

## EFFECTO DE LA ASISTENCIA DEL LÍQUIDO IÓNICO [BMIM][BF<sub>4</sub>] EN LA CRISTALINIDAD Y LA MORFOLOGÍA DE NANOESTRUCTURAS DE Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> SINTETIZADAS POR ULTRASONIDO

Juan Pablo Salinas Estevane<sup>a\*</sup>, Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes<sup>b\*</sup>

### RESUMEN

Se logró sintetizar nanoestructuras cristalinas unidimensionales de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> por medio de irradiación de ultrasonido asistido por el líquido iónico (LI) tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Los reactivos utilizados fueron SbCl<sub>3</sub>, tioacetamida, etanol absoluto (ETA); el líquido iónico utilizado fue [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Los materiales resultantes fueron sometidos a tratamientos térmicos posteriores en condiciones controladas de vacío a 155 y 200 °C. Los experimentos mostraron que el LI jugó un papel clave en la cristalinidad y morfología de los productos obtenidos. Los productos fueron caracterizados por difracción de rayos X en polvos (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), y espectroscopía de rayos X dispersados (EDS).

**Palabras clave:** nanobarras, líquido iónico, ultrasonido.

### [BMIM][BF<sub>4</sub>] IONIC LIQUID ASSISTANCE EFFECT ON THE CRYSTALLINITY AND MORPHOLOGY OF Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> NANOSTRUCTURES SYNTHESIZED BY ULTRASOUND

### ABSTRACT

Unidimensional crystalline Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanostructures were successfully synthesized by ultrasound irradiation assisted with the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [BMIM][BF<sub>4</sub>]. The starting reagents were SbCl<sub>3</sub>, thioacetamide, absolute ethanol (AET), and the used ionic liquid was [BMIM][BF<sub>4</sub>]. The resultant materials were thermally annealed at 155 and 200 °C under controlled vacuum conditions. The experiments showed that IL assistance played a key role in the crystallinity and morphology of the obtained products. The resultant materials were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Energy Dispersive X-ray analysis (EDX).

**Key words:** nanorods, ionic liquid, ultrasound.

### INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han realizado esfuerzos de magnitud considerable para sintetizar materiales inorgánicos de forma nanoestructurada los cuales tienen aplicaciones numerosas en la electrónica, la medicina y la biología. Los semiconductores han mostrado propiedades

---

<sup>a\*</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. México, jsestevanee@yahoo.com

<sup>b\*</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. México, eduardo.sanchezcv@uanl.edu.mx

nuevas lo que los convierte en candidatos prometedores para la manufactura de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. La estibnita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) es un material prospecto para aplicaciones en energía solar<sup>1</sup>, así como en dispositivos termoeléctricos<sup>2</sup> y optoelectrónicos en la región infrarroja<sup>3</sup>. La estibnita es un material anisotrópico con una estructura de capas y cristaliza en una fase ortorrómbica (grupo especial pbnm), las capas de  $\text{SbS}_3$  y  $\text{SSb}_3$  forman pirámides interconectadas. Estas características explican su tendencia a formar estructuras unidimensionales (1-D). Hay un gran interés en preparar la estibnita con diferentes morfologías, como nanobarras<sup>4</sup>, nanoalambres<sup>5</sup>, nanotubos<sup>6</sup> y nanolistones<sup>7</sup>, entre otras morfologías<sup>8</sup>, utilizando una amplia variedad de procedimientos químicos, tales como los solvotermales<sup>9</sup>, hidrotermales<sup>10</sup> y sonoquímicos<sup>11</sup> o métodos de transporte de vapor<sup>12</sup>.

La utilización de ultrasonido de alta potencia en pequeñas áreas permite obtener estructuras de diferente tamaño y morfologías. El proceso más importante en la irradiación de ultrasonido es la cavitación, la cual se inicia con la nucleación y la formación y disipación de esferas en donde éstas implosionan con presiones y temperaturas muy altas (varias atmósferas y miles de kelvins, respectivamente) localmente y como resultado produce la formación de materiales de diferente forma y tamaño y por lo tanto con diferentes propiedades. Se reporta la preparación de la estibnita por medio de ultrasonido en forma de nanobarras<sup>11</sup>, nanowhiskers<sup>13</sup> y microcristales<sup>14</sup>. Recientemente, la síntesis de materiales inorgánicos nanoestructurados a temperatura ambiente, utilizando líquidos iónicos, ha recibido mucha atención debido al aumento de las consideraciones ambientales (química verde) como una alternativa económica a las rutas tradicionales, en las cuales la utilización de solventes orgánicos y tóxicos es común. Los líquidos iónicos son sales fundidas a temperatura ambiente, tienen una viscosidad relativamente baja, puntos de fusión menores a 100C y están compuestos de un catión y un anión. Los líquidos iónicos tienen una amplia variedad de propiedades útiles<sup>15</sup>, las cuales incluyen baja presión de vapor, gran estabilidad térmica y electroquímica, inflamabilidad, buena miscibilidad en solventes y alta conductividad. Estas características los hacen útiles en aplicaciones tales como catálisis, electroquímica, fotoquímica, entre otras. Los líquidos iónicos más populares<sup>16</sup> tienen cationes tales como imidazolio, piridinio, amonio cuaternario y pirrolidinio.

La técnica de irradiación de ultrasonido asistida con líquido iónico es una técnica relativamente nueva para preparar nanomateriales. Esta técnica ha sido utilizada para sintetizar nanopartículas de ZnS utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>]<sup>17</sup>. Partículas similares fueron preparadas utilizando etil sulfato de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]<sup>18</sup>; este líquido iónico también se ha reportado en la preparación de nanocúmulos de CuS<sup>19</sup>.

En este trabajo reportamos la preparación de nanoestructuras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  mediante irradiación de ultrasonido de baja potencia, bajo la asistencia del líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>] y el subsecuente tratamiento térmico a vacío. Se caracterizó a los materiales por difracción de rayos X en polvos (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos X dispersados (EDS).

### PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó  $\text{SbCl}_3$ , tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] y tioacetamida; éstos fueron comprados en Fluka. El etanol absoluto y la acetona se compraron en CTR Scientific. Para la síntesis de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se utilizaron 0,40g de  $\text{SbCl}_3$  y 0,45g de tioacetamida los cuales se disolvieron en diferentes proporciones en volumen de etanol absoluto y líquido iónico como se indica en la tabla 1.

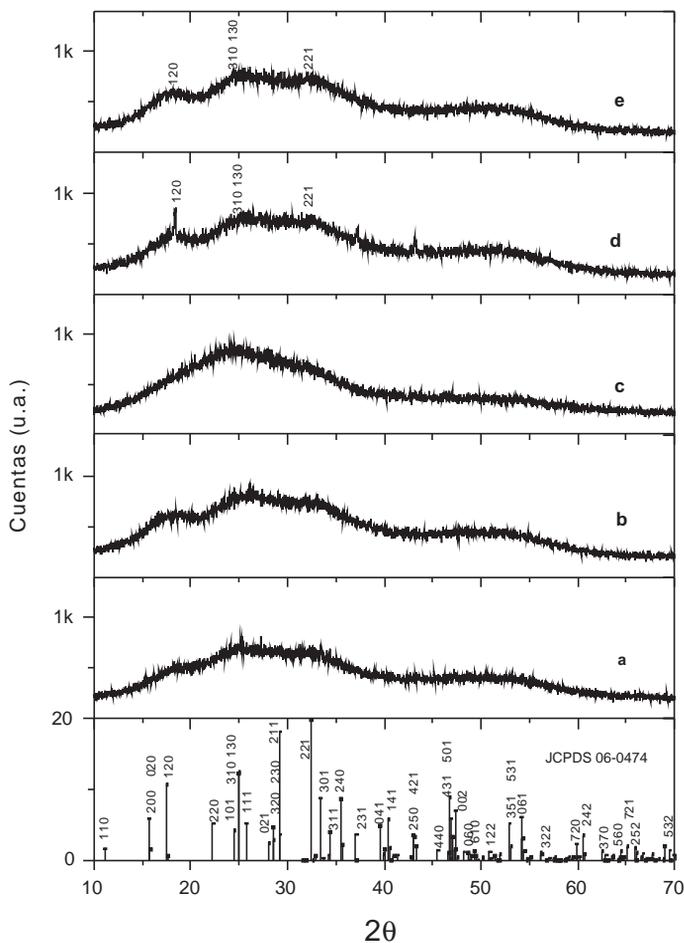
**Tabla 1.** Condiciones experimentales de síntesis de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Muestra	Irradiación de ultrasonido (70W, 42kHz), 24h	Volumen etanol absoluto (mL)	Volumen de líquido iónico [BMIM][BF <sub>4</sub> ] (mL)	Temperatura de reacción (°C)	Tratamiento térmico Temperatura (°C), 1h
a	Si	9	1	60	No
b	Si	8	2	60	No
c	Si	7	3	60	No
d	Si	6	4	60	No
e	Si	5	5	60	No
a'	Si	6	4	60	155
b'	Si	6	4	60	200

Estos materiales fueron introducidos en un balón de base redonda de dos bocas; una de ellas conectada a un termómetro, y la otra a un sistema de reflujo. Todo el sistema fue introducido en un baño de ultrasonido Branson (70W, 42kHz) durante 24 horas. La temperatura alcanzada en la reacción fue de 60 °C. Después de la reacción, los polvos resultantes fueron lavados en secuencia con etanol absoluto, agua destilada y acetona. Después, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico en condiciones controladas de vacío (Shel Lab, 1410) a 6,8kPa durante una hora a 155 y 200 °C. Los análisis de difracción de rayos X en polvos (DRX) se llevaron a cabo en un equipo Rigaku Miniflex Desktop X-ray diffractometer (CuK<sub>α</sub>1, Ni, 1,540562nm, 30kV, 15mA, tamaño de paso 0,02°, tiempo de paso 2s). La morfología y el análisis de dispersión de energía fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6490LV.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra el análisis de DRX realizado a las muestras sintetizadas según las condiciones presentadas en la tabla 1, y para las muestras en donde no se realizó tratamiento térmico posterior, se muestra además el patrón correspondiente al Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (JCPDS 06-0474). Como se puede observar, en ninguno de los casos se tiene un número de cuentas muy alto, únicamente alcanzando cerca de 1000; sin embargo, algunos de los planos de difracción comienzan a ser evidentes sobre todo para las muestras d y e en donde se les puede indexar a los planos <120>, <310>, <130> y <221>. En particular para la muestra d, el plano <120> muestra una definición alta y en un grado menor para los planos <310> y <130>. Se puede concluir que la irradiación de ultrasonido de baja potencia (70W, 42kHz) aunado a la adición de [BMIM][BF<sub>4</sub>] ayuda a la obtención de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, pero con un grado de cristalinidad bajo. A pesar de que los resultados para una proporción de 40 por ciento de líquido iónico 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 en condiciones controladas de vacío a 6,8kPa para que la energía térmica que se le dé al material pudiera ser aprovechada para tornar este material de semi-cristalino o amorfo a totalmente cristalino.



**Figura 1.** Análisis de DRX  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  asistido con  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$

En la figura 2 se tiene el análisis de DRX llevado a cabo, correspondiente a las muestras a' y b' de la tabla 1; también se muestra como referencia el patrón de la estibnita (JCPDS 06-0474). A los 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 una fase puramente ortorrómbica. No se detectaron algunas otras fases como pudiera ser  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . 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. 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 es de esperarse al utilizar esta energía para que los átomos componentes se ordenen a largo alcance y se disminuyan los defectos cristalinos.

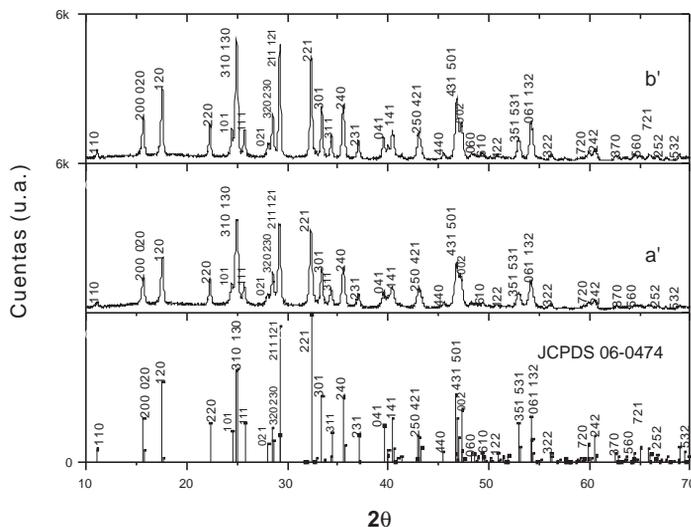
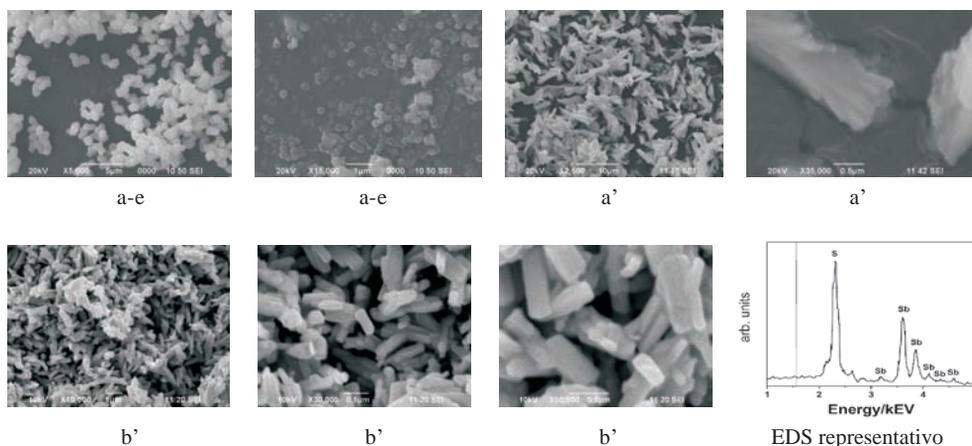


Figura 2. Análisis DRX Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tratamiento térmico

En la figura 3 se muestra el análisis de microscopía electrónica de barrido y de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) realizado a las muestras con y sin tratamiento térmico posterior. El objetivo de realizar MEB fue el de elucidar las morfologías, distribución y tamaño de los productos obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales. Las figuras 3a-e son representativas de la morfología obtenida mediante la síntesis obtenida por las condiciones de la a la e, donde encontramos 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 1µm de diámetro, el cual es un tamaño relativamente pequeño, lo que nos lleva a elucidar que estas nanoestructuras son muy estables termodinámicamente. En la figura 3a' tenemos la formación de aglomeraciones de nanobarras. 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 2a') 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 utilizado en crecer en diámetro y el largo de las nanoestructuras y en lograr un cambio fuerte en el grado de cristalinidad con respecto a las muestras sin tratamiento térmico. En la figura 3b', observamos 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. El análisis de DRX asociado (figura 2b') 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. En la figura 3 se muestra un análisis EDS representativo en donde solamente se aprecian señales correspondientes al Sb y S. Se observa una relación cercana a 2:3 con respecto al Sb y S. La

señal 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 una comprobación de que se obtuvo el compuesto deseado, es decir  $Sb_2S_3$ , lo cual ya se había corroborado también por DRX.



**Figura 3.** Análisis de MEB y EDS

Se propone que el líquido iónico  $[BMIM][BF_4]$  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. Existe una fuerza atractiva entre  $[BMIM]^+$  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  $[BMIM]^+$ , que a su vez ayuda a 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  $\pi-\pi$ , resultando en la auto-organización de nanopartículas en nanoestructuras unidimensionales.

### CONCLUSIONES

- Es evidente que el  $[BMIM][BF_4]$  tiene una aportación importante en la definición de las señales de difracción de rayos X en polvos para las condiciones experimentales de la muestra d.
- Los tratamientos térmicos posteriores a vacío logran aumentar significativamente la cristalinidad del material sintetizado, aun a temperaturas y tiempos moderados.
- La asistencia del  $[BMIM][BF_4]$  en la síntesis de  $Sb_2S_3$  logra la transformación de estructuras cero dimensionales a nanobarras.
- El análisis de EDS muestra que se obtuvo  $Sb_2S_3$ .

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo otorgado por medio de los proyectos NSF-CONACyT #35998U y CONACyT #60170. Además se reconoce el apoyo de la 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, MTS Nair & P.K. Nair., 517(7): 2503-2507 (2009).
2. H. Bao, X. Cui, C.M. Li, Q Song, Z. Lu & J. Guo., *Journal of Physical Chemistry C*, 111(45):17131-17135 (2007).
3. M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, Y. Pena, O. Flores, H.E. Esparza-Ponce, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez & P. Reyes., *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., *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., *Journal of Crystal Growth*, 310(2):341-344 (2008).
6. K.H. Park, J. Choi, H.J. Kim, J.B. Lee, S.U. Son., *Chemistry of Materials*, 19(16): 3861-3863 (2007).
7. Y. Yu, R.H. Wang, Q. Chen, L-M Peng., *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., *Materials Letters*, 63(12):1030-1032 (2009).
9. L. Zhang, L. Chen, H. Wan, H. Zhou & J. Chen., *Crystal Research and Technology*, 45(2):178-182 (2010).
10. L. Chen, W. Zhu, Q. Han, X. Yang, L. Lu & X. Wang., *Materials Letters*, 63(15):1258-1261 (2009).
11. H. Wang, Y.N. Lu, J.J. Zhu & H.Y. Chen., *Inorganic Chemistry*, 42(20):6404-6411(2003).
12. J. Yang, Y.C. Liu, H.M. Lin & C.C. Chen., *Advanced Materials*, 16(8):713- (2004).
13. H. Wang, J-J Zhu & H-Y Chen., *Chemistry Letters*, (12): 1242-1243 (2002).
14. J.H. Zhang, Z. Chen, Z.L. Wang & N.B. Ming., *Journal of Materials Research*, 18(8):1804-1808 (2003).
15. J.H. Davis., *Chemistry letters*, 33(9):1072-1077 (2004).
16. T. Welton., *Chemical Review*, 99:2071-2084 (1999).
17. Y. Wu, X. Hao, J. Yang, F. Tian & M. Jiang., *Materials Letters*, 60(21-22): 2764-2766 (2006).
18. M. Behboudnia, A. Habibi-Yangjeh, Y. Jafari-Tarzanag & A. Khodayari., *Journal of Crystal Growth*, 310(21): 4544-4548 (2008).
19. M. Behboudnia, A. Habibi-Yangjeh, Y. Jafari-Tarzanag & A. Khodayari., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11(2):134-139 (2009).