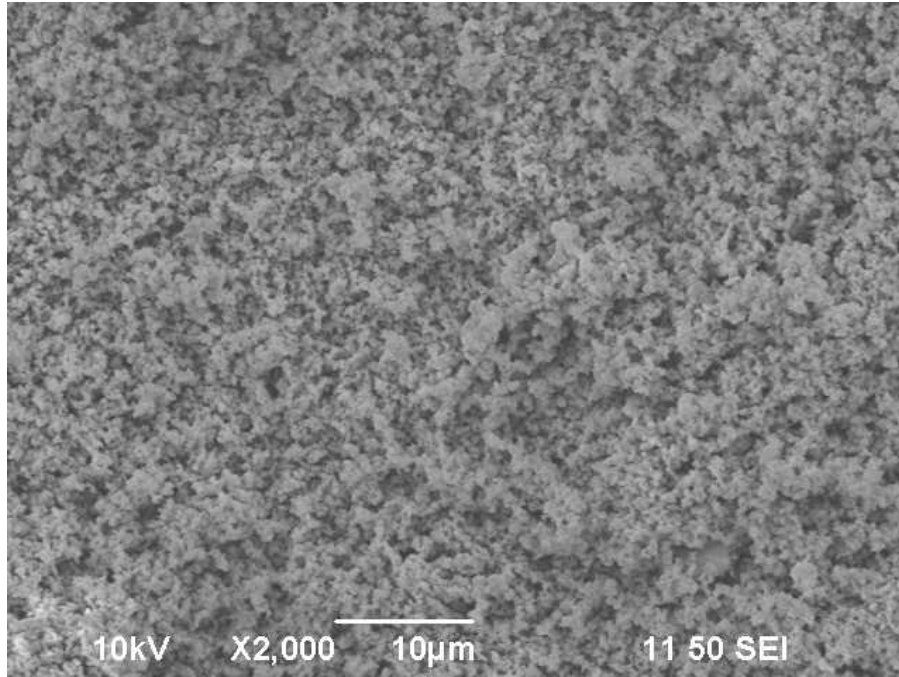


Figura 22 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, 155°C vacío

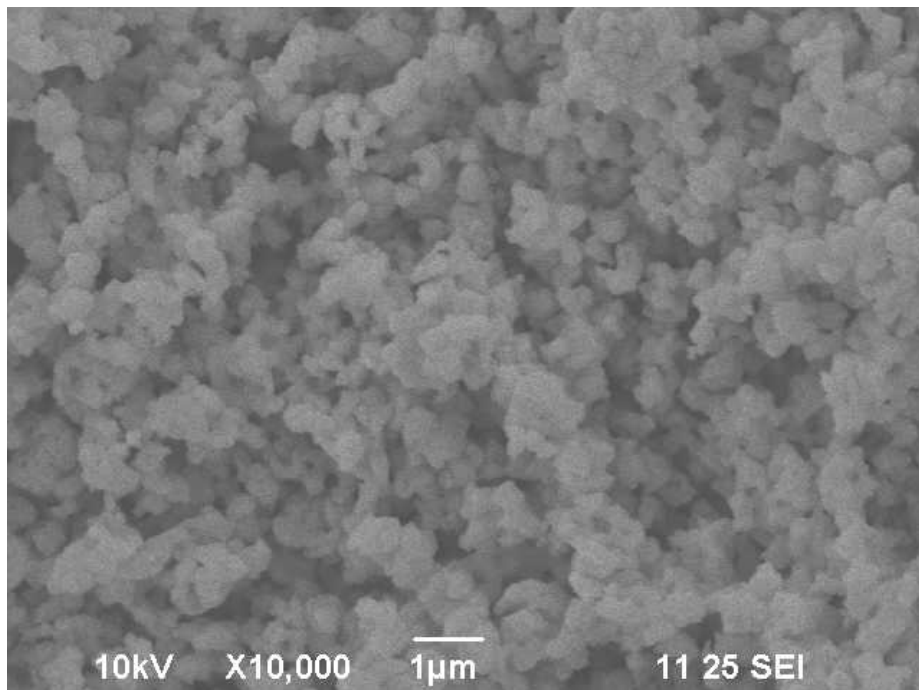


Figura 23 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, 155°C vacío

En las figuras 20-23 observamos las micrografías de MEB tomadas sobre las muestras irradiadas por ultrasonido por 24h y tratamiento térmico

posterior a vacío de 155°C. En las figuras citadas observamos una distribución de las nanoestructuras de Sb_2S_3 bastante uniforme como en la figura 20 y en algunos casos tenemos también la formación de cúmulos o aglomerados como lo podemos ver en las figuras 21 y 23. El tamaño de las nanoestructuras fue de aproximadamente 70nm y su morfología fue en general de tipo semicircular.

Al cambiar la temperatura de tratamiento térmico de 120 a 155°C no se observan cambios importantes en la morfología, pero el tamaño de las nanoestructuras cambió de 50 a 70nm, es decir, hubo un crecimiento de tamaño lo cual era de esperarse de forma clásica, ya que al tener la formación de pequeños aglomerados la estabilidad termodinámica de las estructuras aumenta siendo posible el aprovechamiento de la energía térmica proporcionada en el crecimiento de las mismas.

Resumiendo, podemos afirmar que el incremento en la energía entregada al material se aprovechó en el crecimiento de las nanoestructuras, así como en el aumento en el grado de cristalinidad del material sintetizado (figura 9) en donde ya se aprecian de manera muy definida todas las señales del patrón de la estibnita y un número de cuentas significativo de un material cristalino como ya se menciona anteriormente.

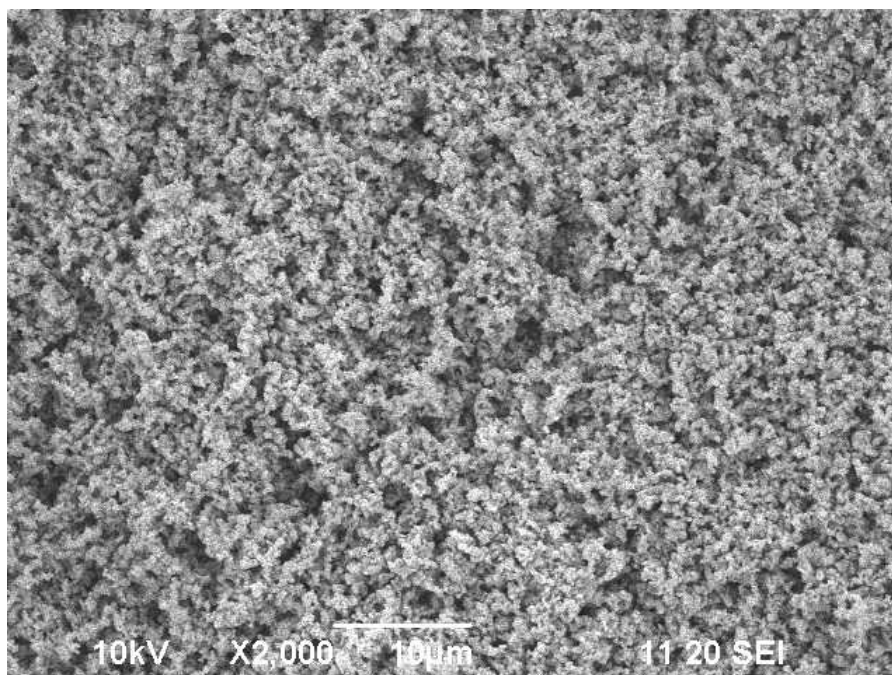


Figura 24 Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, 200°C vacío

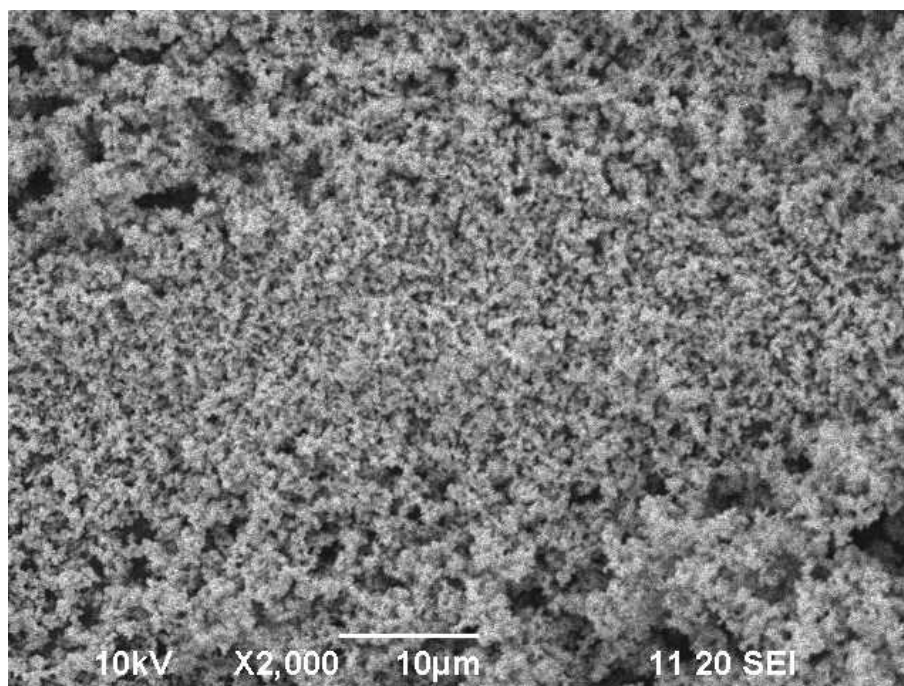


Figura 25 Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, 200°C vacío

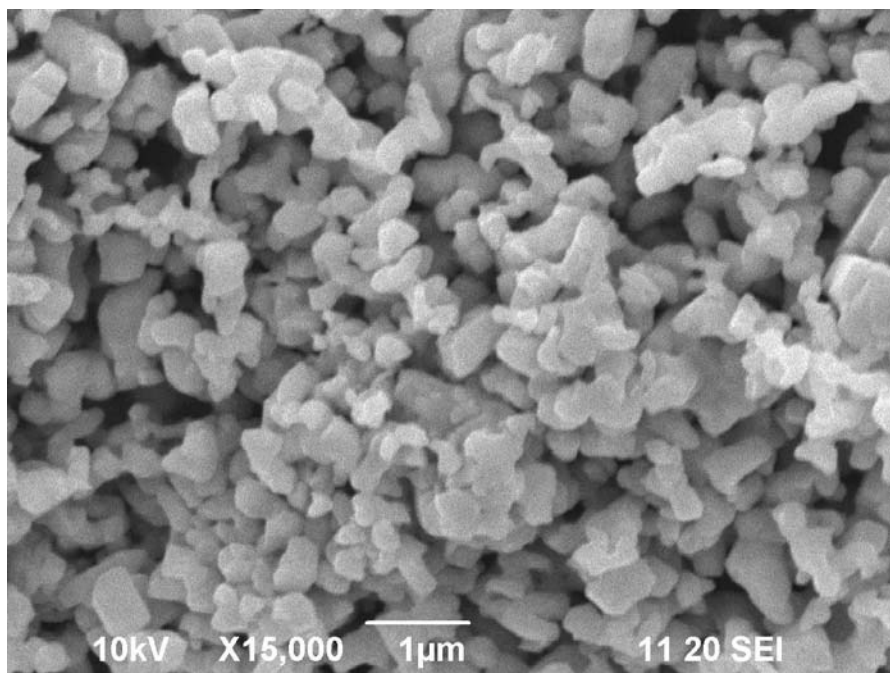


Figura 26 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, 200°C vacío

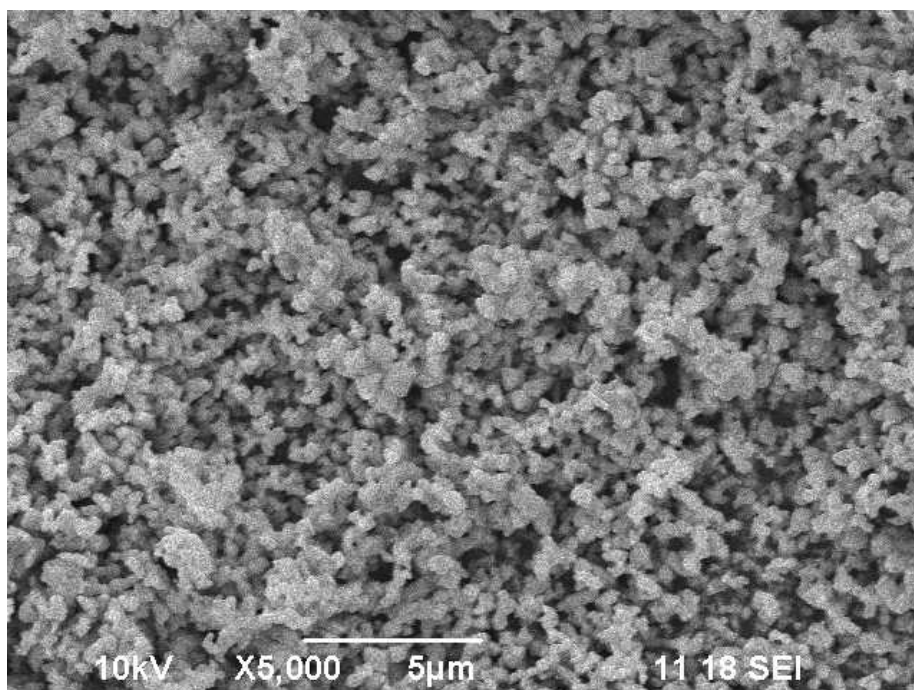


Figura 27 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, 200°C vacío

En las figuras 24-27 tenemos el análisis de MEB realizado sobre las muestras de Sb₂S₃ irradiadas por ultrasonido por 24h y con tratamiento

térmico posterior a vacío de 200°C. En tales figuras vemos una distribución del material sintetizado bastante uniforme en donde tenemos de nuevo la formación de cúmulos como se puede observar en las figuras 26 y 27. Estos cúmulos o aglomeraciones ahora son de un tamaño mayor de 1µm en algunas regiones, el comportamiento del incremento del tamaño de los cúmulos era de esperarse al aumentar aún más su estabilidad termodinámica con el aumento de la temperatura y darse un crecimiento de las nanoestructuras de clase *bottom up*. La morfología de las estructuras obtenidas fue aproximadamente poligonal o semicircular con un tamaño promedio de 60nm.

Aquí de nuevo el cambio más significativo del tratamiento térmico de 155 al de 200°C fue en cuanto al tamaño de partícula y el grado de cristalinidad alcanzado. El tamaño de partícula cambio de 70 a 60nm es decir hubo una ligera disminución en el tamaño contrario a lo que se espera comúnmente, sin embargo, el grado cristalinidad aumentó aún más como se puede ver en el análisis de DRX (figura 7) en donde las señales correspondientes a la estibnita están completamente definidas y el número de cuentas máximo alcanzado fue de aproximadamente 5000 cuentas, es decir el incremento en la energía entregada al producto fue empleada principalmente en el aumento en el grado de cristalinidad y lograr una mayor estabilidad térmica.

Resumiendo los resultados obtenidos con el tratamiento térmico a diferentes temperaturas los cambios principales observados en cuanto a la morfología fue de pasar de ser circular a semicircular o poligonal. También se observó en algunos casos la formación de cúmulos o aglomerados que

fueron de diferente tamaño de acuerdo con el tratamiento térmico empleado y esto nos habla de liberaciones de esfuerzos debido a los incrementos de la temperatura lo cual provee de diferentes grados de estabilidad térmica alcanzada. En cuanto al cambio de tamaño fue un cambio máximo de 20nm, los cambios en la cristalinidad asociados al incremento en la temperatura fueron los esperados al aumentar la misma al incrementarse la temperatura. Todos estos resultados se resumen en la serie 3 de la tabla I. En comparación con la síntesis sin posterior tratamiento térmico los productos obtenidos son más estables termodinámicamente hablando y alcanzan un grado de cristalinidad mayor.

3.5.3 Análisis MEB irradiación de ultrasonido 24h, asistencia del líquido iónico [BMIM][BF₄], tratamiento térmico en vacío a 60, 90, 120, 155 y 200°C.

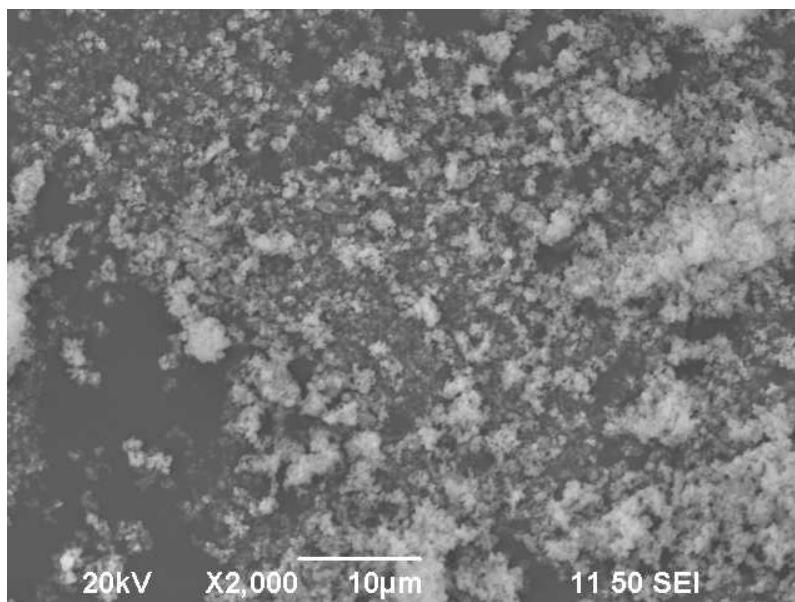


Figura 28 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF₄], 60°C vacío

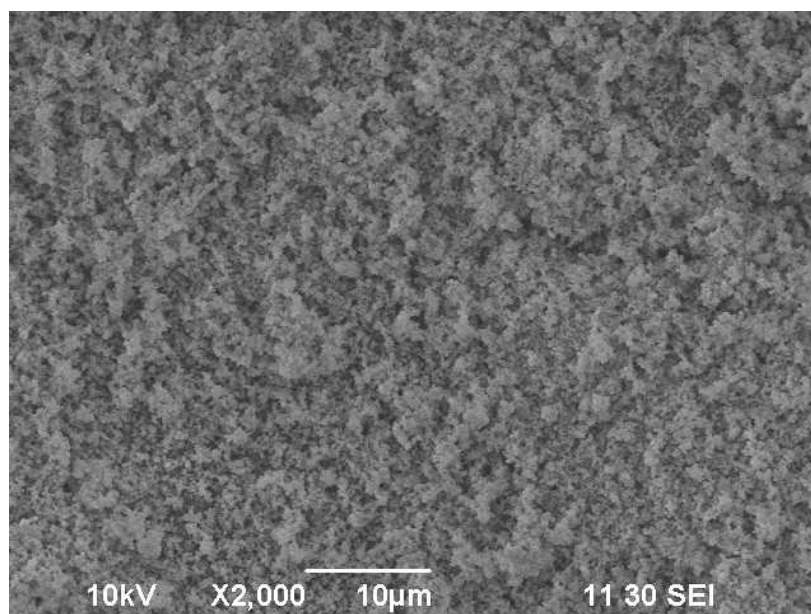


Figura 29 Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, asistencia $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, 90°C vacío

En la figura 28 tenemos el análisis de MEB realizado al Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h, asistido con el líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ y con tratamiento térmico a vacío posterior a 60°C . En esta figura observamos que las nanoestructuras obtenidas tienden a aglomerarse en su mayoría y tienden a estar dispersados de forma más o menos homogénea. La geometría de las nanoestructuras es aproximadamente circular y tienen un tamaño cercano a los 40nm. En este caso el análisis de difracción de rayos X asociado (figura 8) muestra solamente 3 señales de muy baja intensidad. Los aglomerados formados para este tratamiento térmico tienden a ser menos estables termodinámicamente comparado con las temperaturas de tratamiento superiores lo cual puede ser comprobado por los posteriores análisis de MEB, así como sus análisis correspondientes de DRX en donde encontramos una gran variación en la morfología lograda, así como en su grado de cristalinidad. Podemos elucidar que la energía proporcionada por el

tratamiento térmico fue utilizada en la formación de aglomerados y en una nucleación y semi-cristalización de algunos planos de la estibnita.

En la figura 29 observamos el análisis MEB realizado al Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h, asistido por $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ y tratado térmicamente a vacío a 90°C . En esa figura observamos aglomeraciones de nanoestructuras y además una tendencia a distribuirse de manera más o menos uniforme. La geometría obtenida por este tratamiento es aproximadamente circular con un tamaño promedio de 40nm.

Cuando se yuxtapone al análisis de MEB el análisis de DRX correspondiente (figura 8) observamos que las señales de difracción que aparecieron para el tratamiento térmico a 60°C ahora desaparecieron. No hubo cambios significativos en la morfología o tamaño de las nanoestructuras obtenidas, es decir, el incremento en la energía al pasar de 60 a 90°C de tratamiento térmico fue muy probablemente empleado en un reacomodo cristalino, liberación de esfuerzos y otras fenomenologías asociadas a la transformación de un material amorfo a cristalino, sin embargo, el grado de cristalinidad logrado fue en realidad, sino nulo, muy bajo.

Para los tratamientos térmicos a vacío a 60 y 90°C el efecto del líquido iónico en lograr estructuras más estables o cristalinas todavía no es apreciable a estas temperaturas, es decir la interacción que existe entre los iones $[\text{BMIM}]^+$ y S^{2-} todavía no es significativa.

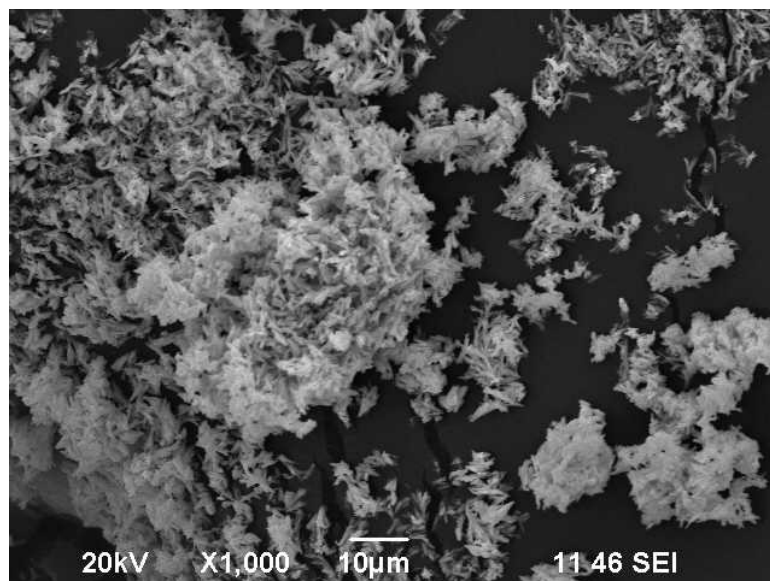


Figura 30 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF₄], 120°C vacío

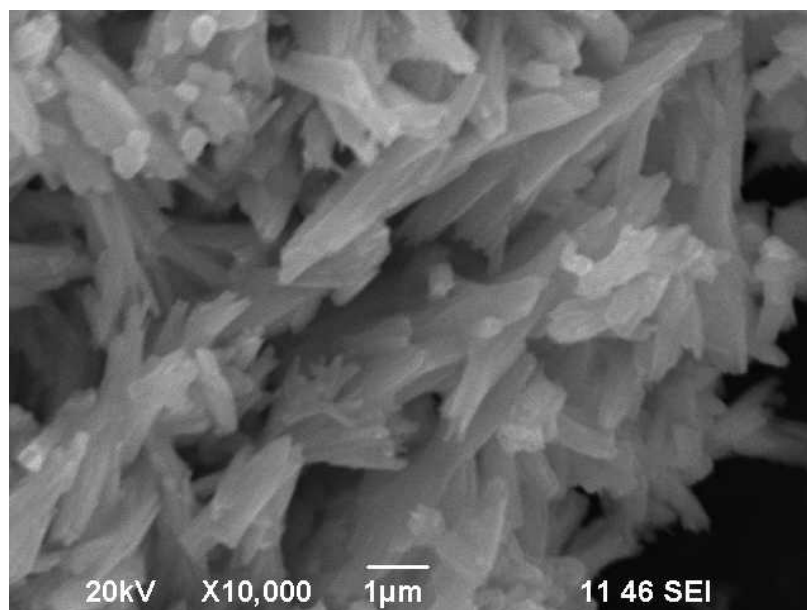


Figura 31 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF₄], 120°C vacío

En las figuras 30 y 31 tenemos el análisis MEB donde el material fue irradiado por ultrasonido por 24h, asistido por [BMIM][BF₄] y tratado térmicamente a vacío a 120°C. En ambas figuras tenemos un cambio bastante significativo en la morfología comparados con todas las anteriores en donde tenemos la formación de nanobarras las cuales están aglomeradas

formando cúmulos con una distribución homogénea. El tamaño de las nanobarras fue de aproximadamente 40nm de diámetro y tan largas como aproximadamente 6 μ m. La estabilidad térmica lograda al tener aglomerados ahora es mayor que en el caso de los tratamientos térmicos a 60 y 90°C, ya que como se verá en los dos tratamientos térmicos posteriores (155 y 200°C) la evolución morfológica es mínima, es decir, la reducción de la energía libre de Gibbs se llevó a cabo mediante la liberación de esfuerzos, más sin embargo, los defectos superficiales aunado al efecto de la adición del líquido iónico [BMIM][BF₄] aunado a la presencia de fallas de apilamiento y la formación de un grado de clivaje jugaron un papel clave en la transformación a esta nueva morfología como se explica más adelante, ya que los tratamientos térmicos posteriores mostraron comportamientos similares. El análisis de DRX asociado (figura 8) muestra las señales correspondientes de la estibnita bastante definidas y con un número máximo de cuentas cercano a las 3000, es decir se tiene ahora un material cristalino. La energía del tratamiento térmico fue evidentemente utilizada en lograr cambios muy significativos en la morfología y un aumento grande en el grado de cristalinidad, todo esto con respecto a los tratamientos térmicos anteriores de 60 y 90°C.

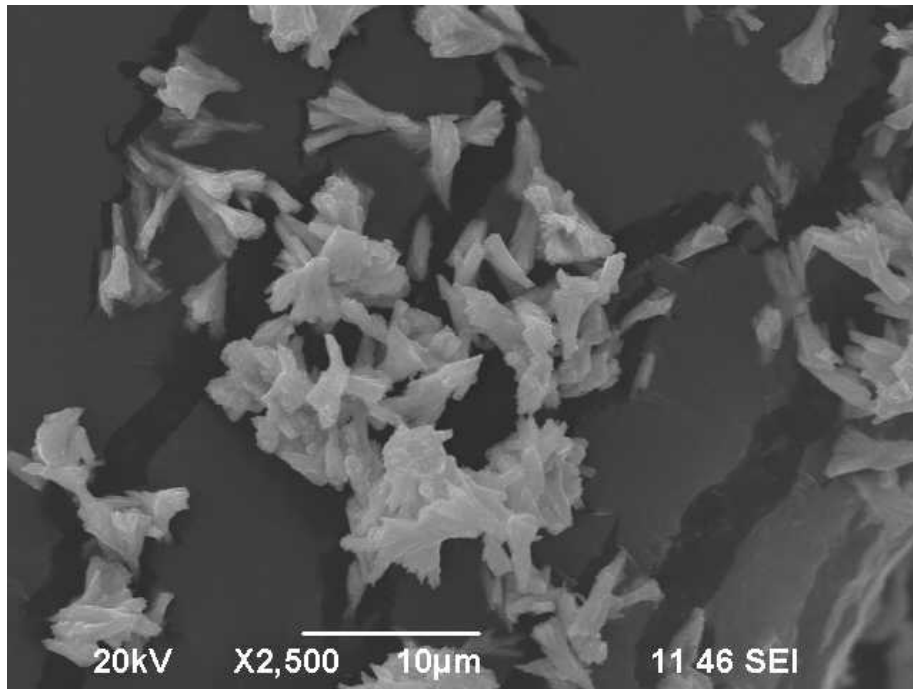


Figura 32 Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, asistencia $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, 155°C vacío

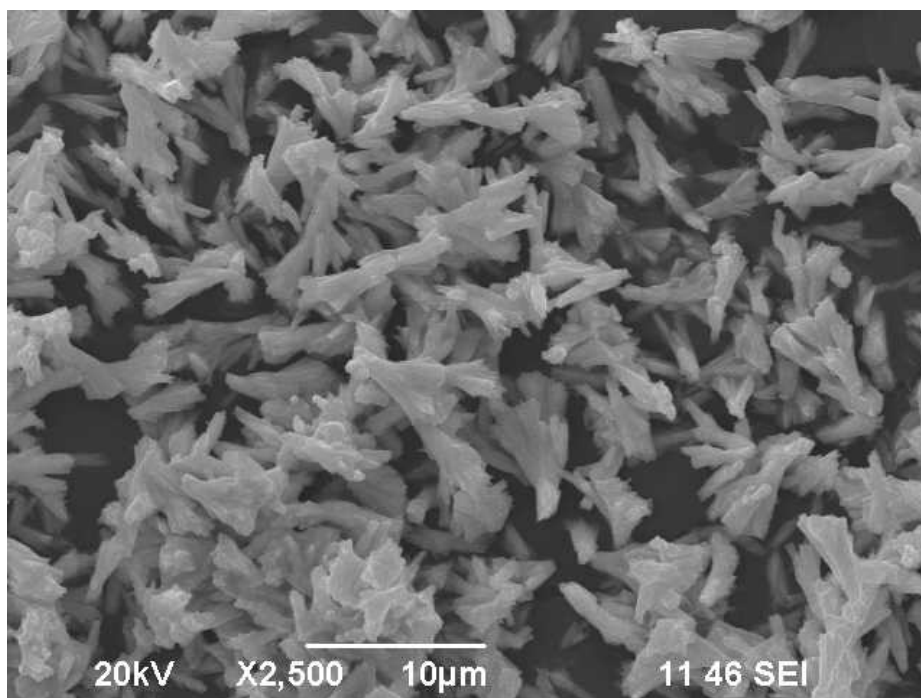


Figura 33 Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, asistencia $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, 155°C vacío

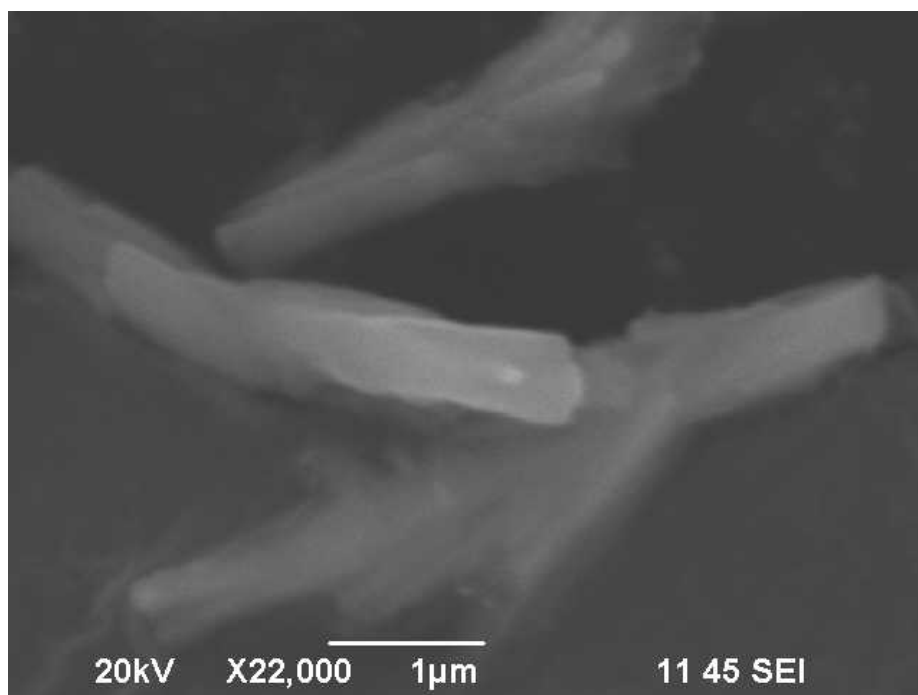


Figura 34 Sb₂S₃ ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF₄], 155°C vacío

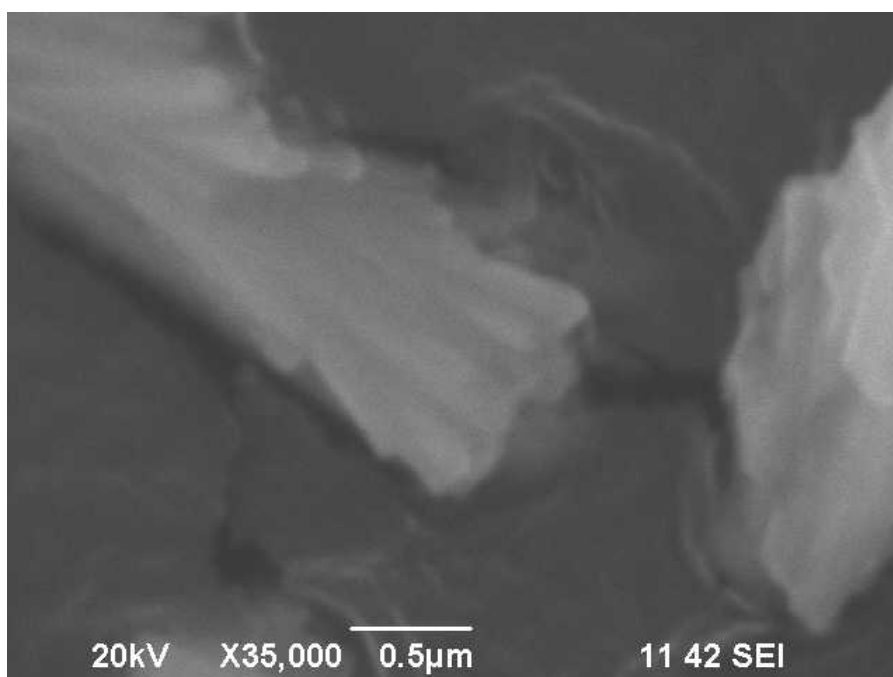


Figura 35 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF₄], 155°C vacío

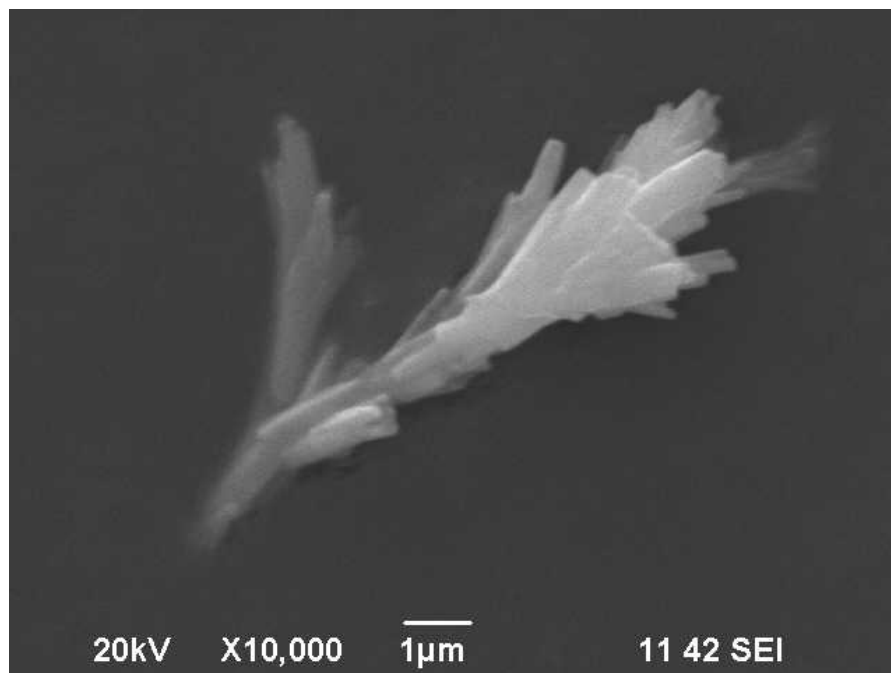


Figura 36 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF₄], 155°C vacío

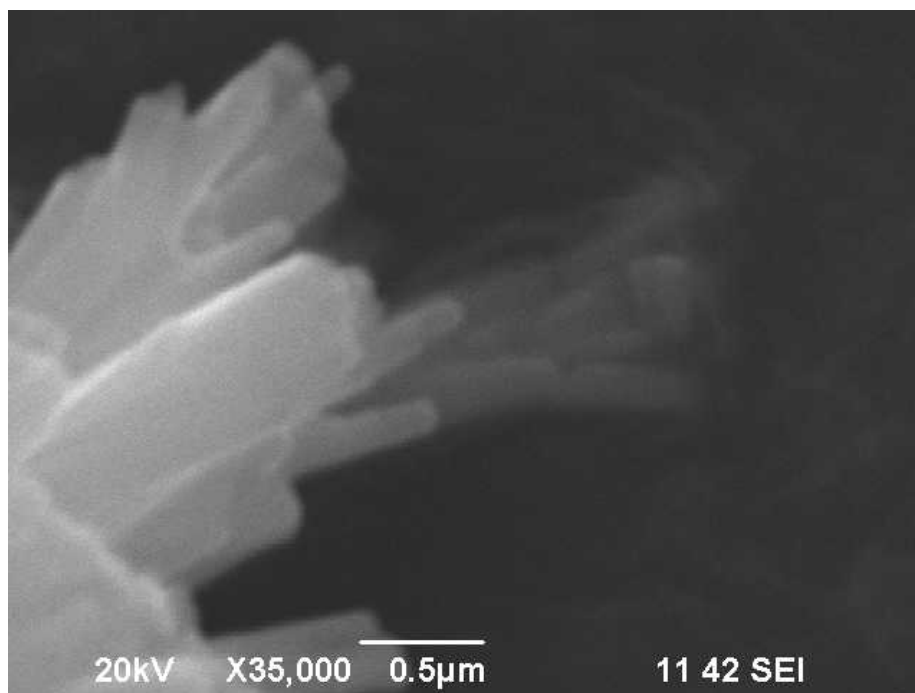


Figura 37 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF₄], 155°C vacío

En las figuras 32-37 tenemos el análisis MEB donde el material fue irradiado por ultrasonido por 24h, asistido por [BMIM][BF₄] y tratado

térmicamente a vacío a 155°C. En estas figuras tenemos de nuevo la formación de aglomeraciones de nanobarras, es decir prevaleció la morfología observada para el tratamiento térmico a 120°C. Se observa además una distribución uniforme de estos paquetes de nanobarras las cuales tienen un diámetro aproximado a 60nm y varios micrómetros de largo. El análisis de DRX correspondiente (figura 8) muestra las señales de la estibnita completamente definidas y desarrolladas alcanzando un número máximo de cuentas cercano a 5000. Resulta evidente que el incremento en la energía térmica proporcionada al material fue utilizada en crecer en diámetro y el largo de las nanoestructuras y en lograr un cambio fuerte en el grado de cristalinidad con respecto al tratamiento térmico anterior de 120°C. Para esta temperatura de 155°C la energía térmica fue utilizada en el incremento negativo de la energía potencial entre los iones [BMIM]⁺ y S²⁻ al disminuir necesariamente la distancia entre ellos.

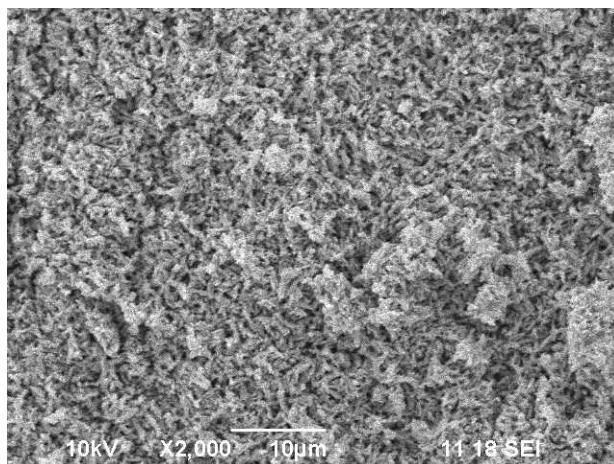


Figura 38 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF₄], 200°C vacío

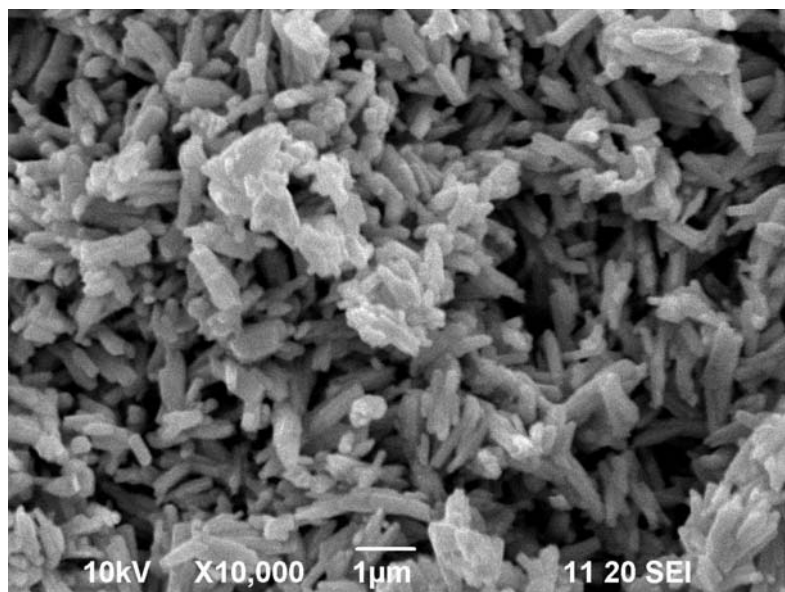


Figura 39 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF₄], 200°C vacío

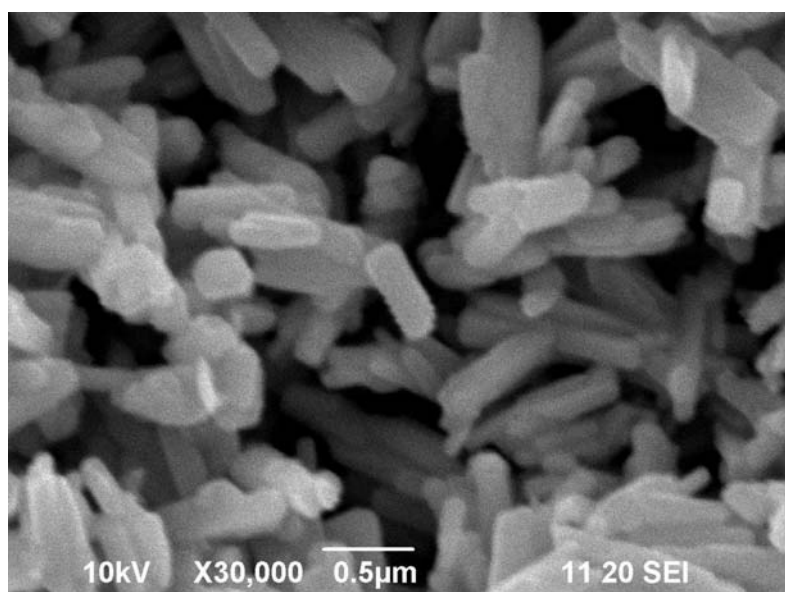


Figura 40 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF₄], 200°C vacío

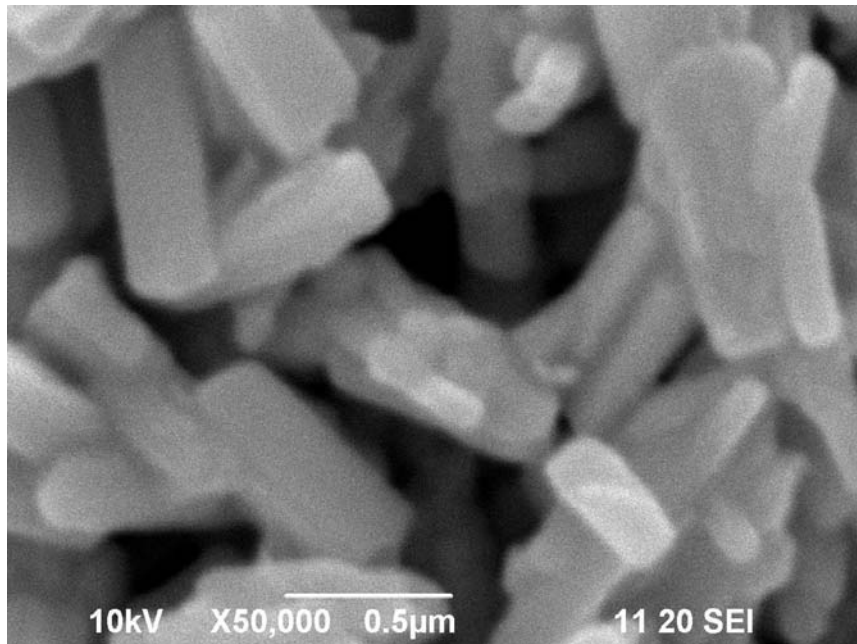


Figura 41 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [BMIM][BF₄], 200°C vacío

En las figuras 38-41 tenemos el análisis MEB donde el material fue irradiado por ultrasonido por 24h, asistido por [BMIM][BF₄] y tratado térmicamente a vacío a 200°C. En estas micrografías observamos de nuevo cambios en la morfología en donde en algunas regiones tenemos la formación de nanoestructuras de forma cilíndrica con un diámetro aproximado entre 70-80nm y varios micrómetros de largo. Los aglomerados en algunos casos llegan a tener dimensiones mayores de 1μm (figura 39). El análisis de DRX asociado (figura 8) muestra de nuevo totalmente desarrolladas las fases de la estibnita como era de esperarse con un número máximo de cuentas superior a las 5000. El cambio logrado en la morfología y grado de cristalinidad se debe principalmente al cambio en la energía entregada al material debido al tratamiento térmico a 200°C.

Resulta claro que el líquido iónico [BMIM][BF₄] juega un papel crítico en la formación de nanobarras de Sb₂S₃. Es bien sabido que el tamaño de los productos sintetizados depende del ritmo de nucleación y crecimiento de

los mismos. Aunque los líquidos iónicos poseen una alta polarizabilidad, tienen una baja tensión superficial comparada con solventes polares fuertes tales como el H₂O, una más baja tensión superficial resulta en ritmos de nucleación rápidos, en consecuencia es posible generar partículas pequeñas. Además, la presencia de una cantidad de líquido iónico [32] puede controlar el tamaño de las nanopartículas sintetizadas y mejorar la dispersión en el sistema de reacción como lo hace un surfactante.

Cuando se agregó el líquido iónico [BMIM][BF₄] y bajo un tratamiento térmico posterior se observa la formación de nanobarras/nanoagujas en contraste con el material no asistido por [BMIM][BF₄] en donde bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico se obtuvieron nanoestructuras con poca simetría. Como se explicó en el capítulo 1 un proceso de Ostwald incluye la formación de cristales grandes mediante la reducción de la energía interfacial de los nanocristales primarios. Sin embargo, los bloques constituyentes siempre se agregarían aleatoriamente en cristales desordenados en lugar de cristales simples en la ausencia de capas superficiales suficientemente fuertes.

Proponemos que el líquido iónico [BMIM][BF₄] promueve la formación de nanoestructuras unidimensionales. Esta idea puede ser explicada dado que los líquidos iónicos pueden formar sistemas de puentes de hidrógeno extendidos en el estado líquido y son altamente estructurados [27]. De esta forma, el mecanismo de apilamiento de los puentes de hidrógeno π - π es de gran ayuda para explicar la influencia de los líquidos iónicos en el control morfológico del sistema en crecimiento.

Existe una fuerza atractiva entre $[\text{BMIM}]^+$ y S^{2-} que es similar a un puente de hidrógeno (formado entre el átomo de hidrógeno en la posición C2 del anillo de imidazolio y el átomo de azufre en los enlaces S-Sb) que actúa como un enlace efectivo para interconectar S^{2-} de un núcleo recién formado de un metal y $[\text{BMIM}]^+$ que sin duda ayuda en alinear el crecimiento de las nanopartículas haciendo posible la localización de las moléculas basado en la capacidad del imidazolio para auto-ensamblarse en estructuras ordenadas estabilizadas por interacciones adicionales π - π resultando en la auto-organización de nanopartículas en nanoestructuras no esféricas resulta claro que la ruta de líquido iónico favorece el crecimiento de nanoestructuras unidimensionales. Además, se sabe que en la estructura cristalina de Sb_2S_3 (figura 42) existe un arreglo infinito en forma de cadenas de $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$ que son paralelas al eje c. En la figura 39 tenemos la representación del plano (270) de la estibnita. De acuerdo a su número de coordinación, podemos identificar dos tipos de cationes antimonio (3 de Sb1 y 5 de Sb2) y tres tipos de aniones sulfuro (3 para S1 y S3 y 2 para S2) [48]. Dentro de la cadena, los aniones sulfuro el S1 (trivalente) y el S2 (divalente) se conectan al antimonio por enlaces covalentes fuertes. De hecho, solamente S1 está unido a Sb2 y S2 a Sb1. Sin embargo, el anión S3 está covalentemente unido a dos Sb2 y a un Sb1 en la cadena adyacente por enlaces Van der Waals los cuales son responsables para la partición de la estructura cristalina. Como resultado, esta división se lleva a cabo paralelo a la dirección (001), donde solamente se rompen los enlaces de tipo Van der Waals. Por lo tanto, el Sb_2S_3 se rompe sin problemas a lo largo del eje c y esta situación lleva a la formación de una estructura unidimensional. De

hecho, esta preferencia de crecimiento había sido mostrada en trabajos previos en la formación de nanobarras [9], nanolistones [6] y nanoalambres [88]. La morfología de las nanoestructuras de la ruta de síntesis sin líquido iónico cambian de esferas a formas poligonales o semi-esféricas y tienden a formar aglomerados de tal forma que hay un grado significativo de crecimiento isotrópico. Por la ruta de líquido iónico con tratamiento térmico nos da como resultado diferentes etapas en la formación de nanobarras y justo a 200°C tenemos la formación de cilindros.

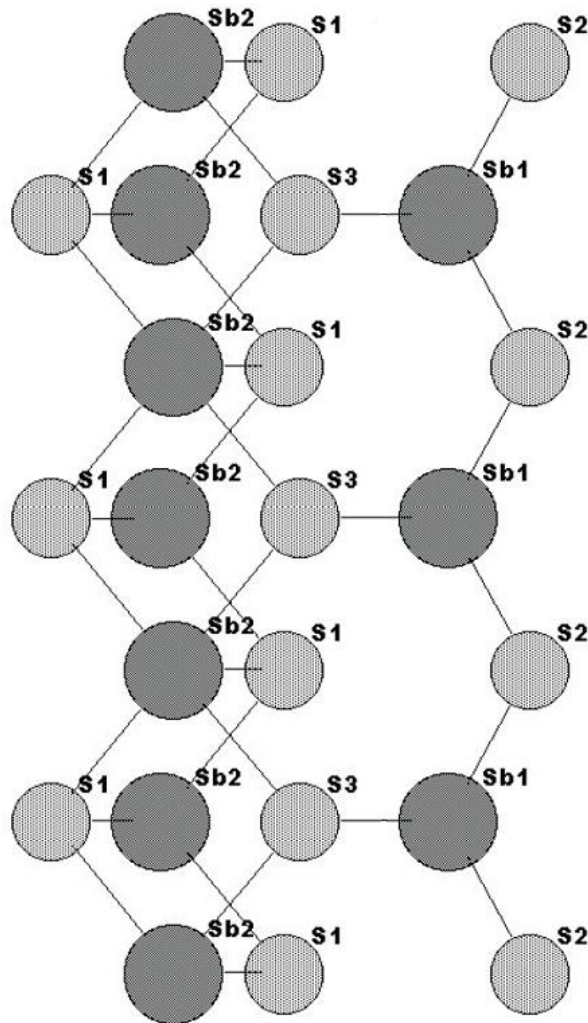


Figura 42 Estructura de Sb_2S_3

Contrastando este tratamiento térmico con la asistencia del líquido iónico [BMIM][BF₄] con el material obtenido en la serie 3, resulta claro que un grado de cristalinidad definido es logrado a una temperatura suave de solamente 120°C, lo cual lo hace un tratamiento ideal además de formar parte del estado del arte en la síntesis de Sb₂S₃ cristalino que tiene como característica adicional el tener una morfología unidimensional en forma de barras.

3.5.4 Análisis MEB irradiación de ultrasonido 24h, asistencia del líquido iónico [iBH₃P][BF₄].

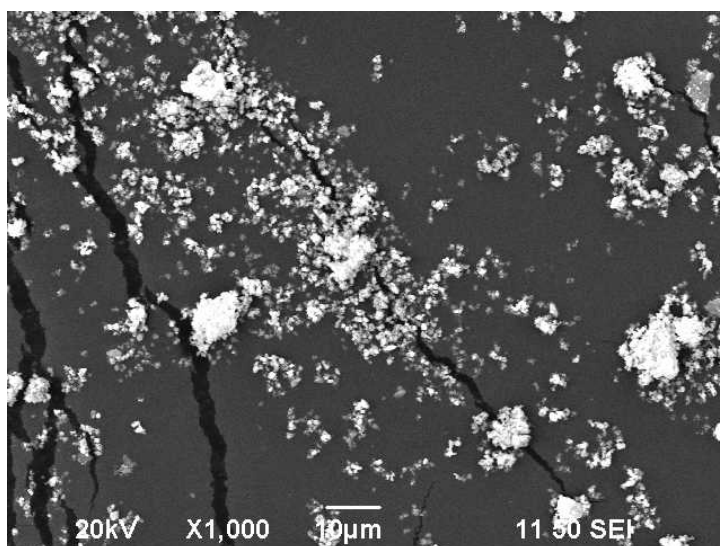


Figura 43 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [iBH₃P][BF₄]

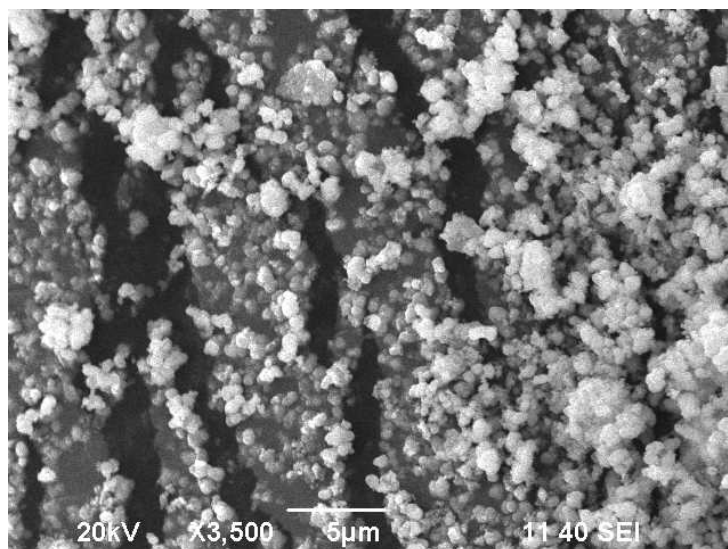


Figura 44 Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, asistencia $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$

En las figuras 43 y 44 tenemos el Sb_2S_3 que fue irradiado por ultrasonido durante 24h y asistido por el líquido iónico $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$. En estas micrografías podemos observar la formación de aglomerados con una geometría aproximadamente circular los cuales están distribuidos de una manera más o menos uniforme. El tamaño aproximado de estas nanoestructuras es de 40nm. Como podemos ver de la figura 9 donde encontramos el análisis de DRX asociado a estas nanoestructuras estas poseen un grado de cristalinidad muy bajo, es decir, de nuevo tenemos una asociación entre una geometría aproximadamente circular con un grado de cristalinidad bajo o un material amorfo. Estas aglomeraciones de nanopartículas tienen un grado de estabilidad térmica muy baja, ya que como se verá en los tratamientos térmicos a vacío su grado de cristalinidad y morfología cambian de manera muy dramática.

La amorficidad de los productos obtenidos es debido principalmente a un gradiente de energía que no es lo suficientemente grande para lograr un

orden de largo alcance para el Sb_2S_3 , recordemos que la energía proporcionada en este caso es dada solamente por un baño de ultrasonido con una potencia de solamente 70W y solo es posible la nucleación de Sb_2S_3 , no existe evidencia por MEB con este tratamiento de que se llevara a cabo un crecimiento espontáneo vía evaporación-condensación [14] ni tampoco se observa algún beneficiamiento en el grado de cristalinidad que se pudiera llevar a cabo por la asistencia del líquido iónico $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$.

3.5.5 Análisis MEB irradiación de ultrasonido 24h, asistencia del líquido iónico $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$, tratamiento térmico en vacío a 120, 155 y 200°C.

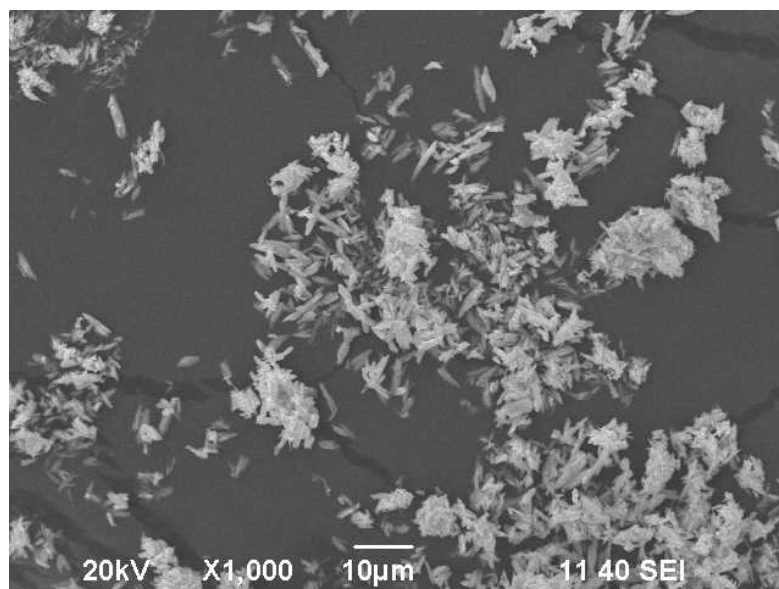


Figura 45 Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, asistencia $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$, 120°C vacío

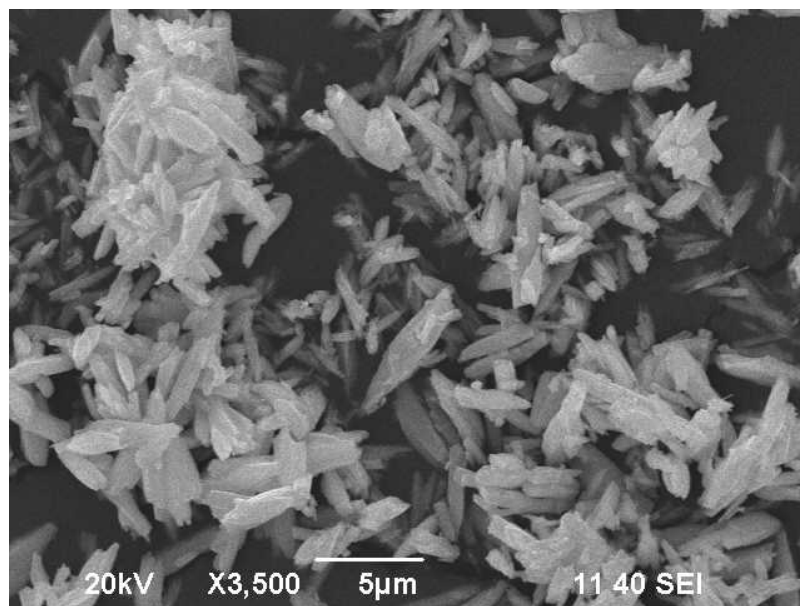


Figura 46 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [iBH₃P][BF₄], 120°C

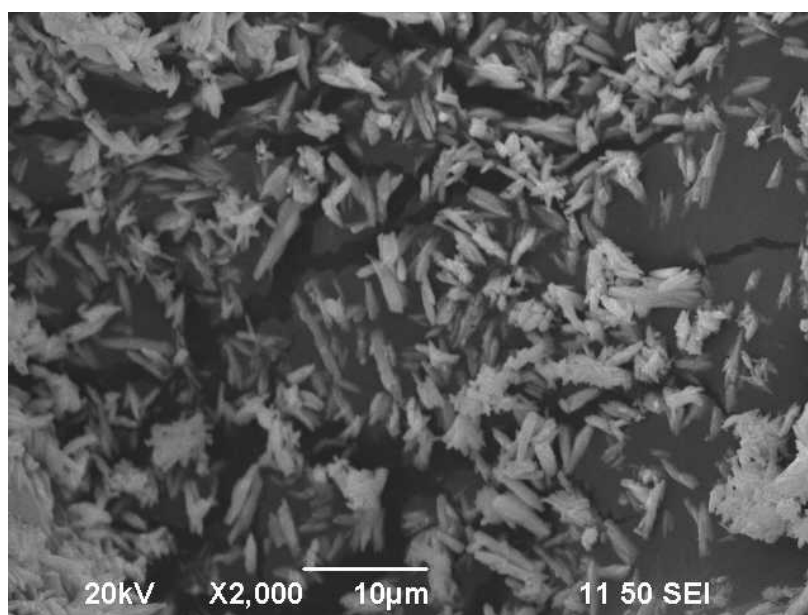


Figura 47 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [iBH₃P][BF₄], 120°C vacío

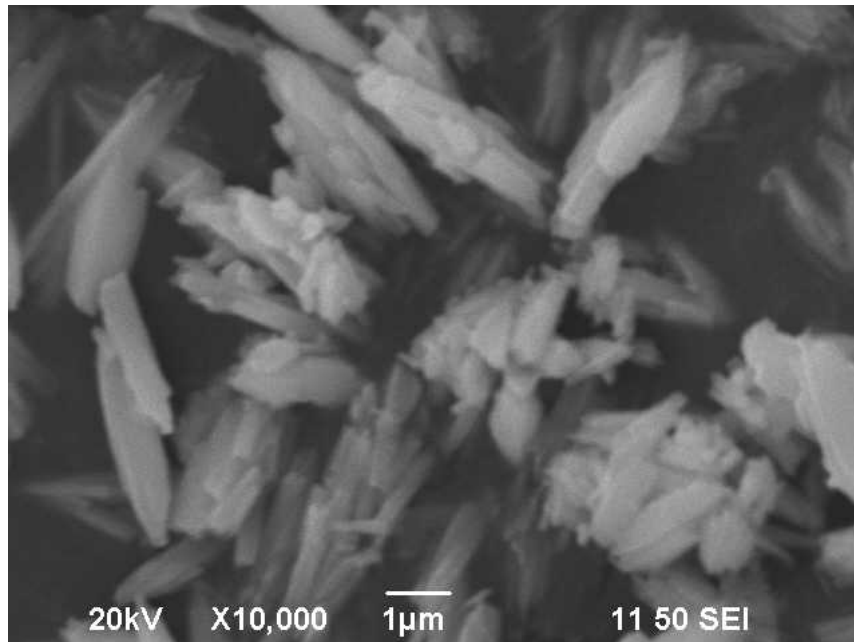


Figura 48 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [iBH₃P][BF₄], 120°C vacío

En las figuras 45-48 tenemos el análisis de MEB sobre Sb₂S₃ irradiado por ultrasonido durante 24h, asistido por el líquido iónico [iBH₃P][BF₄] y tratado térmicamente a vacío a 120°C. En estas micrografías podemos observar como en el caso de la asistencia por [BMIM][BF₄] la formación de nanoestructuras unidimensionales en forma de barras las cuales se encuentran en algunas regiones de forma empacadas o aglomeradas y en algunas otras tienden a encontrarse de forma más o menos individual. Estas nanobarras tienen un diámetro aproximado a 60nm y varios micrómetros de largo. Cotejando con el análisis correspondiente de DRX en la figura 9, tenemos que para este material bajo este tratamiento las señales de difracción están bien definidas y corresponden al patrón de la estibnita JCPDS 06-0474 con un número máximo de cuentas mayor a 3000 siendo entonces un material bastante cristalino.

Es bien sabido que las moléculas orgánicas que contienen tioles tienden a cubrir nanopartículas [89]. Según la teoría de densidad funcional, las cadenas largas de tri-n-hexil presentes en el líquido iónico son de tipo coplanar y por lo tanto se curvan hacia el ión $[\text{BF}_4]^-$ dando como resultado enlaces de tipo Van der Waals débiles entre las cadenas alifáticas (etil) [86] y el ión $[\text{BF}_4]^-$. Estos enlaces Van der Waals tienden a romperse cuando las nanopartículas de Sb_2S_3 se calientan y comienzan su proceso de crecimiento o aglomeración, añadido al comportamiento anisotrópico de las mismas que tienden a crecer unidireccionalmente [24, 26, 28]. Estas interacciones dan como resultado un crecimiento cristalino en forma de nanobarras o nanoagujas como se puede ver en los análisis de DRX y MEB.

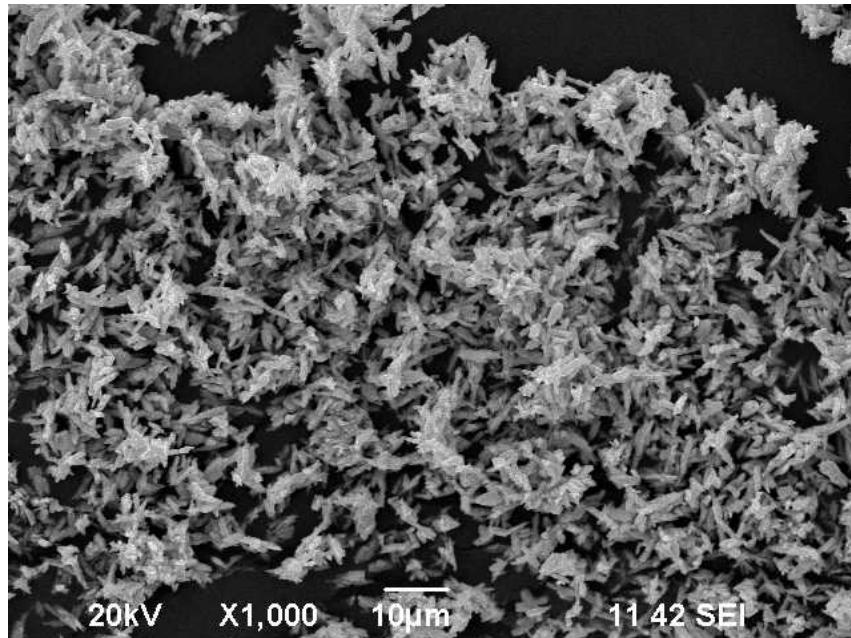


Figura 49 Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, asistencia $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$, 155°C vacío

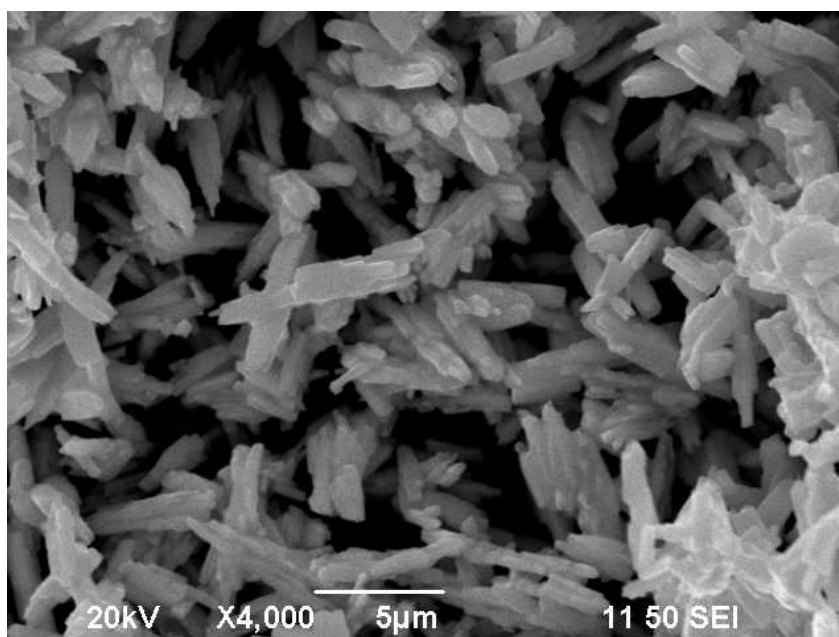


Figura 50 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [iBH₃P][BF₄], 155°C vacío

En las figuras 49 y 50 tenemos el análisis de MEB sobre Sb₂S₃ irradiado por ultrasonido durante 24h, asistido por el líquido iónico [iBH₃P][BF₄] y tratado térmicamente a vacío a 155°C. En estas imágenes tenemos de nuevo la aparición de nanoestructuras unidimensionales en forma de barras las cuales se encuentran uniformemente distribuidas en pequeños aglomerados. Estas nanobarras tienen un diámetro aproximado de 80nm y varios micrómetros de largo. Los aglomerados poseen una estabilidad térmica grande como en el caso del tratamiento a 120°C y como se verá más adelante para 200°C ya que su morfología no cambia de gran manera.

Cotejando con el análisis de DRX correspondiente de este material indicado en la figura 9 vemos que las señales correspondientes a la estibnita JCPDS 06-0474 están bien definidas, pero en contraste con el tratamiento

térmico a 120°C el número máximo de cuentas disminuyó hasta aproximadamente 2700, lo cual puede atribuirse al hecho de que la energía extra proporcionada por el tratamiento térmico entre las temperaturas de 120 y 155°C fue utilizado en aumentar el diámetro de las nanoestructuras principalmente, esto sin embargo sin afectar el hecho de que el material obtenido es totalmente cristalino. El porqué de la disminución del número de cuentas con respecto al tratamiento térmico de 120, así como en el de 200°C fue ya explicado en la sección 3.2.5.

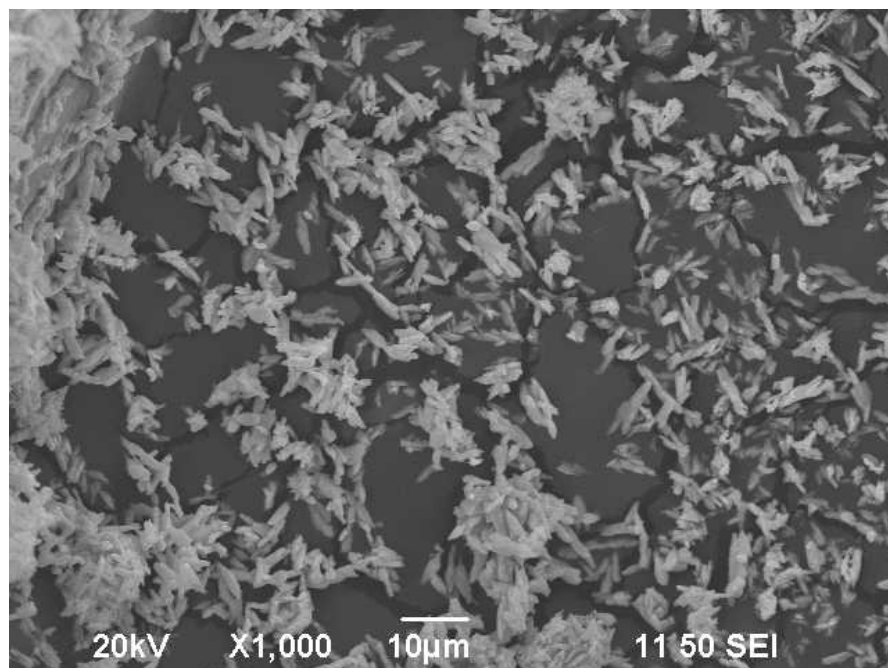


Figura 51 Sb_2S_3 , ultrasonido 24h, asistencia $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$, 200°C vacío

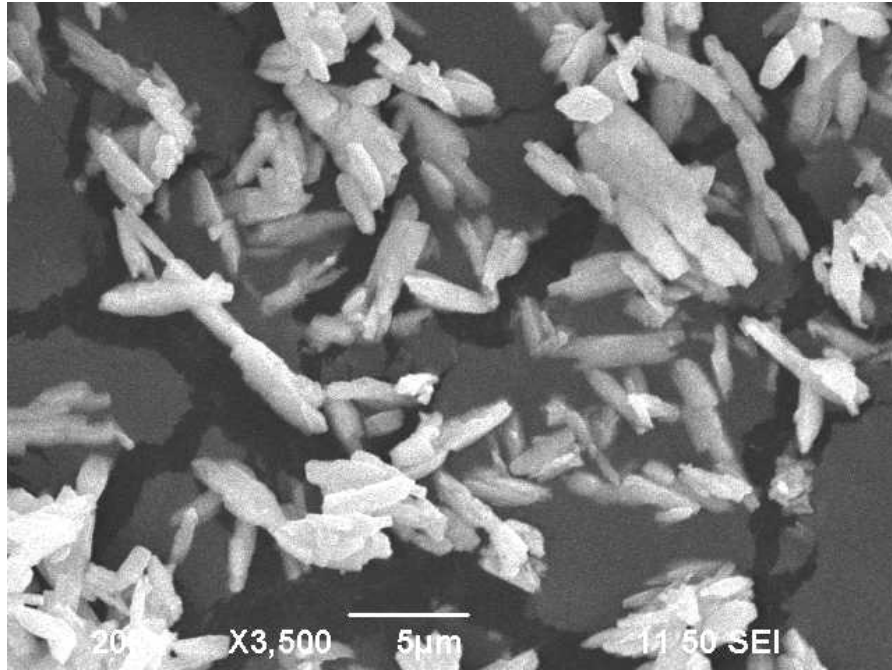


Figura 52 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [iBH₃P][BF₄], 200°C vacío

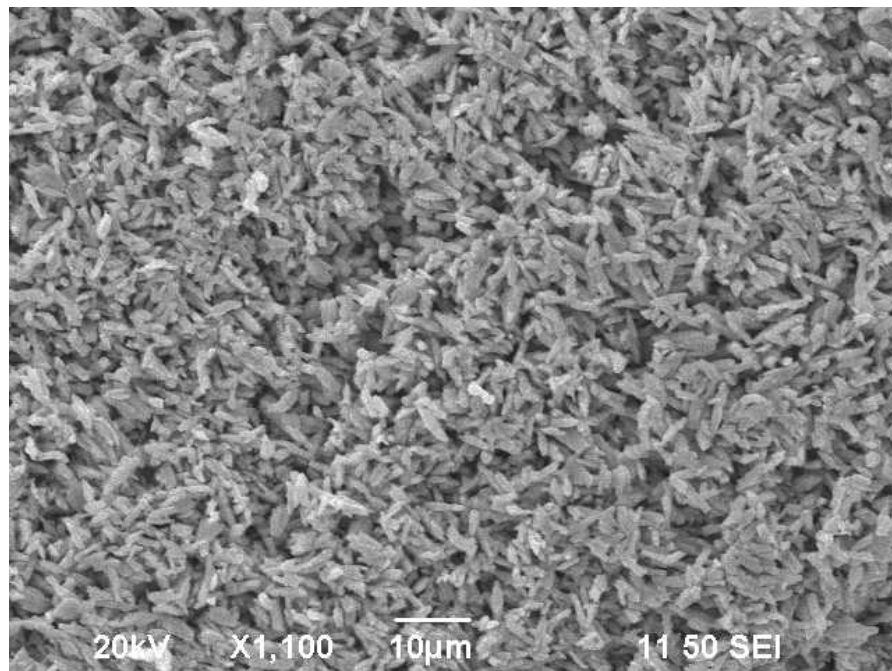


Figura 53 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [iBH₃P][BF₄], 200°C vacío

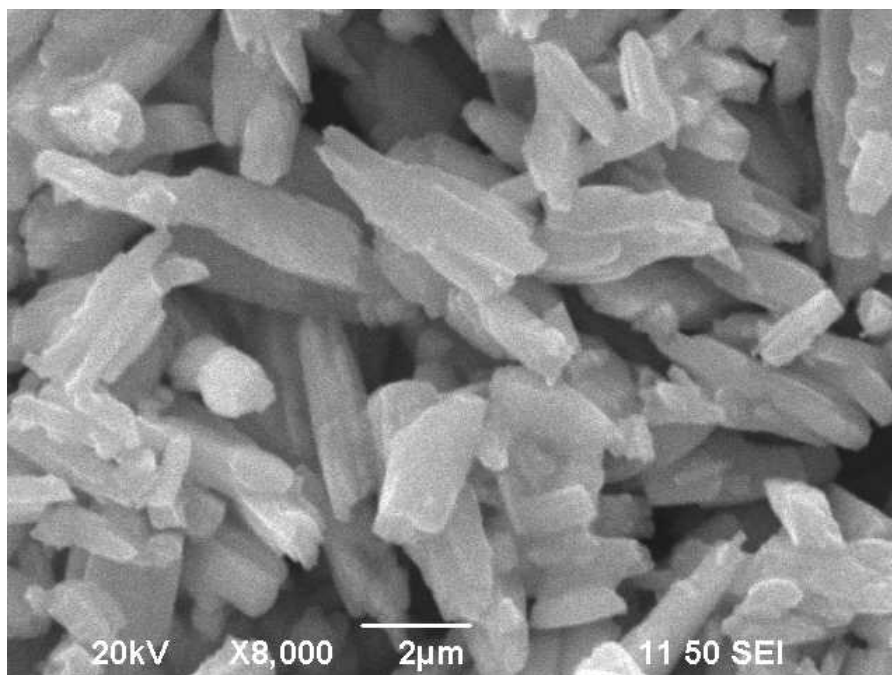


Figura 54 Sb₂S₃, ultrasonido 24h, asistencia [iBH₃P][BF₄], 200°C vacío

En las figuras 51-54 tenemos las micrografías de MEB sobre Sb₂S₃ irradiado por ultrasonido durante 24h, asistido por el líquido iónico [iBH₃P][BF₄] y tratado térmicamente a vacío a 200°C. En estas figuras podemos observar una distribución de estructuras unidimensionales o nanobarras completamente homogénea en donde se observan aglomeraciones tales como en los casos de tratamiento térmico a 120 y 155°C pero con un grado menor. El diámetro aproximado de estas nanobarras se encuentra en el orden de 90nm con varios micrómetros de largo. Cotejando con su análisis de DRX correspondiente a esta muestra la cual se encuentra en la figura 9, encontramos de nuevo que las señales de difracción de rayos X se encuentran totalmente definidas y corresponden al patrón de la estibnita JCPDS 06-0474, sin embargo, su número de cuentas máximo aumento ligeramente (2800 cuentas) en comparación con el tratamiento térmico de 155°C pero es menor que el de 120°C, esto resulta

bastante interesante puesto que ahora la energía térmica proporcionada al material fue aprovechada en aumentar ligeramente el tamaño de las nanoestructuras en comparación con los tratamientos térmicos anteriores y en aumentar el grado de cristalinidad. A diferencia del material asistido con [BMIM][BF₄] encontramos en este caso una diferencia significativa entre el aumento de temperatura y el aumento en el grado de cristalinidad, de lo cual puede concluirse entonces que ambos líquidos iónicos le proporcionan una manera diferente de asistir a Sb₂S₃.

3.5.6 Análisis MEB aislamiento de efectos de irradiación de ultrasonido y líquido iónico, tratamiento térmico en vacío a 200°C.

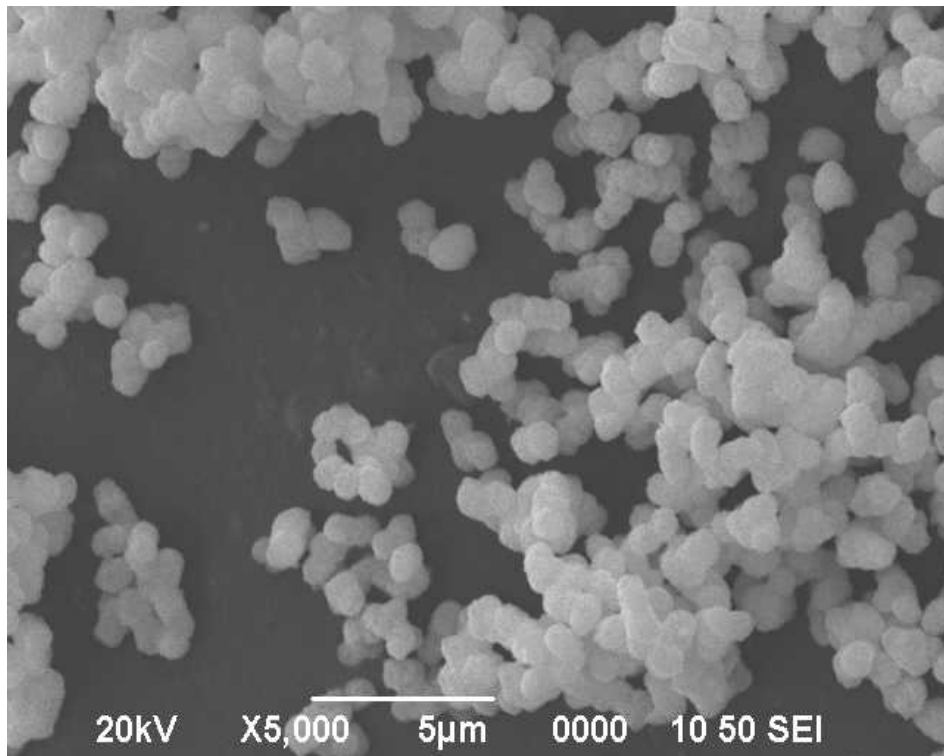


Figura 55 Sb₂S₃, no ultrasonido, 100% etanol absoluto, 200°C vacío

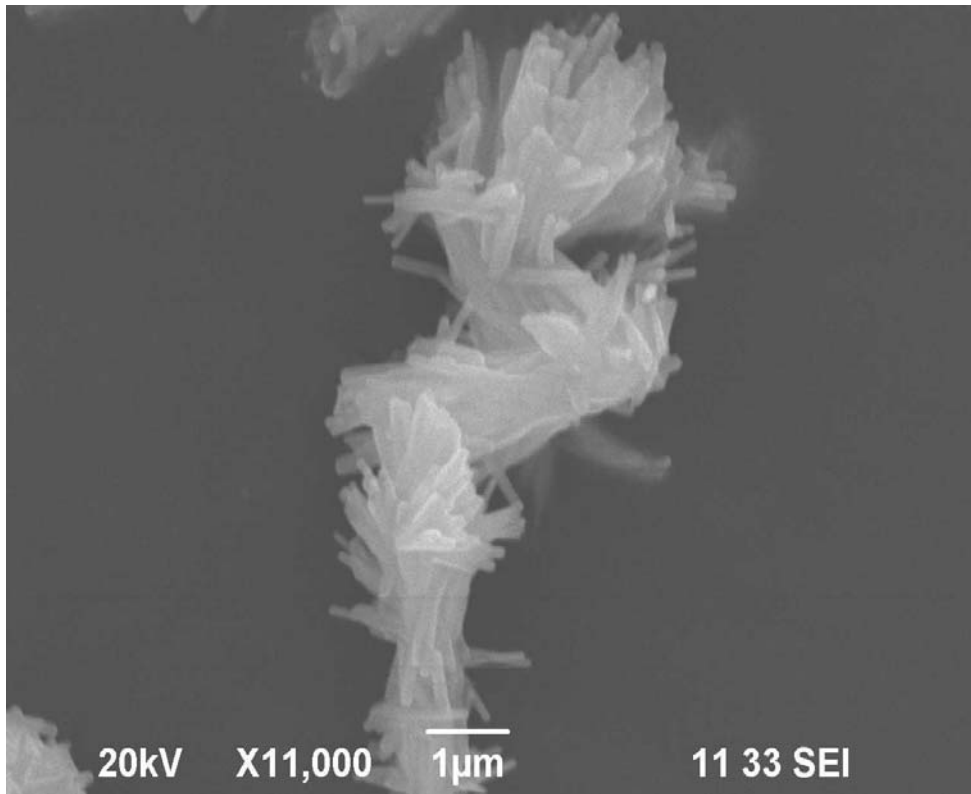


Figura 56 Sb_2S_3 , no ultrasonido, 60% etanol absoluto, 40% [BMIM][BF_4]

En la figura 55 se muestra un comportamiento de aglomeración de formas, en su mayoría de microesferas. La figura 56 muestra grandes aglomerados de nanobarras que tienen aproximadamente un diámetro en el orden de 70 a 80nm y varios micrómetros de largo. Resulta claro que el responsable de la formación de nanobarras aún sin la utilización de irradiación de ultrasonido es el líquido iónico.

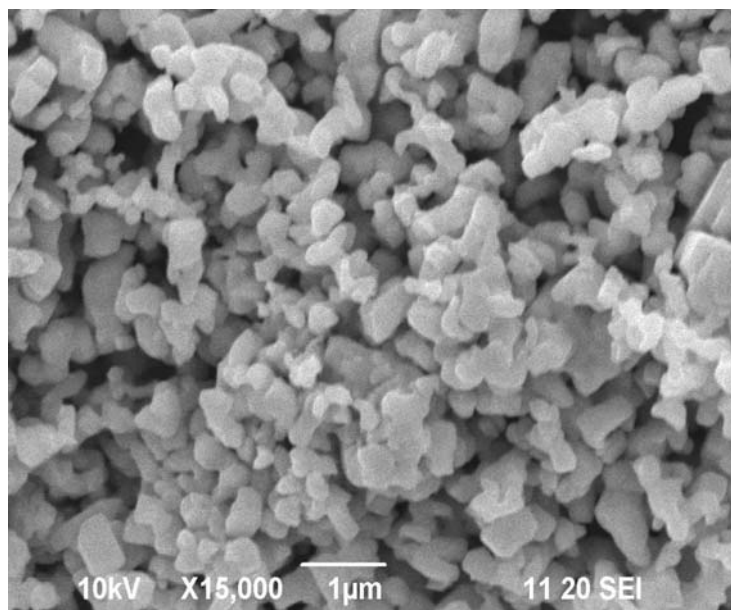


Figura 57 Sb₂S₃, ultrasonido, 100% etanol absoluto

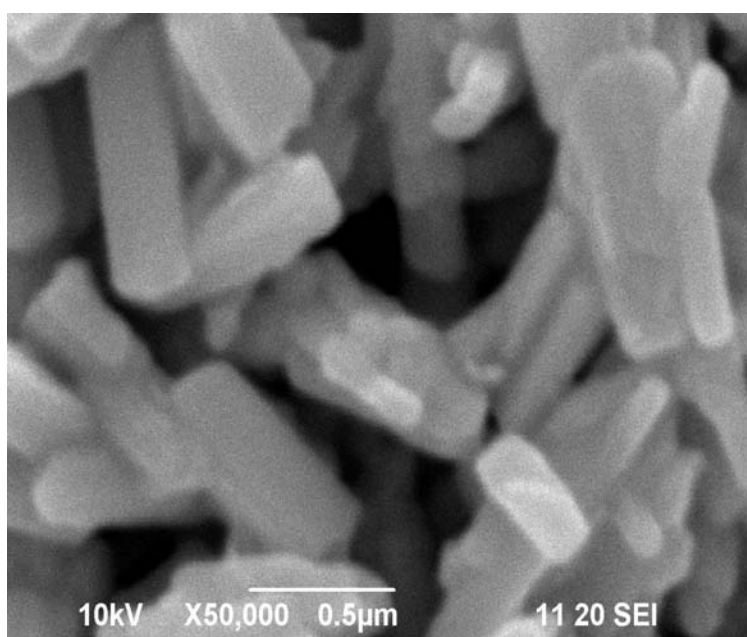


Figura 58 Sb₂S₃, ultrasonido, 60% etanol absoluto, 40% [BMIM][BF₄]

En la figura 57 se tiene una tendencia de formar estructuras poligonales o irregulares que tienden a agruparse en aglomerados. Finalmente en la figura 58 se tiene la formación de paquetes de estructuras

en forma de agujas o cilindros con un diámetro aproximado de 75nm y varios micrómetros de largo. Los cambios en la morfología desde cero dimensionales hasta nanobarras se puede explicar por la asistencia del LI.

3.6 Análisis de Espectroscopía de Energía Dispersada de Rayos X (EDS, Jeol 2490 LV, F.I.C., U.A.N.L.)

3.6.1 EDS Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido

A continuación se muestra un EDAX representativo del Sb_2S_3 obtenido con irradiación de ultrasonido por 24h.

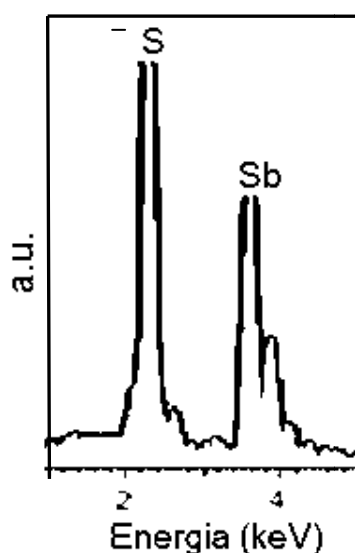


Figura 59 EDS representativo de Sb_2S_3 con ultrasonido por 24h

En la figura 59 solamente se pueden apreciar señales correspondientes al Sb y S. Se observa una relación cercana a 2:3 con respecto al Sb y S. Las señales de antimonio se encuentra cercana a los 4keV y al del azufre a poco más de 2keV, estas energías corresponden a la energía entre los orbitales base y el primer estado excitado de los electrones de cada uno de estos elementos. En este gráfico se observa además una proporción de

aproximadamente 2:3 entre la señal del antimonio con respecto a la de azufre, lo cual constituye por otro medio más la comprobación de que se obtuvo el compuesto deseado, es decir Sb_2S_3 lo cual ya se había corroborado también por el análisis de EDS y también por medio de DRX.

3.6.2 EDS Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido sin asistencia de líquidos iónicos y con tratamiento térmico a vacío en temperaturas de 60, 90, 120, 155 y 200°C.

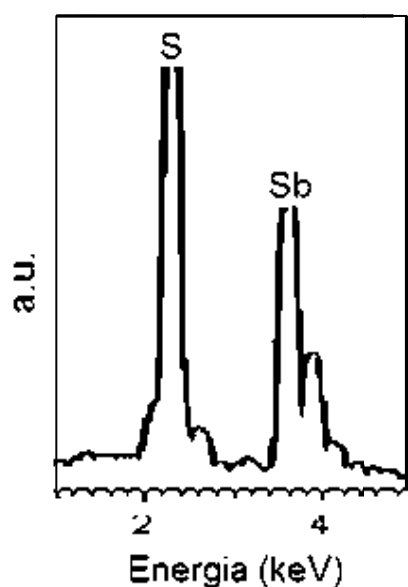


Figura 60 EDS representativo de Sb_2S_3 con ultrasonido por 24h sin asistencia de LI y tratamientos térmicos a vacío.

En la figura 60 se observan señales correspondientes al Sb y S en las proporciones 2:3. Las señales de antimonio y azufre se encuentran también cercanas a las posiciones mencionadas en el caso anterior, es decir, aproximadamente el antimonio cerca de los 4keV y el azufre a poco más de 2keV. Estas energías corresponden a la diferencia de energía entre los orbitales base y el primer estado excitado de cada uno de estos elementos.

En este gráfico se observa de nuevo una proporción entre las señales de azufre y antimonio cercana a 2:3 lo cual comprueba de nuevo que se obtuvo Sb_2S_3 como ya se había visto por medio de XPS y DRX.

3.6.3 EDS Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido con asistencia de $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ y tratamientos térmico a vacío a 60, 90, 120, 155 y 200°C

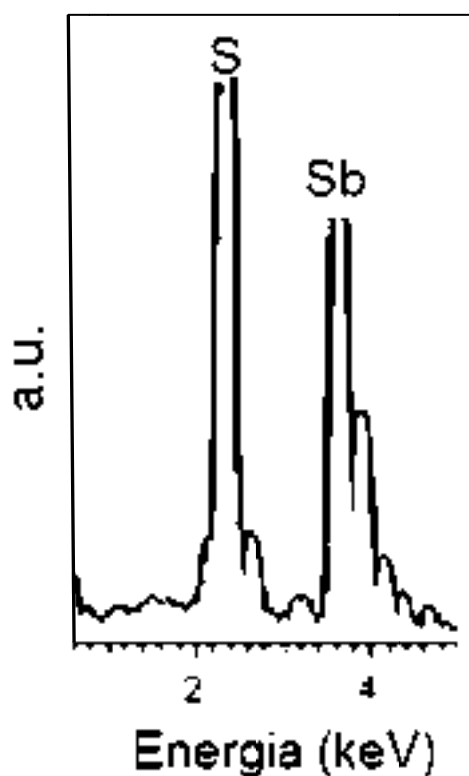


Figura 61 EDS representativo de Sb_2S_3 con ultrasonido por 24h con asistencia de $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ y tratamientos térmicos a vacío.

En la figura 61 se observan señales correspondientes al Sb y S en proporción 2:3. Este gráfico es muy similar a los discutidos en las figuras 59 y 60. La posición de las señales de antimonio y azufre se encuentran de nuevo aproximadamente a 4keV y 2keV.

3.6.4 EDS Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido con asistencia de $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$ y tratamientos térmicos a vacío a 120, 155 y 200°C.

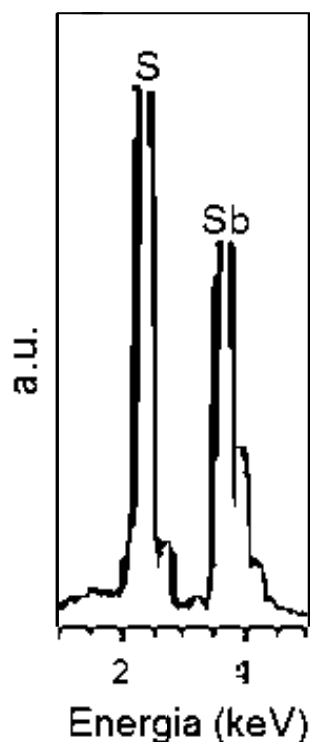


Figura 62 EDS representativo de Sb_2S_3 con ultrasonido por 24h con asistencia de $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$ y tratamientos térmicos a vacío.

En la figura 62 se observan señales correspondientes al Sb y S en proporciones 2:3. La posición de las señales de antimonio y azufre se encuentran en las posiciones mencionadas anteriormente, es decir, aproximadamente a los 2 y 4 keV. Observamos además una proporción 2:3 entre el azufre y el antimonio lo cual corrobora de nuevo la síntesis de Sb_2S_3 además de los análisis de DRX y XPS mencionados en su sección correspondiente.

3.6.5 EDS Sb_2S_3 con y sin irradiación de ultrasonido, con y sin asistencia de

[BMIM][BF₄], tratamiento térmico a vacío a 200°C.

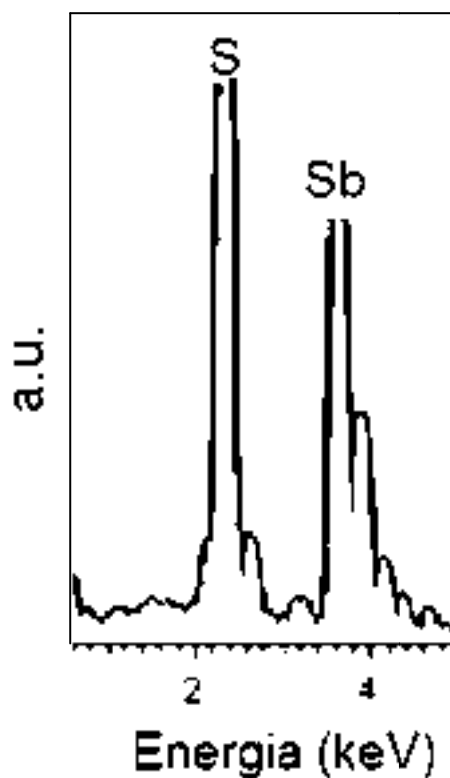


Figura 63 EDS representativo de Sb₂S₃, aislamiento de efectos de irradiación de ultrasonido y asistencia de [BMIM][BF₄]

En la figura 63 se observan las señales correspondientes al Sb y S en proporciones cercanas a 2:3. La posición de las señales de antimonio y azufre se encuentran en 2 y 4 keV. La proporción 2:3 entre el azufre y el antimonio corrobora la pureza de la síntesis de Sb₂S₃ además de los análisis de DRX, XPS y FT-IR mencionados en su sección correspondiente.

Resumiendo, mediante el análisis de EDS realizado sobre cada muestra sintetizada por ultrasonido, asistida o no con líquidos iónicos y mediante tratamientos térmicos posteriormente se comprueba que el material sintetizado es Sb₂S₃ además de los análisis realizados mediante DRX en donde las señales corresponden a las de la estibnita y por medio de XPS se analizó la energía de los orbitales interiores siendo todas estas

técnicas utilizadas entre otras cosas para constatar la síntesis de Sb_2S_3 , así como su pureza. A partir de los análisis de DRX y XPS era de esperarse el no tener una diferencia significativa en los análisis de EDS.

3.7 Espectroscopía

3.7.1 Espectroscopía UV-Vis (Perkin Elmer, Labda 12, FCQ, UANL)

A continuación se muestra la curva para la obtención de la energía de banda prohibida para el Sb_2S_3 sintetizado por ultrasonido con un tiempo de irradiación de 24h.

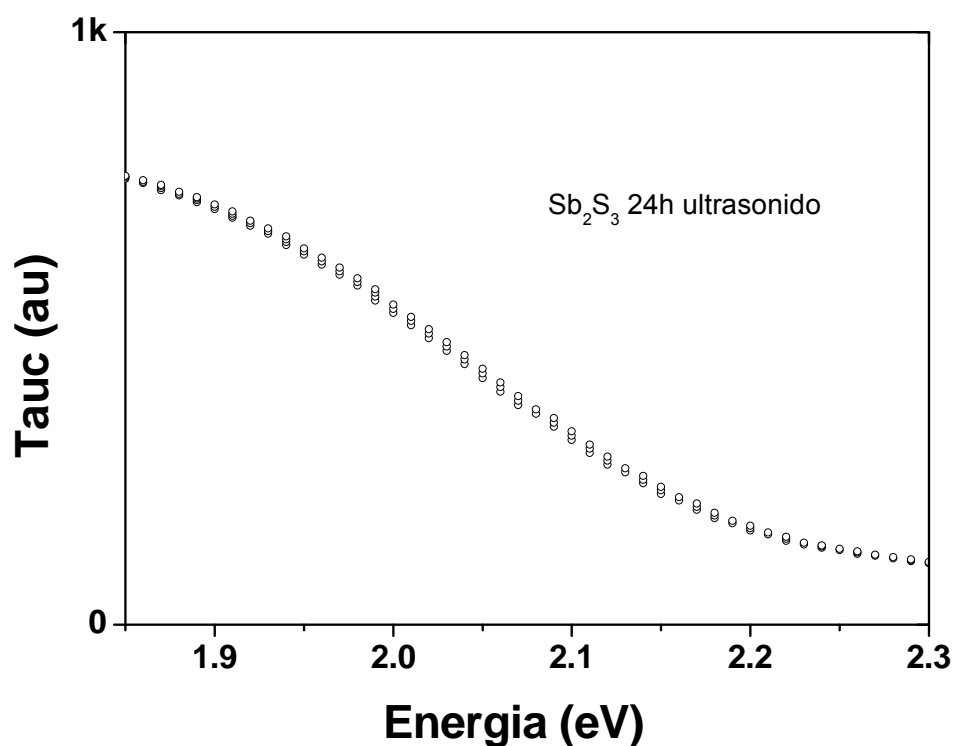


Figura 64 Curva Tauc para Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h

En la figura 64 se observa que la aparición del plasmón de resonancia

corresponde a una energía de banda prohibida de aproximadamente 2.25eV. La curva Tauc fue obtenida por medio del análisis de espectrofotometría UV-Vis mediante el aditamento de la esfera de reflectancia difusa en donde a partir de los datos de reflectancia difusa y la aplicación de la teoría Kubelka-Munk se obtiene la curva Tauc. Este valor difiere mucho del valor reportado para Sb_2S_3 como se puede leer en la literatura [20-23] que en promedio se encuentra cercano a los 1.70eV aunque los autores difieren un poco entre estos valores. La razón de esta diferencia significativa entre el valor que se obtuvo de 2.25eV y los 1.70eV reportados puede deberse a varios factores entre los que podríamos citar los siguientes: el grado de cristalinidad del material obtenido, la presencia de materiales nanoestructurados que puedan conferir propiedades de confinamiento cuántico en donde presentaríamos la degeneración de las funciones de onda correspondientes a los excitones en sus energías de entre los orbitales de valencia y conducción, la presencia de materiales dopantes, entre otras.

En nuestro caso lo que fundamentalmente contribuye a la diferencia en los valores de la energía de banda prohibida del material sintetizado y el que se reporta en literatura se atribuye fundamentalmente a la falta de cristalinidad del material como se puede ver en la figura 5, es decir si se tiene un material amorfo se tiene la presencia de defectos cristalinos lo cual cambia la energía de Fermi del material sintetizado con respecto a un material sintetizado y por ende cambia el valor en la energía de banda prohibida del material. Este valor en la energía de banda prohibida en los 2.25eV corresponde a la región UV del espectro electromagnético lo cual lo convierte en un material prospecto regularmente bueno para ser utilizado

como material sensibilizante en una celda solar.

Enseguida se muestran las curvas Tauc para el Sb_2S_3 que fue irradiado con ultrasonido por 24h para posteriormente tratarlos térmicamente al vacío a temperaturas de 60, 90, 120, 155 y 200°C.

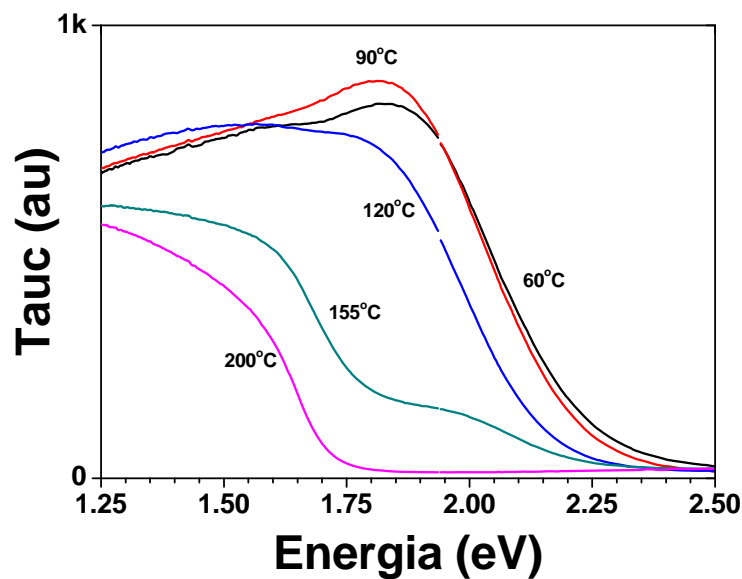


Figura 65 Curva Tauc para Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h con tratamiento térmico posterior

En la figura 65 tenemos la curva Tauc en donde se puede observar la variación que se obtuvo en la medición de la energía de banda prohibida para el material tratado térmicamente a diferentes temperaturas. Para los materiales tratados a 60 y 90°C se obtuvo un valor de energía de banda prohibida de aproximadamente 2.30eV lo cual es aproximadamente el mismo valor que se obtuvo sin el tratamiento térmico a vacío. El hecho de que este valor difiera significativamente del reportado de 1.70eV se debe a que como se puede ver en la figura 9 no se tiene un grado cristalinidad

adecuado o dicho de otra forma estamos en la presencia de un material amorfo en donde la existencia de defectos cambia la energía de Fermi del material con respecto a la que se tiene en un material cristalino y sin dopar y por lo tanto cambia el valor de la energía de banda prohibida. Este material puede absorber al ser excitado con fotones correspondientes a la región ultravioleta del espectro electromagnético.

Para el material tratado a 120°C la energía de banda prohibida fue de 2.20eV. Para el Sb_2S_3 tratado a 155°C se obtuvo una energía de banda prohibida de 1.90eV. Para el Sb_2S_3 tratado a 200°C el valor de energía de banda prohibida fue de 1.80eV.

En la figura 65 tenemos la curva Tauc para el Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido durante 24h y tratado térmicamente a vacío a 120°C en donde observamos la aparición del plasmón de resonancia ligeramente menor que para los tratamientos térmicos anteriores a 60 y 90°C al ser de 2.20eV. Esto puede ser explicado de nuevo del hecho de que como se puede ver en la figura 9 en el análisis de DRX (ver figura 7) correspondiente se tiene un material que ha comenzado su transición entre ser amorfo y cristalino. Se puede decir entonces que se ha disminuido la presencia de defectos al comenzar el proceso de cristalización y por lo tanto el nivel de la energía de Fermi cambia con respecto a los tratamientos térmicos a vacío de 60 y 90°C. A pesar de estas mejoras en el nivel de cristalinidad del material sintetizado, este material sigue absorbiendo en la región ultravioleta del espectro electromagnético.

En la misma curva de la figura 65 tenemos el análisis Tauc

correspondiente a Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido durante 24h y tratado térmicamente a 155°C . El valor de la energía de banda prohibida para este material fue de 1.90eV lo cual es significativamente diferente a los tratamientos térmicos anteriores de 60 , 90 y 120°C , ya que como se puede ver en la figura 7 correspondiente al análisis de DRX del material, se tiene para esta temperatura un material completamente cristalino sin la presencia de impurezas como pudo ser corroborado por los análisis de XPS y EDS. Al tener un material completamente cristalino la presencia de defectos es mucho menor que para un material amorfo y ahora la energía de Fermi se encuentra en un nivel que prácticamente concuerda con lo reportado para el Sb_2S_3 y por ende la energía de banda prohibida es muy cercana a los 1.70eV reportados. Este material a diferencia de los anteriores tratamientos térmicos ahora puede absorber fotones en la región visible del espectro electromagnético, lo cual lo convierte en un material prospecto a ser utilizado como material sensibilizante para una celda solar.

Finalmente en la misma figura 65 tenemos el análisis de la energía de banda prohibida para el Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h y tratado térmicamente a vacío a 200° . En este último caso se tiene la aparición del plasmón de resonancia correspondiente a un valor de energía de banda prohibida de 1.80eV . Como podemos ver del análisis de DRX en la figura 7, para el tratamiento térmico a 200°C se tiene el mayor grado de cristalinidad al llegar en su número máximo de cuentas a 5000. Es decir con respecto a todos los tratamientos térmicos anteriores se disminuyó aún más el grado de defectos y por lo tanto su energía de banda prohibida se aproximó aún más al de semiconductor intrínseco cristalino Sb_2S_3 . Este material como

en el caso del tratamiento térmico a 155°C lo convierte también en un material a ser utilizado en una celda solar que pueda absorber en la región visible del espectro electromagnético.

Resumiendo los resultados de la figura 65, concluimos que tenemos una variedad de materiales que pueden absorber tanto en la región ultravioleta como en la visible de espectro electromagnético. Sin embargo, es de remarcar que para los materiales tratados a 60, 90 y 120°C se tienen materiales amorfos en el caso de la aplicación en una celda solar se tendrían mecanismos más complejos que para los materiales tratados a 155 y 200°C, ya que los primeros corresponden a materiales amorfos y los segundos a materiales cristalinos. Es decir, se cuenta con una amplia gama de materiales que pueden absorber en las regiones ultravioleta y visibles del espectro electromagnético y con diferentes propiedades cristalinas y morfológicas.

A continuación se muestra la curva de energía de banda prohibida para el Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h, asistido por el líquido iónico [BMIM][BF₄] y con tratamiento térmico posterior a vacío de 60, 90, 120, 155 y 200°C.

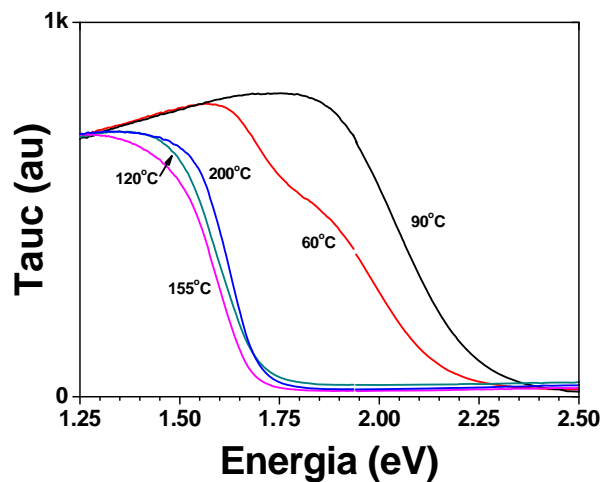


Figura 66 Curva Tauc para Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h asistido por $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ y tratamiento térmico posterior

En la figura 66 se observan las variaciones en la medida de energía de banda prohibida para los materiales asistidos por $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ y tratados térmicamente a vacío. Para el material tratado a 60°C la energía de banda prohibida fue de 2.10eV . Este valor en la energía de banda prohibida es diferente del reportado de 1.70eV . La razón principal para la discrepancia en este valor de energía, estriba en la baja cristalinidad lograda para este material, como se puede ver en el análisis de DRX correspondiente en la figura 8, ya que no se tiene evidencia de que este material posea impurezas como se vio en los análisis de XPS y de EDS. Es decir, el material al ser amorfo posee un alto grado de defectos que hacen que el valor de Fermi sea diferente del reportado para 1.70eV y por ende cambia la energía de banda prohibida del material. Este valor en la energía de banda prohibida lo convierte en un candidato a ser utilizado en celdas solares como material absorbente en la región ultravioleta del espectro electromagnético.

Para el Sb_2S_3 tratado a 90°C la energía de banda prohibida fue de

2.30eV, como se ve en el análisis de DRX correspondiente en la figura 8, el grado de cristalinidad es prácticamente nulo y podemos explicar este valor de la energía debido a la presencia de defectos. Sin embargo, este aumento en la energía de prohibida con respecto al valor de 2.10 reportado para el tratamiento térmico a 60°C nos hace elucidar que probablemente tenemos también la aparición de nanoestructuras menores a las que reportamos correspondientes a 40nm, ya que la posibilidad de materiales dopantes o impurezas queda descartada por los análisis correspondientes de XPS y EDS.

Quizás existan un número grande de nanoestructuras con tamaño inferior a los 40nm que proporcionen efectos de confinamiento cuántico en donde la densidad de estados energéticos se encuentre lo suficientemente sesgada hacia un valor de energía prohibida más alto con respecto al tratamiento térmico a 60°C, lo cual en conclusión nos habla de que el modo en que cambia el grado de cristalinidad para este material es de tipo no lineal, es decir, no es posible extrapolar una tendencia en el valor de la energía de banda prohibida con respecto a este cambio en la temperatura.

Para los materiales tratados a 120, 155 y 200°C la energía de banda prohibida fue muy similar para ellos y su valor fue de 1.76eV, lo cual coincide con el promedio reportado para el Sb_2S_3 [20-25]. Este cambio significativo en el valor de energía de banda prohibida con respecto a los tratamientos térmicos de 60 y 90°C puede también ser constatado por el cambio dramático en el grado de cristalinidad para estos cambios en la temperatura como puede ser visto en el análisis correspondiente de DRX en la figura 8 donde sin duda alguna tenemos un material completamente

cristalino. La ausencia de defectos, así como la de impurezas o materiales dopantes son los responsables de este comportamiento en la energía de banda prohibida del material. Aquí sin duda alguna, se abandona en apariencia el comportamiento caótico esto ahora refleja un comportamiento que era de esperarse de forma euclidiana del material al poseer ahora un valor de energía de banda prohibida que corresponde al Sb_2S_3 en forma cristalina. La disminución de defectos que podrían ser responsables de un movimiento en la energía de Fermi del material, los cuales sin duda alguna están presentes, pero su contribución en el valor de la energía de banda prohibida del material es insignificante en comparación con la proporción de un material libre de defectos. Este valor en la energía de banda prohibida del material lo convierte en un material prospecto como absorbedor en una celda solar que puede absorber fotones en la región visible del espectro electromagnético.

En conclusión podemos decir que el Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido durante 24h, asistido por el líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ con tratamientos térmicos a vacío posteriores proporciona una gama de valores en la energía de banda prohibida del material sintetizado, es decir, es posible entonces diseñar Sb_2S_3 capaz de absorber tanto en la región ultravioleta como la visible del espectro electromagnético. También a diferencia de el material sometido a los mismos tratamientos térmicos pero sin la asistencia del líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ se puede concluir que se pueden obtener materiales totalmente cristalinos con la presencia de menos defectos a temperaturas menores (120°C).

En la siguiente figura se muestra la curva Tauc para la medición de la energía de banda prohibida para Sb_2S_3 irradiado con ultrasonido durante 24h, asistido con el líquido iónico $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$ y tratado térmicamente a 120, 155 y 200°C.

En la figura 67 se observan las variaciones en las medidas de energía de banda prohibida para el Sb_2S_3 asistido por $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$ y tratados térmicamente a vacío a 120, 155 y 200°C. Para el material asistido por $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$ sin tratamiento térmico la energía de banda prohibida fue de 2.3eV. Para los materiales tratados térmicamente a 120, 155 y 200°C el valor de energía de banda prohibida fue de 1.8eV.

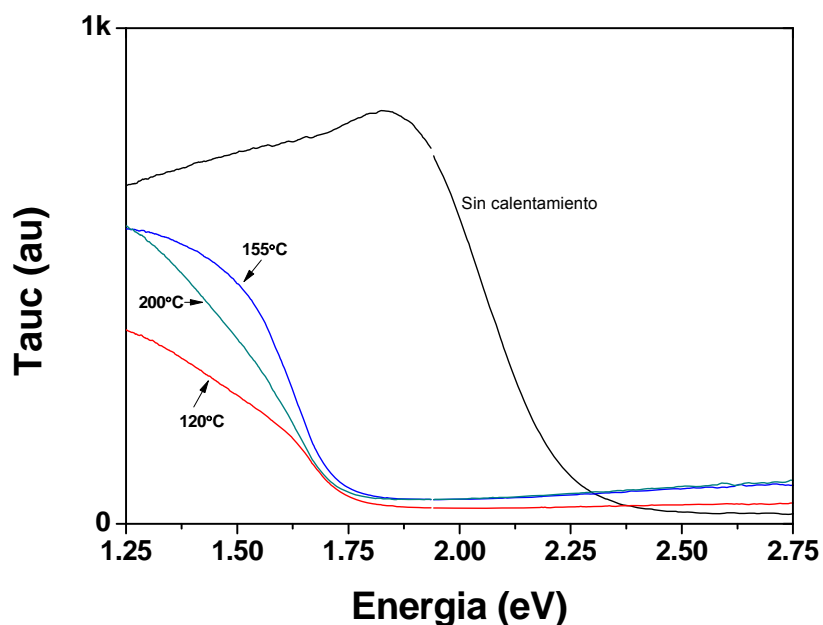


Figura 67 Curva Tauc para Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h, asistido por $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$ y tratamiento térmico posterior

La primera curva corresponde al Sb_2S_3 asistido con este nuevo líquido iónico pero sin tratamiento térmico posterior. En este caso tenemos la aparición del plasmón de resonancia a 2.30eV que es el valor de la energía de banda prohibida del material. Este valor como ya se menciona en los casos anteriores difiere del valor de energía de banda prohibida de 1.70eV reportado para el Sb_2S_3 [20-24]. Si observamos el análisis de DRX correspondiente en la figura 9 podemos ver que el material tiene un grado muy bajo cristalinidad o que en su defecto se trata de un material amorfo lo cual como también se mencionó anteriormente lo hace susceptible a tener un gran número de defectos lo cual explica este valor de energía de banda prohibida muy diferente al reportado, ya que la posibilidad de existencia de materiales dopantes o contaminantes queda descartada dados los análisis de XPS y EDAX. Este material al poseer este valor en la energía de banda prohibida puede entonces absorber radiación correspondiente a la región ultravioleta del espectro electromagnético.

En la misma figura 67 observamos la curva correspondiente al Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido durante 24h, asistido por el líquido iónico $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$ y tratado térmicamente a 120°C. Para este tratamiento térmico se tiene un valor en la energía de banda prohibida de 1.80eV lo cual es bastante diferente de cuando no se tiene tratamiento térmico y de nuevo se debe a que como podemos ver en la figura 9 se tiene un grado de cristalinidad bastante definido alcanzando un número máximo de cuentas de más de 3000. Este número de cuentas y el hecho de tener las señales de difracción bastante definidas disminuye el número de defectos posibles haciendo que la contribución de los mismos en el movimiento de la energía

de Fermi correspondiente sea mínima lo cual hace que tengamos un valor de energía de banda prohibida muy cercano al reportado de 1.70eV en promedio. Al tratarlo térmicamente este material hace posible entonces el poder utilizarlo en aplicaciones en donde se requiera la absorción radiación electromagnética en la parte visible del espectro, como por ejemplo en una celda solar.

En la figura 67 tenemos la curva Tauc correspondiente al Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido durante 24h, asistido por el líquido iónico $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$ y tratado térmicamente a 155°C . La aparición del plasmón de resonancia para este caso coincide con el de tratamiento térmico a 120°C es decir 1.80eV, sin embargo, a diferencia de este mismo tratamiento térmico anterior como podemos ver en la figura 9 correspondiente al análisis de DRX vemos una disminución en el número máximo de cuentas cercano a 2500, es decir el grado de cristalinidad bajo un poco, más sin embargo no de una manera significativa como para que la aparición de un número mayor de defectos pudiera mover el nivel de energía de Fermi y por ende mover la energía de banda prohibida del material. Este comportamiento de bajar el número de cuentas en el análisis de DRX con respecto al tratamiento térmico a 120°C no es lo que se espera euclidianamente, es decir tenemos un comportamiento de tipo no lineal más no se refleja lo suficiente en la aparición de un segundo plasmón o en el movimiento del primero para hablar de un valor de energía de banda prohibida diferente de 1.80eV. Como en el caso del tratamiento térmico a 120°C este material es prospecto para la absorción en la región visible del espectro electromagnético.

Por último en la figura 67 tenemos la curva T_{auc} para el Sb_2S_3 irradiado con ultrasonido durante 24h, asistido con el líquido iónico $[iBH_3P][BF_4]$ y tratado térmicamente a $200^\circ C$. De nuevo la energía de banda prohibida coincide con los dos tratamientos térmicos anteriores a 120 y $155^\circ C$. Al observar su análisis de DRX correspondiente en la figura 9 vemos un grado de cristalinidad muy similar al del tratamiento térmico a $155^\circ C$, es decir el número de cuentas máximo no aumentó como se esperaba normalmente que lo hiciera, donde de nuevo tenemos la presencia de un comportamiento no lineal en donde el número máximo de cuentas se obtuvo para la temperatura más baja de tratamiento térmico ($120^\circ C$). Este tipo de comportamiento en la cristalinidad no tuvo influencia en el valor de la energía de banda prohibida al ser su contribución no muy significativa.

En conclusión, para el Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido por 24h, asistido por el líquido iónico $[iBH_3P][BF_4]$ tratado térmicamente, tenemos un material que puede absorber en la región visible del espectro electromagnético (120 , 155 y $200^\circ C$) y también material que puede absorber en la región ultravioleta (sin tratamiento térmico). Se puede constatar un comportamiento no lineal en el grado cristalinidad alcanzado para los diferentes tratamientos térmicos más sin embargo su influencia no es significativa para cambiar la energía de banda prohibida del material.

En la figura 67 se tiene las curvas T_{auc} correspondiente al análisis realizado para elucidar los efectos en el grado de cristalización y la morfología del Sb_2S_3 con y sin irradiación de ultrasonido, así como la asistencia o no del líquido iónico $[BMIM][BF_4]$.

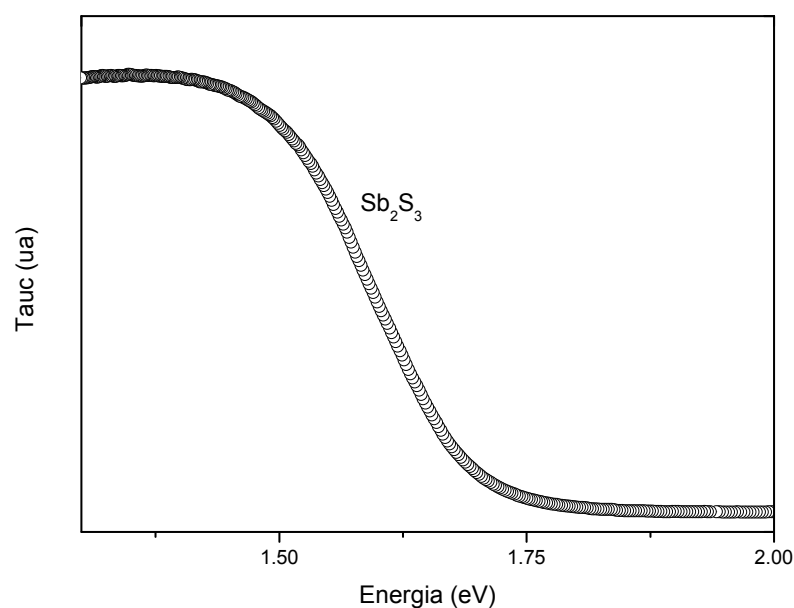


Figura 68 Curva Tauc para Sb_2S_3 con y sin irradiación de ultrasonido y con y sin asistencia del líquido iónico [BMIM][BF_4]

En la figura 68 se tiene la aparición del plasmón de resonancia en aproximadamente 1.72eV, como era de esperarse dado el grado muy alto de cristalización observado en los análisis de DRX (figura 10). El alto grado de cristalinidad logrado para las estructuras sintetizadas y la ausencia de nanoestructuras que pudieran mostrar propiedades de confinamiento cuántico, explican el comportamiento de la energía de banda prohibida observado en los materiales sintetizados. La adición del LI [BMIM][BF_4] a la síntesis de Sb_2S_3 la convierte en una ruta favorable para la obtención de nanoestructuras unidimensionales (nanobarras). El efecto de la irradiación de ultrasonido fue evidente para ayudar a la obtención de estructuras con un grado cristalino alto.

3.8 Mecanismo de síntesis de Sb_2S_3 con diferentes morfologías

En la figura 69 se indica la variación de las morfologías observadas en MEB de las nanoestructuras sintetizadas de Sb_2S_3 por la ruta sin líquido iónico y con líquido iónico el cual pudiera generalizarse al utilizar otros líquidos iónicos dado el sesgo en la forma como se manifiesta la cristalización de estas nanoestructuras.

La rama izquierda de la figura 69 representa la ruta de síntesis ultrasónica sin líquido iónico. Como se puede observar, la irradiación de ultrasonido por sí sola solamente logra morfologías de tipo esférico en el material. Cuando el mismo se somete a un tratamiento térmico posterior se obtienen morfologías de tipo poligonal de tamaño variable. La energía proporcionada por el tratamiento térmico es utilizada en parte en la formación de aglomerados de diferente tamaño, siendo los más pequeños en donde se alcanza la mayor estabilidad termodinámica.

Figura 69 Morfologías de Sb_2S_3 obtenidas con y sin líquido iónico

La transformación a otra morfología es un proceso poco probable bajo esas condiciones a pesar de la naturaleza anisotrópica del Sb_2S_3 dado que primero la energía potencial de las nanoestructuras comienza a disminuir hasta alcanzar el mínimo posible para ese rango de temperaturas. En el lado derecho de la figura 69 tenemos la representación de la ruta de síntesis ultrasónica asistida con líquidos iónicos, en esta se observa mediante irradiación de ultrasonido una tendencia a obtener morfologías tipo barra y algunas regiones de partículas aisladas. Cuando inicia el tratamiento

térmico, observamos la formación de barras que comienzan a aglomerarse en pequeños paquetes, a medida que se incrementa la temperatura detectamos un grado de aglomeración mayor. Cuando se alcanza la máxima temperatura de tratamiento térmico observamos la tendencia de formación de aglomerados de nanoestructuras que ahora tienen una morfología cilíndrica. Es bien sabido que las dimensiones de los productos dependen entre otras cosas del ritmo de crecimiento y nucleación de los mismos. Los líquidos iónicos poseen una baja tensión superficial comparada con la de solventes polares fuertes como el H₂O. Una baja tensión superficial da como resultado ritmos de nucleación altos, lo cual resulta en la formación de pequeñas partículas. Un proceso típico de rompimiento de Ostwald (*Ostwald ripening*) incluye la formación de cristales de tamaño más grande mediante la reducción de la energía interfacial de los nanocristales primarios. Resumiendo el [BMIM][BF₄] favorece la formación de nanobarras y esto se puede entender dado que los líquidos iónicos pueden formar sistemas de enlaces de hidrógeno que son altamente estructurados. Existe una fuerza atractiva entre [BMIM]⁺ y S²⁻ que ayuda a alinear el crecimiento de las nanopartículas haciendo posible el movimiento de las moléculas basado en la capacidad del imidazolio para auto-ensamblarse en estructuras ordenadas que resultan en la re-organización de las partículas en geometrías no esféricas.

3.9 Aplicación Potencial en Celdas Solares

A continuación se describe como se construyeron las primeras celdas solares tipo Grätzel con las que se midieron las curvas corriente eléctrica-potencial eléctrico (I-V). Cabe mencionar antes de describir el proceso y mostrar los resultados obtenidos que estas primeras celdas son solamente preliminares y no muestran las características de las curvas I-V típicas en una celda convencional Grätzel donde se utiliza como material sensibilizador a complejos de rutenio. En nuestro caso utilizamos únicamente como material sensibilizador al Sb_2S_3 irradiado por ultrasonido durante un período de 24 horas sin la asistencia de ningún líquido iónico o de algún tratamiento térmico posterior.

3.9.1 Proceso de construcción de una celda solar tipo Grätzel sensibilizada con Sb_2S_3 .

Para la construcción del ánodo de la celda solar tipo Grätzel, se utilizaron vidrios recubiertos con una capa delgada, transparente y conductora de óxido de estaño dopado con fluoruro (FTO), los cuales son sumergidos en acetona y lavados en baño de ultrasonido durante 20 minutos. Se prepara una dispersión de TiO_2 en agua con un $\text{pH}=3-4$ en proporción 1.66:1 en peso. Posteriormente se deposita 1cm^2 de TiO_2 en la superficie del vidrio conductor. Después se somete a un sinterizado en una mufla a una temperatura de 450°C durante 30 minutos. Se prepara una solución de Sb_2S_3 en etanol absoluto. El vidrio recubierto con TiO_2 se sumerge en la solución de Sb_2S_3 , y se deja reposar en la obscuridad por un período de 12 horas, para posteriormente secarlo a 50°C . Para la

preparación del cátodo al vidrio conductor limpio se le recubre con una solución 0.5mM de $\text{H}_2\text{Pt}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en isopropanol, para después dejarlo secar al aire. Una vez que los electrodos están terminados se disponen en configuración de sandwich, estando en contacto la película nanoporosa de TiO_2 coloreada y el Pt depositado sobre el vidrio. Una o dos gotas de la solución electrolítica I^-/I_3^- se inyectan entre los electrodos, el exceso de solución electrolítica es retirado con un papel filtro.

A continuación se muestra la curva característica I-V obtenida:

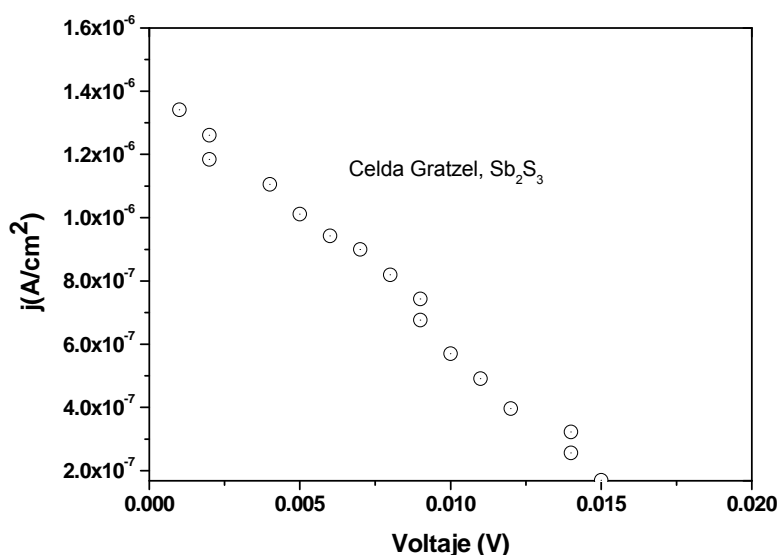


Figura 70 Celda Solar Grätzel sensibilizada con Sb_2S_3

En la figura 70 tenemos la celda solar Grätzel sensibilizada con Sb_2S_3 amorfo, este alcanza un valor de $1.4 \times 10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$. Entre los factores que pueden explicar este comportamiento tenemos que el material sensibilizador para la celda no es en lo absoluto cristalino y es altamente probable que se tenga la presencia de defectos y por ende solamente los fotones que son absorbidos por el Sb_2S_3 resultan en una corriente producida, también la

densidad de corriente depende del ritmo de absorción de los fotones, es importante recordar que la energía de banda prohibida del Sb_2S_3 utilizado tiene un valor de 2.25eV lo cual corresponde a la región ultravioleta del espectro electromagnético y la mayoría de la radiación que recibimos en la superficie del planeta corresponde a la región visible. El ritmo de evaporación del electrolito determina en gran manera el tiempo de utilidad de la celda, ya que sin la presencia de este no existe entonces el proceso regenerativo de los electrones. Estos y más factores determinan el comportamiento final de la celda solar

Resumiendo, estas pruebas realizadas con Sb_2S_3 como material sensibilizador en una celda solar tipo Grätzel son absolutamente preliminares, los resultados en cuanto a la densidad de corriente obtenida pueden ser mejorados al utilizar el Sb_2S_3 sintetizado durante el desarrollo de esta investigación en otras de las series que tenga características cristalinas ya sea asistido o no por líquidos iónicos.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

Del análisis de los resultados obtenidos durante el desarrollo esta investigación se derivan las siguientes conclusiones:

- La síntesis de Sb_2S_3 mediante irradiación de ultrasonido por 24h resulta en un producto de bajo grado cristalino, con una morfología esférica y una energía de banda prohibida de 2.25eV, es decir se obtienen materiales que pueden absorber en la región ultravioleta del espectro electromagnético.
- La síntesis de Sb_2S_3 mediante irradiación de ultrasonido por 24h y tratada térmicamente a vacío para temperaturas de 60, 90, 120, 155 y 200°C resulta en un producto de bajo grado cristalino, para las temperaturas de 60, 90 y 120°C con una morfología esférica o semiesférica y una energía de banda prohibida de 2.30eV, mientras que para los tratamientos térmicos a 155 y 200°C son materiales totalmente cristalinos de la fase estibnita con una morfología esférica o semiesférica con una energía de banda prohibida mínima de 1.90eV.
- La síntesis de Sb_2S_3 mediante irradiación de ultrasonido por 24h y tratada térmicamente a vacío para temperaturas de 60, 90, 120, 155 y 200°C resulta en productos que pueden absorber tanto en la región ultravioleta como la visible del espectro electromagnético.
- La síntesis de Sb_2S_3 mediante irradiación de ultrasonido por 24h,

asistida por el líquido iónico [BMIM][BF₄] y tratada térmicamente a vacío para temperaturas de 60, 90, 120, 155 y 200°C resulta en productos con un bajo grado de cristalinidad para las temperaturas de 60 y 90°C las cuales poseen una morfología esférica y una energía de banda prohibida de 2.10 y 2.30eV respectivamente. Para los materiales tratados térmicamente a 120, 155 y 200°C se obtienen productos totalmente cristalinos en una fase puramente ortorrómbica, con una morfología de nanobarras o nanocilindros y con una energía de banda prohibida de 1.76eV para todos ellos.

- Un mecanismo de *Ostwald-Ripening* es el responsable de la obtención de una morfología de nanobarras o nanocilindros para la síntesis del punto anterior con tratamientos térmicos de 120, 155 y 200°C.
- La síntesis de Sb₂S₃ mediante irradiación de ultrasonido por 24h y tratada térmicamente a vacío para temperaturas de 60, 90, 120, 155 y 200°C resulta en un productos que pueden absorber tanto en la región ultravioleta como la visible del espectro electromagnético.
- La síntesis de Sb₂S₃ mediante irradiación de ultrasonido por 24h, asistida por el líquido iónico [iBH₃P][BF₄] y tratada térmicamente a vacío para temperaturas 120, 155 y 200°C resulta en productos de baja cristalinidad con la ausencia del tratamiento térmico, con una morfología esférica y una energía de banda prohibida de 2.30eV. Para los productos tratados térmicamente a vacío se obtienen materiales con un alto grado de cristalinidad correspondiente a la estibnita, con

una morfología tipo barras y una energía de banda prohibida de 1.80eV.

- La síntesis de Sb_2S_3 mediante irradiación de ultrasonido por 24h, asistida por el líquido iónico $[\text{iBH}_3\text{P}][\text{BF}_4]$ y tratada térmicamente a vacío para temperaturas de 120, 155 y 200°C resulta en productos que pueden absorber tanto en la región ultravioleta como la visible del espectro electromagnético.
- En general, se puede decir que el método de síntesis de Sb_2S_3 vía ultrasonido de baja potencia es fácil, rápido, versátil y amigable al ambiente al no utilizar solventes volátiles que además puede producir el producto con una amplia gama de propiedades estructurales, morfológicas y ópticas entre otras.
- El Sb_2S_3 obtenido con sus diversas propiedades ópticas es susceptible de ser aplicado como material fotosensible para una celda solar.

4.2 Recomendaciones

Del desarrollo de esta investigación se derivan las siguientes recomendaciones:

- Para la obtención de Sb_2S_3 en forma cristalina se recomienda estudiar el uso de un equipo de ultrasonido de alta intensidad.
- La morfología de las nanoestructuras de Sb_2S_3 puede ser explorada de manera más detallada al realizar más incrementos en las

cantidades de los líquidos iónicos [BMIM][BF₄] y [iBH₃P][BF₄], así como en tratamientos térmicos a vacío a mayores temperaturas.

- Se recomienda utilizar variaciones en la intensidad del ultrasonido, cantidad de líquido iónico, temperatura y tiempo de vacío en el horno para lograr un control más preciso en la variación de la energía de banda prohibida del material obtenido.
- Estudiar con la asistencia de otros líquidos iónicos las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas del Sb₂S₃.
- Construir y caracterizar una serie de celdas solares tipo Grätzel utilizando el Sb₂S₃ con sus diferentes propiedades cristalinas, morfológicas y ópticas.

REFERENCIAS

- 1 A.J. Shields "Semiconductor quantum dots as light sources" *Nature Photonics*, 1(4):215-223 (2007).
2. Y Tachibana, HY Akiyama, Y Ohtsuka, T Torimoto & S Kuwabata "CdS quantum dots sensitized TiO₂ sandwich type photoelectrochemical solar cells" *Chemistry Letters*, 36(1):88-89 (2007).
3. I. Robel, M Kuno & PV Kamat "Size-dependent electron injection from excited CdSe quantum dots into TiO₂ nanoparticles" *Journal of the American Chemical Society*, 129 (14): 4136-4137
4. Xie, Gang, Qiano, Zheng-Ping; Zeng, Ming-Hua; Chen, Xiao-Ming; Gao, Sheng-Li, A single Source Approach to Bi₂S₃ and Sb₂S₃ Nanorods via a Hydrothermal Treatment. *Crystal Growth & Design* (2004), 4(3), 513-516.
5. Jun Pan, Shenglin Xiong, Baojuan Xi, Jiangfa Li, Jiangying Li, Hongyang Zhou, Yitai Qian, Tartaric Acid and L-Cysteine Synergistic-Assisted Synthesis of Antimony Trisulfide Hierarchical Structures in Aqueous Solution, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2009), (35),5302-5306.
6. Zhang, Zhong Jie; Chen, Xiang Ying. Biomolecule assisted hydrothermal synthesis of Sb₂S₃ and Bi₂S₃ nanocrystals and their elevated temperature oxidation behavior for conversion into Sb₂O₄ and Bi₂O₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2009), 70(7), 1121-1131.
7. Chen, Liang; Zhu, Wenchao; Han, Qiaofeng; Yang, Xujie; Lu, Lude; Wang Xin. Preparation of rod like Sb₂S₃ dendrites processed in conventional hydrothermal. *Materials Letters* (2009), 63(15), 1258-1261.
8. Han, Qiaofeng; Chen, Liang; Zhu, Wenchao, Wang, Meijuan; Wang, Xin; Yang, Xujie; Lu, Lude. Synthesis of Sb₂S₃ peanut shaped superstructures. *Materials Letters* (2009), 63(12), 1030-1032.

9. Castro, Jorge Rodríguez; Molloy, Kieran C.; Liu, Yu; Lai, Chian Sing; Dong, Zhili, White, Timothy J; Tieknik, Edward R.T. Formation of antimony sulfide powders and thin films from single source antimony precursors. *Journal of Materials Chemistry* (2008), 18(44), 5399-5405.
10. Devito, S.C.; Garrett, R.L. *Designing Safer Chemicals: Green Chemistry for Pollution Prevention*; American Chemical Society: Washington, DC, 1996.
11. Anderson, D.; Anthony, J.L.; Chanda, A.; Denison, G.; Drolet, M.; Fort, D.; Joselevich, M.; Whitfield, J.R. *Green Chem.* **2004**, 6, G5.
12. Anastas, P.T.; Warne, J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1998.
13. Scavnicar S.; The Crystal Structure of Stibnite, A redetermination of Atomic Positions, *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd, 114, 85-97 (1960).
14. Guozhong Cao, *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press (2004).
15. Lee, Kyong G.; W, Rinbok; Imran, Mohammad; Park, Tae Jung; Lee, Jaebeom; Lee, Sang Yun; Kim, Do Hyan. Functionalization effects of single-walled carbon nanotubes as templates for the synthesis of silica nanorods and study of growing mechanisms of silica, *Nano*, web June 2010.
16. Mourachkine, A; Yazyev, O.V.; Ducati, C.; Ansermet, J-Ph. Template nanowires spintronics applications: nanomagnet microwave resonators functioning in zero applied magnetic field. *Condensed Matter*, 1-21, (2008).
17. Jeon, Seung-Min; Lee, Sung-Hwa; Kim, Jin-Hyung; Sohn, Byeong-Hyeok. Nanotubes of block copolymer micelles fabricated from anodized aluminium oxide templates, 235th ACS National Meeting, New Orleans, LA, U.S.A. (2008).
18. Jiang, Fengyi; Fang, Wenqing; Zheng, Changda; Mo, Chunlan; Wang, Li. Method for manufacturing gallium nitride-based semiconductor material on silicon substrate by forming aluminium nitride-template and gallium nitride-based semiconductor material in two special mcvd reaction chambers. Patent 20100602

(2010).

19. Cui, Haojie; Feng, Xionghan; Tan, Wenfeng; Zhao, Wei; Wang, Ming Kuang; Tsao, Tou Ming; Liu, Fang; Synthesis of a nanofibrous manganese oxide octahedral molecular sieve with $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ Complex Ions as a template on a reflux method. *Crystal Growth & Design*, Web June 2010.

20. Zhu, G. Q.; Liu, P.; Miao, H.Y.; Zhu, J. P.; Bian, X.B.; Liu, Y.; Wang, X.B. Large scale synthesis of ultralong Sb_2S_3 sub-microwires via a hydrothermal process. *Materials Research Bulletin* (2008), 43(10), 2636-2642.

21. Ota, Jyotirajan; Roy, Poulomi; Srivastava, Sunnel Kumar, Nayak, Bijan Bihari, Saxena, Arvind Kumar. Morphology Evolution of Sb_2S_3 under hydrothermal conditions: Flowerlike structure of nanorods. *Crystal Growth & Design* (2008), 8(6), 2109-2023.

22. Han, Qiaofeng; Lu, Juan; Yang, Xujie; Lu, Lude; Wang, Xin. A template free route to Sb_2S_3 Crystals with Hollow Olivary Architectures. *Crystal Growth & Design* (2008), 8(2), 395-398.

23. Chen, Guang-Yi; Bin, Dneg; Cai, Guo-Bin; Zhang, Tie-Kai; Dong, Wen-Fei; Zhang, Wang-Xi; Xu, An-Wu. The Fractal Splitting Growth of Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 Hierarchical Nanosructures. *J. of Phys. Chem. C* (2008), 112(3), 672-679.

24. Bao, Haifeng; Cui, Xiaoqiang; Li, Chang Ming; Song, Qunliang; Lu, Zhisong; Guo, Jun. Synthesis and Electrical Transport Properties of Single-Crystal Antimony Sulfide Nanowires. *Journal of Physical Chemistry C* (2007), 111(45), 17131-17135.

25. Lou, Wenjing; Chen, Miao; Wang, Xiaobo; Liu, Weimin. Novel Single Source Precursors Approach to Prepare Highly Uniform Bi_2S_3 and Sb_2S_3 Nanorods via a Solvothermal via a Hydrothermal Treatment. *Chemistry of Materials* (2007), 19(4), 872-878.

26. Lu, Qifei; Zeng, Haibo; Wang, Zhengyang; Cao, Xueli; zhang, Lide. Design of Sb_2S_3 nanorod-bundles. Imperfect oriented attachment. *Nanotechnology* (2006), 17(9), 2098-2104.

27. Powell, Anthony V.; Lees, Rachel J.E.; Chippindale, Ann M. Macrocyclic Amines as Structure-Directing Agents for the Synthesis of Three-Dimensional Antimony Sulfide Frameworks. *Inorganic Chemistry* (2006), 45(10), 4621-4627.
28. Wang, Debao; Song, Caixia, Fu, Xun; Li, Xin. Growth of One Dimensional Sb_2S_3 crystals with straw-tied-like architectures. *Journal of Crystal Growth* (2005), 281 (2-4), 611-615.
29. Chen, Xiangying; Zhang, Xingfa; Shi, Chengwu; Li, Xueliang; Qian, Yitai. A simple biomolecule-assisted hydrothermal approach to antimony sulfide nanowires. *Solid State Communucations* (2005), 134(9), 613-615.
30. Wang, Junwei; Li, Yadong. Hydrothermal synthesis of M_2S_3 ($M=Sb, Bi$) bulk single crystals and nanorods. *Materials Chemistry and Physics* (2004), 87(2-3), 420-423.
31. Xie, Gang, Qiano, Zheng-Ping; Zeng, Ming-Hua; Chen, Xiao-Ming; Gao, Sheng-Li, A single Source Approach to Bi_2S_3 and Sb_2S_3 Nanorods via a Hydrothermal Treatment. *Crystal Growth & Design* (2004), 4(3), 513-516.
32. Li, Cun, Yang, Xiaogang; Liu, Yuanfang; Zhao, Zhangying, Qian, Yitai. Growth of crystalline Sb_2S_3 nanorods by hydrothermal method. *Journal of Crystal Growth* (2003), 255 (3-4), 342-347.
33. Yang, Jian, Jing-hui, Yu, Shu-Hong; Yang, Li; Zhang, Yu-Hen; Qian, Yi-Tai. Pressure Controlled Fabrication of Stibnite Nanorods by the Solvothermal Decomposition of a Simple Single Source Precursor. *Chemistry of Materials* (2000), 12(10), 2924-2929.
34. Zhang, Ling; Chen, Lei; Wan, Hongqi; Zhoul, Huidi; Chen, Jianmin. Preparation of shuttle-like Sb_2S_3 nanorod bundles via a solvothermal approach under alkaline condition. *Crystal Research and Technology* (2010), 45(2), 178-182.
35. Xu, Yongbin; Ren, Zhongming; Cao, Guanghui, Ren, Weili; Deng, Kan; Zhong, Yunbo. A template-free route for controlled synthesis of dumbbell-like Sb_2S_3 microcrystals. *Crystal Research and Technology* (2009), 44(8), 851-856.

36. Geng, Z.R.; Wang, M.X; Yue, G.H.; Yan, P.X. Growth of single-crystal Sb_2S_3 nanowires via solvothermal route. *Journal of Crystal Growth* (2008), 18(44), 5399-5405.
37. Lou, Wenjing; Chen, Miao; Wang, Xiaobo; Liu, Weimin. Novel Single-Source Precursors Approach to Prepare Highly Uniform Bi_2S_3 and Sb_2S_3 Nanorods via a Solvothermal Treatment. *Chemistry of Materials* (2007), 19(4), 872-878.
38. Ji, Tianhao; Liu, Guanrao, Qi, Xingyi; Yang, Qinglin; Deng, Yuan; Guo, Lin. Scalable Synthesis of A_2S_3 (A=Sb, Bi) submicro/nanowires using their powders via solvothermal proceeding. *Chinese Science Bulletin* (2006), 51(6), 655-660.
39. Cao, Xuebo; Gu, Li; Wang, Wancheng; Gao, Weijian; Zhuge, Lanjian; Li, Yahong. A solvothermal crystallization route to the preparation of microsized hollow cones of quasi-2D antimony sulfide. *Journal of Crystal Growth* (2006), 286(1), 96-101.
40. Puls, A.; Schaefer, M.; Naether, C.; Bensch, W.; Powell, A.V.; Boissiere, S.; Chippindale, A.M. Solvothermal syntheses, crystal structures and properties of five new thioantimonates (III) containing the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]_2$ anion. *Journal of Solid State Chemistry* (2005), 178(4), 1171-1181.
41. Hu, Hanmei; Liu, Zhaoping; Yang, Baojun, Mo, Maosong, Li, Qiaowei; Yu, Weichao; Qian, Yitai. Solvothermal growth of Sb_2S_3 microcrystallites with novel morphologies. *Journal of Crystal Growth* (2004), 262(1-4), 375-382.
42. Hu, Hanmei; Mo, Maosong, Yang, Baojung; Zhang, Xuanjun; Li, Qiaowei; Yu, Weichao, Qian, Yitai. Solvothermal synthesis of Sb_2S_3 nanowires on large scale. *Journal of Crystal Growth* (2003), 258(1-2), 106-112.
43. Mo., Maosong, Zhu, Zhaoyang; Yang, Xiaogang; Liu; Xinyuan; Zhang, Shuyuan; Gao, Jin; Qian, Yi-tai. Growth of single-crystal Sb_2S_3 nanorods, dendrites and straw-tied-like architectures via a precursor-solvothermal-pyrolysis route. *Journal of Crystal Growth* (2003), 256(3-4), 377-382.
44. Jing-hui, Yu, Shu-Hong, Qian, Pressure Controlled Fabrication of Stibnite

Nanorods by the Solvothermal Decomposition of a Simple Single Source Precursor. *Chemistry of Materials* (2000), 12(10), 2924-2929.

45. Khokar, A.Z., De La Rue, R.M.; Treble.; McComb, D.W.; Johnson, N.P. Stibnite Inverse Opal. *Micro & Nano Letters* (2008), 31(1), 1-6.

46. Rajpure, K.Y.; Lokhande, C.D.; Bhosale, C.H. A comparative study of concentration effect of complexing agent on the properties of spray-deposited Sb_2S_3 thin films and precipitated powders. *Materials Chemistry and Physics* (1997), 51(3), 252-257.

47. Yang, Huaming; Su, Xiaohui; Tang, Aidong. Microwave synthesis of nanocrystalline Sb_2S_3 and its electrochemical properties. *Materials Research Bulletin* (2007), 42(7), 1357-1363.

48. Jiang, Ya; Zhu, Ying-Jie. Microwave Assisted Synthesis of Sulfide M_2S_3 ($M=Sb, Bi$) Nanorods Using an Ionic Liquid. *Journal of Physical Chemistry B* (2005), 109(10), 4361-4364.

49. Wang, Hui; Zhu, Jun-Jie; Yuan, Li-Min; Chen, Hong-Yuan. Novel Microwave-Assisted Solution- Phase Approach to Radial Arrays Composed of Prismatic Antimony Trisulfide Whiskers. *Langmuir* (2003), 19(26), 10993-10996.

50. Chen, Di; Tang, Kaibin; Shen, Guozhen]; Sheng, Jie; Fang, Zhen; Liu, Xianming; Zheng, Huagui; Qian, Yitai. Microwave-assisted synthesis of metal sulfides in ethylene glycol. *Materials Chemistry and Physics* (2003), 82(1), 206-209.

51. Hui, Lu, Yi-Nong; Zhu, Jun-Jie; Chen, Hong-Yuan. Sonochemical Fabrication and Characterization of stibnite Nanorods. *Inorganic Chemistry* (2003), 42(20), 6404-6411.

52. Zhang, J.H.; Chen, Z.; Wang, Z.L., Ming, N.B. Sonochemical method for the synthesis of antimony sulfide microcrystallites with controllable morphology. *Journal of Materials Research* (2003), 18(8), 1804-1808.

53. Thompson L. H. and Doraiswami L. K., Sonochemistry: Science and Engineering, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1215-1249, (1999).

54. Brennen, Christopher E., Cavitation and Bubble Dynamics, Oxford University Press, (1995).
55. Kazmerski, L.L., Photovoltaics: A review of Cell and Module Technologies, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 1, 71-170, (1997).
56. Shah, A., Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells, Science. 285, 692-8, (1999).
57. Ravi Mosurkal, Molecules for Converting Sunlight Into Electricity: Dye Sensitized Nanocrystalline TiO₂ based Photovoltaics. Resonance, 76-86, (2001).
58. McEvoy, A.J., Grätzel, M., Sensitization in Photochemistry and Photovoltaics. Solar Energy Materials & Solar Cells, 32 [3]: 221-227, (1994).
59. O'Regan B., Grätzel M., A low Cost High Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. Nature, 353, 737-740, (1991).
60. Smestad, G.P. & Grätzel M, Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Nature Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, J.chem. Ed.,m 75 [6]: 752-756 (1998).
61. Azizov, A.H. , Preparation Methods, Physicochemical and Solvent Properties of Low Temperature Ionic liquids, Environmental Chemistry, Chem. Rev., 1-50, (2002).
62. Matthews, D., Calculation of the Photocurrent-Potential Characteristic for Regenerative Sensitized Semiconductor Electrodes, Solar Energy Materials & Solar Cells, 44, 119-155, (1996).
63. United States Environmental Protection Agency, "The 12 Principles of Green Chemistry", (2006).
64. Chen, Huiqin; Zhang, Xiaoyan; Gao, Jingxian; Zheng, Mingbo; Yang, Zhenjiang; Cao, Jieming, Ionothermal synthesis and characterization of In₂S₃ nanomaterials with different frameworks and morphologies, Jingxi Huagong (2009), 26(5), 446-449

65. Baba, Kazuhiko; Kaneko, Toshiro; Hatakeyama, Rikizo; Motomiya, Kenichi;Tohji, Kazuyuki, Synthesis of monodispersed nanoparticles functionalized carbon nanotubes in plasma- ionic liquid interfacial fields, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* (2010), 46(2), 255-257.
66. Harada, Masafumi; Kimura, Yoshifumi; Saijo, Kenji; Ogawa, Tetsuya; Isoda, Seiji, Photochemical synthesis of silver particles in Tween 20/water/ ionic liquid microemulsions; *Journal of Colloid and Interface Science* (2009), 339(2), 373-381.
67. Liu, Xiaodi; Ma, Jianmin; Peng, Peng; Zheng, Wenjun, One-Pot Hydrothermal Synthesis of ZnSe Hollow Nanospheres from an Ionic Liquid Precursor; *Langmuir ACS American Chemical Society*, CODEN: LANGD5 ISSN: 0743-7463.
68. Kim, TaeYoung; Lee, HyunWook; Kim, JongEun; Suh, Kwang S., Synthesis of phase transferable graphene sheets using ionic liquid polymers; *Nano* (2010), 4(3), 1612-1618.
69. Bouvy, Claire; Baker, Gary A.; Yin, Hongfeng; Dai, Sheng. of Gold Nanosheets and Nanopolyhedra in Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids : Investigation of the Cation Effect on the Resulting Morphologies; *Crystal Growth & Design* (2010), 10(3), 1319-1322.
70. Behboudnia M.; Habibi-Yangjeh A.; Jafari-Tarzanag Y.;Khodayari A. Facile and Room Temperature Preparation and Characterization of PbS Nanoparticles in Aqueous [EMIM][EtSO₄] Ionic Liquid Using Ultrasonic Irradiation. *Bulletin of Korean Chemistry Society* (2008), 29(1) 53-56.
71. Behboudnia M.; Habibi-Yangjeh A.; Jafari-Tarzanag Y.; Khodayari A. Preparation and characterization of monodisperse nanocrystalline ZnS in water-rich [EMIM]EtSO₄ ionic liquid using ultrasonic irradiation. *Journall of Crystal Growth* 310 (2008) 4544-4548.

72. Behboudnia M.; Habibi-Yangjeh A., Jafari-Tarzanag Y.; Khodayari A. Template free preparation of CuS nanoparticles in aqueous solutions of [EMIM][EtSO₄] as a low cost ionic liquid using ultrasonic irradiation. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11(2), (2009), 134-139.
73. Tarek Alammari, Anja-Verena Mudring. Facile ultrasound-assisted synthesis of ZnO nanorods in an ionic liquid. *Materials Letters*, 63 (2009) 732-735.
74. Ho Seok Park, Bong Gill Choi, Seong Ho Yang, Weon Ho Shin, Jeung Ku Kang, Doohwan Jung, Won Hi Hong. Ionic-Liquid-Assisted Sonochemical Synthesis of Carbon-Nanotube-Based Nanohybrids: Control in the Structures and Interfacial Characteristics. *Small*, X, No. x, (2009), 1-7.
75. Goharshadi, Elaheh K., Yulong Ding, Nayamandeh Jorabchi Majid, Nancarrow Paul. Ultrasound-assisted green synthesis of nanocrystalline ZnO in the ionic liquid [hmim][[NTf₂]]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 120-123.
76. Leighton, T.G. *The Acoustic Bubble*; Academic Press: London 1994, 531-555.
77. Cullity B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison –Wesley Publishing Company. (1978).
78. Massa W. *Crystal Structure Determination*. Berlin: Springer, (2004).
79. Goldstein, G.I.; Newbury, D.E.; Echlin, P; Joy, D.C.; Fiori, C.; Lifshin, E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Plenum Press (1981).
80. J.T. Grant and D. Briggs, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications, (2003).
81. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Brooks/Cole, (2007).
82. Yang, Li; Kruse, Björn, Revised Kubelka-Munk theory. I. theory and application., *J.Opt. Soc.. Am. A* 21(10) (2004) 1933-1941.

83. Smestad, G.P. and Grätzel M., Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A nature Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, *J. Chem. Ed.*, 75(6): 752-756, (1998).
84. Bendixson, Ivar (1901), "Sur les courbes définies par des équations différentielles", *Acta Mathematica* (Springer Netherlands) **24** (1): 1–88
85. Poincaré, H. (1892), "Sur les courbes définies par une équation différentielle", *Oeuvres*, **1**, Paris
86. Benavides-Garcia, Monrow; Molecular Models and IR spectra of asymmetric tetraalkyl phosphonium iodide ionic liquids, *Chemical Physics Letters*, 479(4-6), 238-243 (2009).
87. Guozhong Cao, *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press (2004).
88. L. Wang; L. Chang; B. Zhao; Z. Yuan; G. Shao; W. Zheng. Systematic Investigation on morphologies, forming mechanism, photocatalytic and photoluminescent properties of ZnO nanostructures constructed in ionic liquids, *Inorganic Chemistry*, 47(5): 1443-1452 (2008).
89. Chen, Guang-Yi; Bin, Dneg; Cai, Guo-Bin; Zhang, Tie-Kai; Dong, Wen-Fei; Zhang, Wang-Xi; Xu, An-Wu. The Fractal Splitting Growth of Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 Hierarchical Nanostructures. *J. of Phys. Chem. C* (2008), 112(3), 672-679.
90. Chen, Liu, Wu; Stabilized and size-tunable gold nanoparticles formed in a quaternary ammonium-based room-temperature ionic liquid under γ -irradiation, *Nanotechnology* 16 (2005) 2360-2364.

