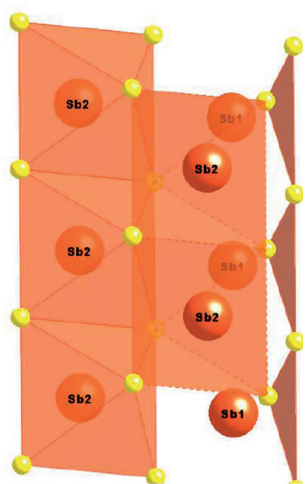


Preparación de nanobarras de Sb_2S_3 por irradiación de ultrasonido asistida con [BMIM][BF₄]

Pablo Salinas-Estevané, Eduardo M. Sánchez Cervantes

Laboratorio de Materiales para el Almacenamiento y Conversión de Energía,
Facultad de Ciencias Químicas, UANL

eduardo.sanchezcv@uanl.edu.mx



RESUMEN

Nanobarras de Sb_2S_3 fueron sintetizadas por el método sonoquímico asistido por líquido iónico (MSALI). Los reactivos fueron Sb_2Cl_3 , tioacetamida, etanol absoluto y el líquido iónico (LI) fue el tetrafluoroborato de 1-butil-3 metilimidazolio [BMIM][BF₄]. Los materiales sintetizados fueron tratados térmicamente a 200°C en vacío. La irradiación de ultrasonido fue clave en el grado de cristalización obtenido del Sb_2S_3 , y la adición de líquido iónico fue fundamental para la formación de nanoestructuras de Sb_2S_3 en forma unidimensional (1-D). La energía de banda prohibida fue similar a la reportada para Sb_2S_3 en bulto.

PALABRAS CLAVE

Solventes iónicos, Nanopartículas, Semiconductores.

ABSTRACT

Sb_2S_3 nanorods were synthesized by the ionic liquid assisted sonochemical method (ILASM). The reagents were Sb_2Cl_3 , thioacetamide, absolute ethanol and the ionic liquid (IL) was 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM][BF₄]). The synthesized materials were treated at 200°C under vacuum conditions. Ultrasound irradiation played a key role on the crystallization degree of Sb_2S_3 , and the addition of IL was fundamental for the formation of 1-D Sb_2S_3 nanostructures. Band gap measurements were similar to previously reported for bulk Sb_2S_3 .

KEYWORDS

Ionic Solvents, Nanoparticles, Semiconductors.

INTRODUCCIÓN

El propósito de este trabajo es reportar por primera vez la preparación de nanoestructuras Sb_2S_3 por medio de irradiación de ultrasonido de baja potencia con la asistencia del LI [BMIM][BF₄] y un subsecuente tratamiento térmico a

vacío. Los materiales semiconductores han atraído recientemente la atención debido a sus propiedades novedales y potenciales aplicaciones en la manufactura de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. El trisulfuro de antimonio (estibnita) es considerado un material prospecto para aplicaciones en el aprovechamiento de la energía solar,¹ termoeléctricas² y optoelectrónicas en la región IR.³ Existe un gran interés para la preparación de nanoestructuras de Sb_2S_3 con diferentes morfologías como nanobarras,⁴ nanoalambres,⁵ nanotubos⁶ y nanolistones⁷ entre otras morfologías⁸ utilizando para ello una amplia variedad de procedimientos químicos tales como los solvotermales,⁹ hidrotermales¹⁰ y sonoquímicos¹¹ o por medio de transporte de vapor.¹² Se reporta también la preparación de nanobarras de Sb_2S_3 utilizando irradiación de ultrasonido de alta intensidad (IUAI),¹¹ nanowhiskers¹³ y microcristales¹⁴ utilizando para ello solventes 100% volátiles.

Recientemente, la síntesis de materiales inorgánicos nanoestructurados a temperatura ambiente llama la atención debido a la concientización cada vez mayor de tener procesos de síntesis que sean amigables al ambiente (química verde) como una alternativa económica a las rutas tradicionales donde la utilización de solventes orgánicos y volátiles es común. El uso del método sonoquímico asistido por líquido iónico (MSALI) para preparar nanomateriales constituye una técnica relativamente nueva y se ha utilizado para preparar nanopartículas de ZnS bajo irradiación de ultrasonido a temperatura ambiente.¹⁵

EXPERIMENTAL

El cloruro de antimonio ($SbCl_3$), el tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF_4] y la tioacetamida se compraron en Fluka, el etanol absoluto y la acetona de CTR Scientific. Para la síntesis de trisulfuro de antimonio (Sb_2S_3) se utilizaron 0.40g de $SbCl_3$ y 0.45g de tioacetamida, ambos fueron disueltos en 6mL de etanol absoluto y 4mL de [BMIM][BF_4] en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 100mL, el cual fue inmerso en un baño de ultrasonido Branson 1510 (70W, 42 kHz).

Durante el tiempo de reacción se alcanzó una temperatura de 60°C. Se filtraron los polvos resultantes y se lavaron con etanol absoluto, agua

destilada y acetona para su posterior enfriamiento a temperatura ambiente. Después, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico bajo condiciones controladas de vacío en un horno (Shel Lab, 1410) con una presión de 6.8kPa durante una hora a una temperatura de 200°C. Por motivos de comparación, también se prepararon muestras sin la utilización de LI y/o ultrasonido.

En la tabla I se resumen las condiciones experimentales para todas las muestras preparadas en este trabajo. Se realizaron análisis de difracción de rayos X en polvos (DRX) utilizando un difractómetro de escritorio Rigaku Miniflex ($CuK\alpha$, Ni, 1.540562 nm, 30kV, 15 mA, tamaño de paso 0.02° y tiempo de paso de 2s). La morfología de los productos sintetizados fue analizada utilizando un SEM Jeol JSM-6490LV. Las propiedades ópticas fueron analizadas utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 12 en el modo de reflectancia difusa.

Tabla I. Condiciones experimentales de síntesis de Sb_2S_3

Muestra	a	b	c	d
Irradiación de Ultrasonido	No	No	Si	Si
Volumen de Etanol Absoluto (mL)	10	6	10	6
Volumen del LI (mL) [BMIM][BF_4]	0	4	0	4
Morfología	Esférica, Irregular	Nanobarras	Irregular	Nanobarras
Energía de Banda Prohibida (eV)	1.72	1.73	1.74	1.72

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de Rayos X (DRX) en polvos

En la figura 1 se dispone el análisis de difracción de rayos X en polvos (DRX) del material sintetizado bajo diferentes condiciones experimentales. En la parte inferior se colocó el patrón JCPDS 06-0474 como referencia. La figura 1a) muestra las principales señales de difracción de la estibnita y se llega hasta aproximadamente 2000 cuentas en la señal más alta. La figura 1b) muestra un grado de cristalización similar que la 1a) y casi el mismo número de cuentas máxima. En la figura 1c) se muestra un material que puede ser considerado como altamente cristalino dado

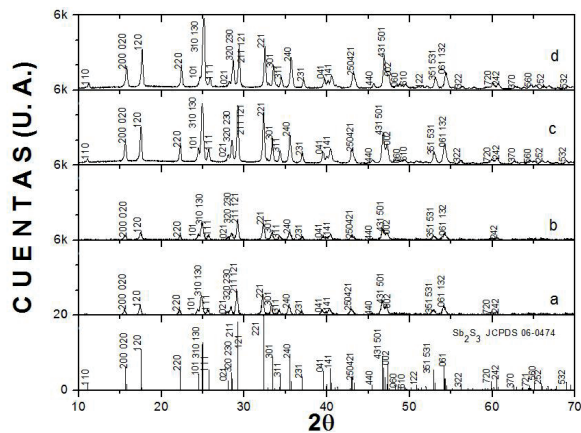


Fig. 1. DRX de Sb_2S_3 obtenido en diferentes condiciones experimentales

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. En la figura 1d) 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 en la figura

1c). Es importante mencionar que todos los principales planos de difracción (hkl) tienen una intensidad relativamente alta (particularmente los planos 130, 121 y 221), esto sugiere que el crecimiento cristalino se da preferentemente en la dirección (001), lo cual concuerda con el crecimiento unidimensional (1D) de estas nanoestructuras.¹⁶ 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.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se llevó a cabo un exhaustivo análisis de microscopía electrónica de barrido para elucidar la morfología del Sb_2S_3 obtenido bajo las diferentes condiciones experimentales. En la figura 2a) se

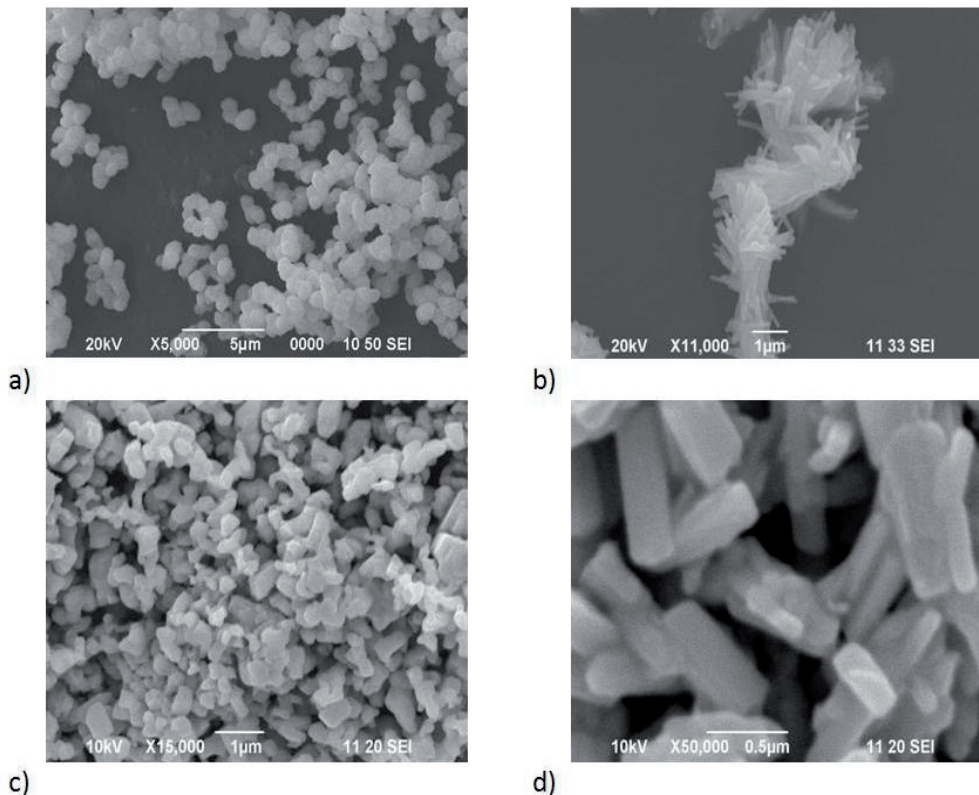


Fig. 2. Imágenes SEM de Sb_2S_3 con diferentes condiciones experimentales.

muestra un comportamiento de aglomeración de formas, en su mayoría de microsferas. La figura 2b) muestra grandes aglomerados de nanobarras que tienen aproximadamente un diámetro en el orden de 70 a 80nm y varios micrómetros de largo. En la figura 2c) se tiene una tendencia de formar estructuras poligonales o irregulares que tienden a agruparse en aglomerados. Finalmente en la figura 2d) 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.

Las partículas ya formadas de Sb_2S_3 son cubiertas por el LI debido a fenómenos electrostáticos entre los cationes del LI y los núcleos de Sb_2S_3 , este proceso resulta en un mecanismo de crecimiento de abajo hacia arriba conocido como crecimiento espontáneo. En este mecanismo se llevan a cabo fenómenos de evaporación-condensación. La formación de nanoestructuras anisotrópicas tales como nanobarras es posible dada la presencia de fallas de apilamiento que provienen del proceso de cristalización de Sb_2S_3 las cuales son favorables para esta morfología en particular. Resulta claro que la reducción de la energía libre de Gibbs se llevó a cabo mediante la liberación de esfuerzos,¹⁷ sin embargo, los defectos superficiales aunado al efecto de la adición del líquido iónico [BMIM][BF_4] en conjunto con la presencia de fallas de apilamiento y la formación de un grado de *cleavage* jugaron un papel clave en la transformación a morfologías unidimensionales. Es bien sabido que el tamaño de los productos sintetizados depende del ritmo de nucleación y crecimiento de los mismos.¹⁷ Aunque los líquidos iónicos poseen una alta polarizabilidad, tienen una baja tensión superficial comparada con solventes polares fuertes tales como el H_2O . Una más baja tensión superficial resulta en ritmos de nucleación rápidos, en consecuencia generan partículas pequeñas. Además, la presencia de una cantidad de líquido iónico¹⁸ puede controlar el tamaño de las nanopartículas sintetizadas y mejorar la dispersión en el sistema de reacción como lo hace un surfactante. Los líquidos iónicos pueden formar sistemas de puentes de hidrógeno extendidos en el estado líquido y son altamente estructurados.¹⁹ De esta forma, el mecanismo de apilamiento de los puentes de hidrógeno π - π es de gran ayuda para

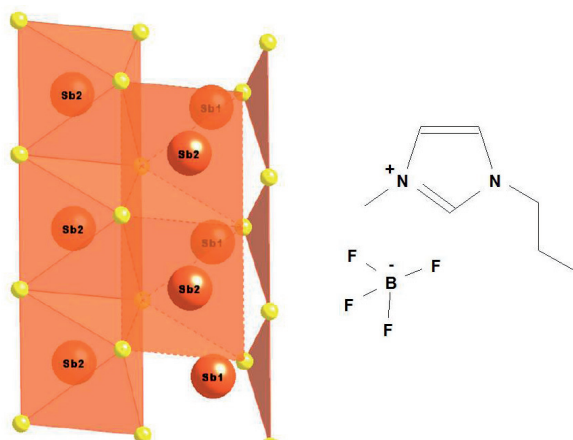


Fig. 3. Modelo de poliedros del Sb_2S_3 y estructura de [BMIM][BF_4]. Sb1 indica una coordinación tri-planar y Sb_2 pentaédrica.

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), el cual actúa como un enlace para interconectar S^{2-} de un núcleo recién formado de un metal y $[\text{BMIM}]^+$, el cual ayuda a alinear el crecimiento de las nanopartículas, ya que imidazolio se auto-ensambla en estructuras ordenadas estabilizadas por interacciones adicionales π - π . El resultado final es la auto-organización de nanopartículas en nanoestructuras no esféricas, de tal manera que la ruta de líquido iónico favorece el crecimiento de nanoestructuras unidimensionales. En la figura 3 se muestra el modelo de poliedros de la estibnita, así como la estructura de [BMIM][BF_4].

En la figura 4 se indica la variación de las morfologías observadas en MEB de las nanoestructuras sintetizadas de Sb_2S_3 sin líquido iónico y con líquido iónico. Este pudiera generalizarse al utilizar otro líquido iónico dado la tendencia en la forma como se manifiesta la cristalización de las nanoestructuras. Como se puede observar en la figura 4, la irradiación de ultrasonido con el tratamiento térmico a 200°C , logra morfologías de tipo esférico o irregular en el material. La energía proporcionada por el tratamiento térmico es probablemente utilizada en parte para la formación de aglomerados de diferente tamaño¹⁷ Por otro lado, observamos que mediante la adición

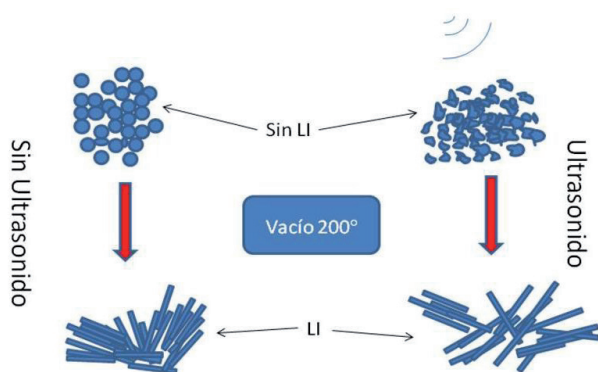


Fig. 4. Morfologías de Sb_2S_3 obtenidas con y sin líquido iónico.

de líquido iónico hay una tendencia a obtener morfologías tipo barra.

Análisis Kubelka-Munk

Para determinar la energía de banda prohibida del Sb_2S_3 , se construyó la curva T_{auc} a partir del análisis de espectroscopía UV-Vis en el modo de reflectancia difusa, utilizando la teoría Kubelka-Munk. La teoría Kubelka-Munk²⁰ relaciona la reflectancia difusa obtenida de una muestra con los coeficientes de dispersión y absorción. La energía de absorción de un material se determina por el máximo alcanzado en la aparición del plasmón de resonancia a partir del cual se traza una tangente hasta la intersección con el eje de la energía. En la figura 5a) se tiene la aparición del plasmón de resonancia en aproximadamente 1.72eV, y corresponde a la medida obtenida para Sb_2S_3 en tamaño de bulto, como puede ser corroborado por el análisis correspondiente de DRX. La figura 5b) muestra una energía de banda prohibida similar a la de la figura 5a), teniendo un valor de 1.73eV, lo cual corrobora los resultados de DRX. La figura 5c) corresponde a una energía de banda prohibida de 1.74eV como era de esperarse dado el grado muy alto de cristalización observado en los análisis de DRX (figura 1a). La figura 4d) muestra un valor de energía de banda prohibida de 1.72eV dadas las condiciones cristalinas muy similares que las logradas en la figura 1c). 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.

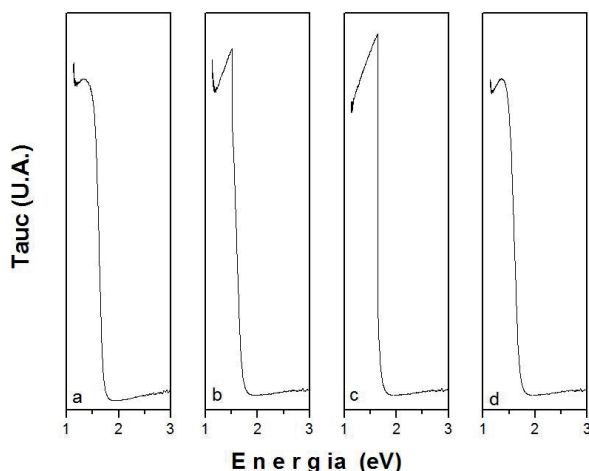


Fig. 5. Energía de banda prohibida de Sb_2S_3 .

CONCLUSIONES

La adición del LI [BMIM][BF₄] 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. La determinación de la energía de banda prohibida para los materiales sintetizados mostraron valores entre 1.72 a 1.74eV como era de esperarse dado el grado de cristalinidad obtenido.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a los proyectos NSF-CONACyT #35998U y CONACyT #60170. Además se reconoce el apoyo de Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México, bajo el programa PAICyT. También, ambos autores reconocen los apoyos académicos provistos por CONACyT.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films*, 517(7): 2503-2507 (2009).
2. H. Bao, X. Cui, C.M. Li, Q. Song, Z. Lu, J. Guo. Synthesis and Electrical Transport Properties of Single-Crystal Antimony Sulfide Nanowires. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(45):17131-17135 (2007).

3. M. Calixto-Rodríguez, H. Martínez, Y. Peña, O. Flores, H.E. Esparza-Ponce, A. Sánchez-Júarez, J. Campos-Alvarez, P. Reyes. A comparative study of the physical properties of Sb_2S_3 thin films treated with N_2 AC plasma and thermal annealing in N_2 . *Applied Surface Science*, 256(8):2428-2433 (2010).
4. Q.F. Han, L. Chen, M.J. Wang, X.J. Yang, L.D. Lu, X. Wang. Low-temperature synthesis of uniform Sb_2S_3 nanorods and its visible-light-driven photocatalytic activities. *Materials Science & Engineering, B: Advanced Functional Solid-State Materials*, 166(1):118-121 (2010).
5. Z.R. Geng, M. Wang, G.H. Yue, P.X. Yan. Growth of single-crystal Sb_2S_3 nanowires via solvothermal route. *Journal of Crystal Growth*, 310(2):341-344 (2008).
6. K.H. Park, J. Choi, H.J. Kim, J.B. Lee, S.U. Son. Synthesis of Antimony Sulfide Nanotubes with Ultrathin Walls via Gradual Aspect Ratio Control of Nanoribbons. *Chemistry of Materials*, 19(16): 3861-3863 (2007).
7. Y. Yu, R.H. Wang, Q. Chen, L.M. Peng. High-Quality Ultralong Sb_2S_3 Nanoribbons on Large Scale. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(49):23312-23315 (2005).
8. Q. Han, L. Chen, W. Zhu, M. Wang, X. Wang, X. Yang, L. Lu, Lude. Synthesis of Sb_2S_3 peanut-shaped superstructures. *Materials Letters*, 63(12):1030-1032 (2009).
9. L. Zhang, L. Chen, H. Wan, H. Zhoul, J. Chen. Preparation of shuttle-like Sb_2S_3 nanorod-bundles via a solvothermal approach under alkaline condition. *Crystal Research and Technology*, 45(2):178-182 (2010).
10. L. Chen, W. Zhu, Q. Han, X. Yang, L. Lu, X. Wang. Preparation of rod-like Sb_2S_3 dendrites processed in conventional hydrothermal. *Materials Letters*, 63(15):1258-1261 (2009).
11. H. Wang, Y.N. Lu, J.J. Zhu, H.Y. Chen. Sonochemical Fabrication and Characterization of Stibnite Nanorods. *Inorganic Chemistry*, 42(20):6404-6411(2003).
12. J. Yang, Y.C. Liu, H.M. Lin, C.C. Chen. A chain-structure nanotube: Growth and characterization of single-crystal Sb_2S_3 nanotubes via a chemical vapor transport reaction. *Advanced Materials*, 16(8):713- (2004).
13. H. Wang, J.J. Zhu, H.Y. Chen. Sonochemical synthesis of antimony trisulfide nanowhiskers. *Chemistry Letters*, (12): 1242-1243 (2002).
14. J.H. Zhang, Z. Chen, Z.L. Wang, N.B. Ming. Sonochemical method for the synthesis of antimony sulfide microcrystallites with controllable morphology. *Journal of Materials Research*, 18(8):1804-1808 (2003).
15. Y. Wu, X. Hao, J. Yang, F. Tian, M. Jiang. Ultrasound-assisted synthesis of nanocrystalline ZnS in the ionic liquid [BMIM].Bul.BF4. *Materials Letters*, 60(21-22): 2764-2766 (2006).
16. J. Ota, P. Roy, S.K. Srivastava, B.B. Nayak, A.K. Saxena. Morphology evolution of Sb_2S_3 under hydrothermal conditions: flowerlike structure to nanorods. *Crystal Growth and Design*, 8(6):2019-2023 (2008).
17. Guozhong Cao. *Nanostructures & Nanomaterials, Synthesis, Properties & Applications*. pp. 111-113, Imperial College Press (2004).
18. 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.
19. Powell, Anthony V.; Lees, Rachel J.E.; Chippindale, Ann M. Macrocylic "Amines as Structure-Directing Agents for the Synthesis of Three-Dimensional Antimony Sulfide Frameworks". *Inorganic Chemistry* (2006), 45(10), 4621-4627.
20. A. Escobedo-Morales, E. Sánchez-Mora and U. Pal. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física*. 53(5): 2007. pp. 18-22.