



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN
POLÍMEROS Y MATERIALES

**Nuevos Métodos de Síntesis de Sulfuros y Sulfitos
de Cobre y Caracterización de los Productos**

TESIS

**presentada al Programa de Posgrado en Ciencias de Materiales
como requisito parcial para obtener el Grado de:**

DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES

por:

Heriberto Grijalva Monteverde

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

CONTENIDO

Capítulo	Página
CONTENIDO.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	v
ABSTRACT.....	xi
RESUMEN	xiii
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1. <i>Materiales Sólidos</i>	<i>1</i>
1.2. <i>Calcogenuros Metálicos</i>	<i>3</i>
1.3. <i>Propiedades Características de Sulfuros y Sulfitos de Cobre.</i>	<i>4</i>
1.4. <i>Fabricación de Películas Delgadas de Semiconductores.</i>	<i>7</i>
1.4.1. <i>Depósito por Evaporación en Vacío.</i>	<i>7</i>
1.4.2. <i>Pirólisis por Atomización de Reactivos (Spray Pyrolysis).</i>	<i>8</i>
1.4.3. <i>Electrodepósito.</i>	<i>8</i>
1.4.4. <i>Depósito Mediante la Técnica de Baño Químico.</i>	<i>9</i>
1.5. <i>Aspectos Químicos del Depósito en Baño Químico</i>	<i>11</i>
1.5.1. <i>Formación de Precipitados en las Soluciones</i>	<i>11</i>
1.5.2. <i>Crecimiento de Películas Delgadas Mediante Precipitaciones de Aglomerados en Solución.</i>	<i>13</i>
1.6. <i>Propuesta de Investigación</i>	<i>15</i>
CAPÍTULO 2	17
PLAN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	17
2.1 <i>Motivo de la Investigación</i>	<i>17</i>
2.2 <i>Hipótesis y Metodología.....</i>	<i>20</i>
2.2.1. <i>Optimización de las Condiciones de Síntesis.</i>	<i>20</i>
2.2.2. <i>Caracterización de los Materiales Sintetizados.</i>	<i>22</i>
2.2.3. <i>Tratamiento de los Materiales Sintetizados.</i>	<i>23</i>
2.2.4. <i>Caracterización de los Materiales Sintetizados como Electrodo Ion Selectivos.</i>	<i>23</i>
2.2.5. <i>Síntesis y Caracterización de Sulfito de Cobre con Valencia Mixta.</i>	<i>23</i>
2.3 <i>Objetivos.....</i>	<i>25</i>

CAPÍTULO 3	26
TRABAJO EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Materiales.....	26
3.2 Métodos	27
3.2.1. Síntesis de quelatos metálicos empleados.....	27
3.2.2. Depósito de Películas de Sulfuros Metálicos.....	28
3.2.3. Tratamiento de las Películas.....	30
3.3 Caracterización de los Materiales	32
3.3.1. Análisis Elemental.....	32
3.3.2. Difracción de Rayos-X de Polvos.....	33
3.3.3. Conductividad Eléctrica.....	33
3.3.4. Espectros Electrónicos.....	34
3.3.5. Microscopía Electrónica de Barrido.....	36
3.4 Fabricación Electrodo Ion Selectivos.....	36
Cationes.....	39
3.5 Síntesis y Caracterización de un Compuesto Estable de Cobre con Valencia Mixta.....	39
CAPÍTULO 4	41
RESULTADOS Y DISCUSION	41
4.1 Síntesis de Quelatos Metálicos.....	41
4.2 Síntesis de Películas de Sulfuros Metálicos.....	41
4.2.1 Efecto del Sustrato.....	43
4.3 Síntesis de Películas de Sulfuros Metálicos Compuestos.....	46
4.4 Optimización de Condiciones de Depósito.....	51
4.4.1 Combinación de Quelatos Metálicos y Fuentes de Iones Sulfuros.....	51
4.4.2 Efecto de la Temperatura de Reacción.....	54
4.5 Caracterización Estructural.....	55
4.6 Tratamiento Térmico.....	58
4.7 Conductividad Eléctrica.....	60
4.8 Estudios sobre las películas.....	64
4.8.1 Sustratos Poliméricos.....	64
4.9 Tratamiento Químico	73
4.10 Electrodo Ion Selectivos para Iones cobre(II).....	78
4.10.1 Estabilidad y Tiempos de Respuesta.....	79
4.10.2 Resultados en la Cuantificación de Iones Cu^{2+}	82
4.10.3 Efectos de los Iones Cl^- en la Cuantificación de Iones Cu(II)	82
4.10.4 Películas de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ como Electrodo Ion Selectivos	89

<i>4.11 Síntesis y Caracterización de Sulfito de Cobre de Valencia Mixta (Sal de Chevreul)</i>	92
CAPÍTULO 5	105
CONCLUSIONES	105
BIBLIOGRAFÍA	108

LISTA DE FIGURAS

FÍGURA	PÁGINA
1 Estructura de la covelita.....	6
2 Esquema de los dos arreglos empleados para medir conductividades eléctricas en las películas de sulfuros metálicos: a) arreglo para mediciones de conductividad eléctrica mediante el método de cuatro puntos de van der Pauw y (b) arreglo para medir resistividad eléctrica de superficie.....	35
3 Arreglo de la celda empleada para la determinación cuantitativa de los diversos cationes cuando las diferentes películas de sulfuro de cobre sintetizadas se emplearon como electrodos de trabajo. Las dimensiones de las películas empleadas como electrodo de trabajo fueron de 8.5 x 18 mm y se utilizaron montadas sobre un soporte de teflón.....	37
4 Comportamiento de la resistividad relativa del CuS sintetizado sobre diferentes sustratos en función de la temperatura: (a) Polietileno; (b) Nailon 6; (c) Polietilentereftalato.....	44
5 Fotografías de microscopio electrónico de películas de CuS sobre: (a) Polietileno; (b) Nailon y (c) Polietilentereftalato.....	45
6 Espectro de absorción electrónica para las películas de: (a) sulfuro de cobre y níquel en relación molar Cu: Ni 5:1 y (b) sulfuro de cobre.....	48
7 Comportamiento de la resistividad relativa de los polvos de CuS y de CuS/NiS, en función de la temperatura.	49
8 Espectro de XPS para la película de CuS/ NiS.....	50
9 Imágenes de SEM para películas de: (a) CuS/polietileno; (b) CuS/NiS/polietileno.....	52
10 Difractogramas de CuS ₁₀ : A) tal como fue sintetizado; B) calentado	

a 100 °C durante 6 horas y al vacío; C) calentado a 150 °C durante 6 horas y al vacío. El patrón de difracción de covelita (JCPDS 6-0464) se muestra en forma de líneas para fines de comparación.....	56
11 Difractogramas de CuS30: A) tal como fue sintetizado; B) calentado a 100 °C durante 6 horas y al vacío; C) calentado a 150 °C durante 6 horas y al vacío. El patrón de difracción de covelita (JCPDS 6-0464) se muestra en forma de líneas para fines de comparación.....	57
12 Diagramas de calorimetría diferencial de barrido para: (a) CuS10; (b) CuS30.....	59
13 Conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para: (a) CuS10; (b) CuS30; (c) CuS10C; (d) CuS30C.....	61
14 Conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para CuS10 utilizando el modelo de saltos de rango variable para semiconductores.....	63
15 Imágenes de SEM para películas de (a) CuS10/polietileno; (b) CuS30/polietileno; (c) CuS30/nailon.....	65
16 Espectro electrónico de CuS depositado sobre Nailon-6.....	67
17 Gráfica que muestra la relación entre la resistencia relativa $[R(T\text{ K})/R(298\text{ K})]$ en función de la temperatura para CuS30 depositado sobre PET.....	68
18 Gráfica que muestra la relación entre la resistencia relativa $[R(T\text{ K})/R(298\text{ K})]$ en función de la temperatura para CuS10C.....	70
19 Imágenes de electrones secundarios de las películas de CuS sobre polietilentereftalato: (a) CuS10, obtenida a una temperatura de reacción de 10 °C; (b) CuS10C, obtenida por el calentamiento de CuS10 a 100 °C.....	71
20 Imágenes de electrones secundarios de las películas de CuS sobre polietilentereftalato: (a) CuS30, obtenida a una temperatura de reacción de 30 °C; (b) CuS30C, obtenida por el calentamiento	

de CuS30 a 100 °C.....	72
21 Imágenes de electrones secundarios de las películas: (a) Ag ₂ S/CuS10, obtenido mediante el tratamiento de CuS10 con iones Ag ⁺ ;	
(b) Ag ₂ S/CuS10C, obtenido mediante el tratamiento de CuS10C con iones Ag ⁺	74
22 Imágenes de electrones secundarios de las películas: (a) Ag ₂ S/CuS30, obtenido mediante el tratamiento de CuS30 con iones Ag ⁺ ;	
(b) Ag ₂ S/CuS30C, obtenido mediante el tratamiento de CuS30C con iones Ag ⁺	75
23 Difractogramas de difracción de rayos-X de los polvos de:	
(a) Ag ₂ S/CuS10C, (b) Ag ₂ S/CuS10. Las líneas verticales muestran arriba los patrones de difracción de Ag ₂ S(acantita, JCPDS no. 14-72) y en el recuadro inferior se muestran con fines de comparación, los difractogramas de los materiales a partir de los cuales se obtuvieron por reacción con iones Ag ⁺ : (a) CuS10C y (b) CuS10. Las líneas verticales muestran los patrones de difracción de Ag ₂ S y abajo, los patrones de CuS (covelita, JCPDS no. 6-464).....	77
24 Potenciales de electrodo de la película de CuS10 vs. electrodo de Ag/AgCl en función de la concentración de Cu a 25 °C en KNO ₃ 0.1 M a diferentes tiempos.....	80
25 Potenciales de electrodo de la película de CuS30 vs. electrodo de Ag/AgCl en función de la concentración de Cu a 25 °C en KNO ₃ 0.1 M a diferentes tiempos.....	81
26 Potenciales de electrodo de la película de CuS10 vs. electrodo de Ag/AgCl en función de la concentración de cobre (en M) a 25 °C en KNO ₃ 0.1 M. La recta muestra una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de C = 27.1 mV y E _o = 306.2 mV.....	83
27 Potenciales de electrodo de la película de CuS30 vs. electrodo de Ag/AgCl en función de la concentración de cobre (en M) a 25 °C	

- en KNO_3 0.1 M. . La recta muestra una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 27.7$ mV y $E_o = 309.8$ mV. El factor de regresión R es 0.9997, es decir muy cercano a la unidad..... 84
- 28 Potenciales de electrodo de la película de CuS10C vs. electrodo de Ag/AgCl en función de la concentración de cobre (en M) a 25 °C en KNO_3 0.1 M. . La recta muestra una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 30.6$ mV y $E_o = 309.1$ mV. El factor de regresión R es 0.9994, es decir muy cercano a la unidad..... 85
- 29 Gráfica de logaritmo de la concentración de cobre (en M) contra el voltaje generado durante la medición con la película de CuS10; ● en KCl 0.1 M y ■ en KNO_3 0.1 M. Las rectas muestran una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 27.1$ mV y $E_o = 306.2$ mV para CuS10 en KNO_3 y $C = 38.4$ mV, $E_o = 349.5$ mV para CuS10 en KCl..... 86
- 30 Gráfica de logaritmo de la concentración de cobre (en M) contra el voltaje generado durante la medición con la película de CuS30; ● en KCl 0.1 M y ■ en KNO_3 0.1 M. Las rectas muestran una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 27.7$ mV y $E_o = 309.8$ mV para CuS10 en KNO_3 y $C = 31.2$ mV, $E_o = 339.4$ mV para CuS10 en KCl..... 87
- 31 Gráfica de logaritmo de la concentración de cobre (en M) contra el voltaje generado durante la medición con la película de CuS10C; ● en KCl 0.1 M y ■ en KNO_3 0.1 M. Las rectas muestran una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 30.6$ mV y $E_o = 309.1$ mV para CuS10 en KNO_3 y $C = 27.1$ mV, $E_o = 313.3$ mV para CuS10 en KCl..... 88
- 32 Potenciales de electrodo de la película de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10C}$ (●) contra electrodo de referencia de Ag/AgCl en KNO_3 0.1 M a 25 °C. La gráfica de CuS10C (■) se muestra con fines comparativos.

	La recta de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}_{10}\text{C}$ muestra una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 33.4 \text{ mV}$ y $E_0 = 319.8 \text{ mV}$	90
33	Difractograma obtenido mediante difracción de rayos-X de polvo a la sal de Chevreul sintetizada.....	93
34	Espectros de XPS obtenidos para las sales de Chevreul sintetizadas: a) región completa observada, la cual abarca energías desde 0 hasta 1000 eV; b) muestra una ampliación de la región que va desde los 910 a los 980 eV y donde fue posible observarse picos de los electrones internos $2p_{3/2}$ del cobre; c) región que abarca de los 158 a los 172 eV y donde pudo apreciarse un único pico centrado en los 168.6 y que es atribuido a los electrones internos $1s$ del sulfuro.....	96
35	Espectros obtenidos de los estudios de resonancia del espín electrónico (RSE) llevados a cabo en muestras molidas de la sal de Chevreul.....	97
36	36 Espectros de reflectancia difusa electrónica tomados a las muestras en polvo en la región del espectro que abarca de los 900 a los 300 nm. La banda a 785 nm es asignable a la transición d-d del cobre(II), y la banda a 485 nm a la transición intervalencia entre cobre(I) y cobre(II).....	101
37	Espectros de infrarrojo observado para la sal de Chevreul en polvo y obtenido en el módulo de reflectancia difusa bajo atmósfera de nitrógeno.....	103

LISTA DE TABLAS

TABLA	PÁGINA
1 Resultados de la reacción entre quelatos de cobre y compuestos de azufre.....	53
2 Datos de difracción de rayos-X de polvos del $\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: los valores de $\text{sen}^2\theta$ ($\theta < 39^\circ$) observados para las muestras en polvo y estos cuando son calculados sobre la base de los datos de monocristal.....	94
3 Resultados obtenidos en la determinación de los valores de los factores g y distancias Cu-O para el octaedro distorsionado $[\text{Cu}(\text{O-S})_4(\text{OH}_2)_2]$ en el sulfito de cobre de valencia mixta.....	99

ABSTRACT

Copper sulfides CuS have been synthesized by reactions between $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ (en = ethylenediamine) and thiourea in alkaline solutions at different temperatures. The product obtained at 10 °C (CuS-10) was amorphous and showed semiconductive properties with an electrical conductivity of 0.1 S cm^{-1} at 298 K and $3.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 108 K, whereas the product at 30 °C (CuS-30) was crystalline CuS (covellite) which exhibited a metal-like temperature dependence with a conductivity of 92 S cm^{-1} at 304 K and 101 S cm^{-1} at 101 K. CuS-10 was changed to a crystalline CuS when annealed at 100-150 °C. The resulting CuS had a higher crystallinity than that of CuS-30, and the electrical conductivity showed a metal-like temperature dependence: 27 S cm^{-1} at 299 K and 31 S cm^{-1} at 98 K. When the reactions were conducted with an immersed polymer film in the solutions, CuS films were formed on the substrate surface. The CuS-30 film and the annealed CuS-10 film were electroconductive and transparent in the visible spectral region. The synthesis of amorphous CuS followed by thermal treatment is a new method for the fabrication of metal sulfide films of high quality.

Treatment of CuS films with AgNO_3 solutions gave CuS/Ag₂S films with concentration of molar ratios Cu/Ag of 0.08-0.15. These materials were characterized by scanning electron microscopy and X-ray powder diffraction, and their capabilities of sensing Cu^{2+} were studied by a potentiometric method. A uniform secondary-electron image was observed for a CuS/Ag₂S film prepared from a CuS film having a high crystallinity (CuS-10 annealed). An electrode constructed with the resulting mixed-sulfide film was capable of detecting Cu^{2+} ions down to a concentration as low as 10^{-7} M . A CuS/Ag₂S film obtained from amorphous CuS-10 had heterogeneous surface and its electrode was inactive towards Cu^{2+} . The rate of

reaction between CuS and Ag^+ is dependent on the crystallinity of CuS, a CuS film of a high crystallinity being resistant to the attack of Ag^+ so that the reaction is slow enough to provide a uniform and well-adhering CuS/ Ag_2S film.

Chevreur's salt, a mixed valence copper sulfite $\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was synthesized by a reaction between CuSO_4 and NaHSO_3 , and characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, magnetic susceptibility, EPR and electronic spectroscopy. These magnetic and spectroscopic studies consistently proved the validity of the formulation $(\text{Cu}^+)_2\text{SO}_3\text{Cu}^{2+}\text{SO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Between Cu^+ and Cu^{2+} ions an intervalence transition occurs with an energy of $23\,500\text{ cm}^{-1}$. This intervalence interaction is responsible for the strong color of the salt.

RESUMEN

Se sintetizaron sulfuros de cobre CuS mediante la reacción en soluciones alcalinas a diferentes temperaturas entre $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ (en = etilendiamina) y tiourea. El producto obtenido a 10 °C (CuS10) fue amorfo y presentó propiedades de semiconductor con una conductividad eléctrica de 0.1 S cm^{-1} a 298 K y $3.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 108K, mientras que el producto obtenido a 30 °C (CuS30) resultó ser CuS cristalino (covelita) la cual presentó una dependencia a la temperatura tipo metálica con una conductividad de 92 S cm^{-1} a 304 K y 101 S cm^{-1} a 101 K. Cuando el CuS10 amorfo fue calentado a 100-150 °C cambió a CuS cristalino (CuS10C). El CuS obtenido del calentamiento resultó en un CuS con una cristalinidad mayor que la del CuS30 y la conductividad eléctrica mostró una dependencia con la temperatura tipo metálica: 27 S cm^{-1} a 299 K y 31 S cm^{-1} a 98 K. Cuando la reacción se llevó a cabo con la presencia de una película polimérica sumergida en el baño de reacción, una película delgada de CuS se adhirió sobre la superficie del plástico. Las películas de CuS30 y las de CuS10C fueron electro conductoras y transparentes en la región espectral visible. La síntesis de CuS amorfo, seguido de un tratamiento térmico, es un nuevo método para la fabricación de películas de sulfuros metálicos de alta calidad.

Cuando las películas de CuS fueron tratadas con soluciones de AgNO_3 se obtuvieron películas de $\text{CuS/Ag}_2\text{S}$ con concentraciones molares relativas Cu/Ag de 0.08-0.15. Estos materiales fueron caracterizados utilizando microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos-x de polvos y se determinó su capacidad de detección de iones Cu^{2+} mediante un método potenciométrico. En la película de $\text{CuS/Ag}_2\text{S}$ preparada partiendo de la película de CuS de cristalinidad elevada se observó una imagen de electrones secundarios uniforme. Un electrodo construido con la película de sulfuros mixtos ($\text{CuS/Ag}_2\text{S}$) fue capaz de detectar iones Cu^{2+} hasta concentraciones por debajo de $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. La película de $\text{CuS/Ag}_2\text{S}$ obtenida a partir de CuS amorfo presentó una superficie heterogénea y el electrodo construido a partir de él no

presentó actividad en la detección de iones Cu^{2+} . La velocidad de reacción entre CuS y los iones Ag^+ es dependiente de la cristalinidad del CuS , así, las películas de CuS con elevada cristalinidad son resistentes al ataque de los iones Ag^+ , de tal forma que esta baja velocidad de reacción permite la formación de películas de $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ uniformes y bien adheridas.

En algunos trabajos anteriores sobre películas de compuestos de cobre, se ha reportado la presencia de cobre con valencia mixta. Para comprender cómo las interacciones ínter valencia pueden conducir a las propiedades físicas inusuales presentes en los sulfuros de cobre es importante llevar a cabo un estudio sobre compuestos típicos con valencia mixta. Con tales fines se sintetizó la sal de Chevreul, un sulfito de cobre de valencia mixta de fórmula $\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mediante la reacción entre CuSO_4 y NaHSO_3 . La sal fue caracterizada por espectroscopia de fotoelectrón de rayos-X, estudios de susceptibilidad magnética, resonancia del espín del electrón y espectroscopia electrónica. Estos estudios magnéticos y espectroscópicos proveen información que validan la fórmula de la sal de Chevreul como $(\text{Cu}^+)_2\text{SO}_3\text{Cu}^{2+}\text{SO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Entre los iones Cu^+ y Cu^{2+} ocurre una transición de ínter valencia con una energía de $23\,500\text{ cm}^{-1}$ $\{1/\lambda [\text{cm}^{-1}] = E/hc\}$. Esta interacción de ínter valencia es la responsable del fuerte color de la sal.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Materiales Sólidos

La ciencia del estado sólido estudia todo lo concerniente a la naturaleza y propiedades de todos los tipos de materiales sólidos. El campo de estudio de esta ciencia, abarca materiales con propiedades y estructuras tan diversas como los metales, los semiconductores elementales tales como el silicio y el germanio, los compuestos semiconductores y aislantes, estados vitrios y amorfos y una inmensa cantidad de materiales, tanto de origen orgánico como inorgánico; muchos de los cuales (como la madera, los plásticos, las cerámicas, etc.) son frecuente encontrarlos en nuestra vida diaria [1].

La ciencia y la ingeniería de materiales son áreas de lo más importante hoy en día. Los materiales han cumplido un papel protagónico en el avance de la civilización. Eras enteras han sido denominadas por su relación con los materiales, así, se habla de la edad de piedra, la edad de bronce y la edad del hierro y muchos llaman a la etapa contemporánea como la edad de los materiales, basándose en el número tan grande de materiales utilizados hoy en día.

El trabajo y el estudio dentro de los campos de la ciencia y la ingeniería de los materiales se basa en el entendimiento de porqué los materiales presentan determinados comportamientos y en cómo se pueden fabricar nuevos materiales que presenten propiedades específicas. Por ejemplo, los caminos mediante los cuales los materiales son procesados, son de gran importancia en las propiedades de estos, así, la gente de la edad del hierro descubrieron que cuando este material, que es relativamente blando, es calentado y enfriado rápidamente se convierte en un

material muy duro. Esta misma estrategia se utiliza hoy en día para obtener aleaciones de aluminio de alta resistencia para la fabricación de aviones.

En la actualidad existe una elevada demanda de nuevos materiales con propiedades de resistencia mecánica, propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas que puedan ser utilizados en nuevas aplicaciones. Como resultado de la búsqueda de estas propiedades, la ciencia moderna de los materiales se enfoca tanto a nuevos materiales como las cerámicas, los polímeros y los semiconductores, como en algunos con larga historia de uso, como los vidrios y los metales [2].

Las siguientes áreas son algunas de las cuales reclaman una mayor cantidad de nuevos materiales que impactarán nuestra vida cotidiana en un futuro inmediato:

- El uso de la luz en la tecnología de las comunicaciones requiere nuevos materiales fotónicos transparentes que puedan interactuar con la luz.
- La creciente industria de la computación es dependiente de la ciencia y tecnología de nuevos materiales tales como los materiales magnéticos que puedan ser utilizados en discos duros más pequeños y funcionales, así como de materiales semiconductores que permitan la fabricación de nuevos dispositivos más eficientes para utilizarse en memorias de cómputo de mayor capacidad.
- El desarrollo revolucionario de la biotecnología está condicionado a la creación de nuevos materiales que puedan prolongar y mejorar la calidad de vida. Tales invenciones pueden ser nuevos cementos cerámicos para la reparación de huesos, o un andamio de polímero para cultivo celular y creación de tejidos para crear órganos de reemplazo.

Gran parte de los materiales requeridos para las aplicaciones ya mencionadas son materiales semiconductores. Particularmente, dentro de los materiales

semiconductores, aquellos que pueden fabricarse como películas, reciben un interés especial debido a que algunos de ellos presentan altas conductividades eléctricas y que los hacen materiales con una gran cantidad de aplicaciones como dispositivos electrónicos y opto electrónicos. Por ejemplo, las películas delgadas utilizadas como celdas solares son generalmente la combinación de una configuración de heterouniones entre un semiconductor y un conductor transparente. Estos semiconductores son principalmente óxidos o sulfuros no estequiométricos o dopados [3].

1.2. Calcogenuros Metálicos

Los semiconductores de calcogenuros metálicos (compuestos formados entre un ion metálico y un anión del grupo VI B de la tabla periódica) son de interés en aplicaciones electrónicas y electro ópticas, especialmente en la fabricación de materiales para el control solar en edificios, en la fabricación de celdas para la conversión de energía solar, en láseres semiconductores, detectores infrarrojos y recientemente en el estudio de estructuras cuánticas [4, 5].

Algunos ejemplos particulares de calcogenuros y sus aplicaciones son los empleados como materiales fotovoltaicos y donde heterouniones de telururo de cadmio (CdTe) y diseleniuro de indio y cobre (CuInSe_2) han mostrado ser de los materiales fotovoltaicos más eficientes [3]. Además, otros calcogenuros han mostrado ser eficientes como celdas solares y han formado configuraciones de gran estabilidad. Ejemplos de estos calcogenuros son el sulfuro de cadmio (CdS) y sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) en películas a las cuales se les ha incorporado el componente WO_3 [6].

Otros de los materiales de calcogenuros metálicos que han sido sintetizados buscando modificar las propiedades de los materiales originales, son los

semiconductores terciarios como CuInSe_2 , PbHgS , CdZnSe , ZnCuS , etc. y los cuales han mostrado diferentes propiedades de los calcogenuros binarios de los cuales provienen y han empezado a ser utilizados en la fabricación de dispositivos electrónicos [6, 7].

Los sulfuros de cobre muestran propiedades eléctricas que otros calcogenuros no indican. Por ejemplo, CuS tiene un comportamiento metálico con relación a su comportamiento de conducción de la electricidad. Esta característica sugiere que los sulfuros de cobre tengan la utilidad potencial para ser utilizados como materiales adecuados para la fabricación de dispositivos con aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas. [4-8]

1.3. Propiedades Características de Sulfuros y Sulfitos de Cobre

Los sistemas Cu_xS continúan siendo materiales semiconductores interesantes, debido a la variación en x , $1 \leq x \leq 2$, lo cual puede proveer un rango amplio de diferentes fases cristalinas dependiendo de la temperatura [3, 4], produciendo variaciones significativas en la conductividad eléctrica y la banda óptica de energía prohibida [9, 10]. El sistema cobre-azufre es rico en fases y tiene cuatro fases estables a temperatura ambiente. Estas son: en la región rica en cobre, la calcocita (Cu_2S), djurleita ($\text{Cu}_{1.95}\text{S}$), anilita ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$), y en la región rica en azufre, covelita (CuS). También se conocen mezclas de fases con composiciones intermedias. La estructura de los diversos compuestos del sistema cobre-azufre son muy complicadas [9]. Aún cuando las estructuras del Cu_2S y el CuS , aparecen con una fórmula con relaciones estequiométricas, no son consistentes con sus formulaciones como sulfuros de cobre(I) y cobre(II). La calcocita (Cu_2S) puede presentar una estructura compleja en su forma de baja temperatura o formas compuestas por rearrreglos desordenados de átomos de cobre sobre los arreglos de empaquetamiento (close-packing) de átomos de S a temperaturas altas [9].

Por otro lado, el CuS, conocido en su forma de mineral como covelita, presenta una estructura con simetría hexagonal a temperatura ambiente. Como se ilustra en la figura 1, la celda unitaria contiene seis unidades fórmula [9] donde una tercera parte de sus iones metálicos se encuentran coordinados con tres átomos de azufre vecinos los cuales se ubican en las esquinas de un triángulo y los restantes átomos de cobre tienen cuatro átomos de azufre vecinos en un arreglo tetrahedral. Más aún, de acuerdo con Wells [9], dos terceras partes de los átomos de azufre existen como grupos S₂ similares a los presentes en la piritita FeS₂ y puede ser considerada como una estructura covalente normal. La fórmula del CuS se puede presentar como Cu₄^(I)Cu₂^(II)(S₂)₂S₂.

Los sulfuros de cobre exhiben propiedades metálicas o semimetálicas, conductividades eléctricas del tipo de los semiconductores y en algunos casos, presentan ductilidad. Estas propiedades hacen que los sulfuros de cobre sean materiales explotables en la fabricación de dispositivos electrónicos, en la fabricación de materiales para el control solar en edificios y en la fabricación de celdas para la conversión de energía solar [7, 8, 11, 12].

Además, los diferentes sulfuros de cobre representan una clase interesante de materiales semiconductores con un atractivo y gran interés para aplicaciones a gran escala, puesto que los materiales necesarios para la síntesis son de fácil disposición y de muy bajo costo [7].

Las propiedades características del CuS se deben a las estructuras complejas en las cuales se forma el estado de valencia mixta. La transferencia de electrones se facilita por la interacción entre iones metálicos con valencias diferentes. El estado de valencia mixta se encuentra en complejos de cobre más frecuentemente que en los de otros metales de transición, ya que la potencial redox entre Cu(II) y Cu(I) es

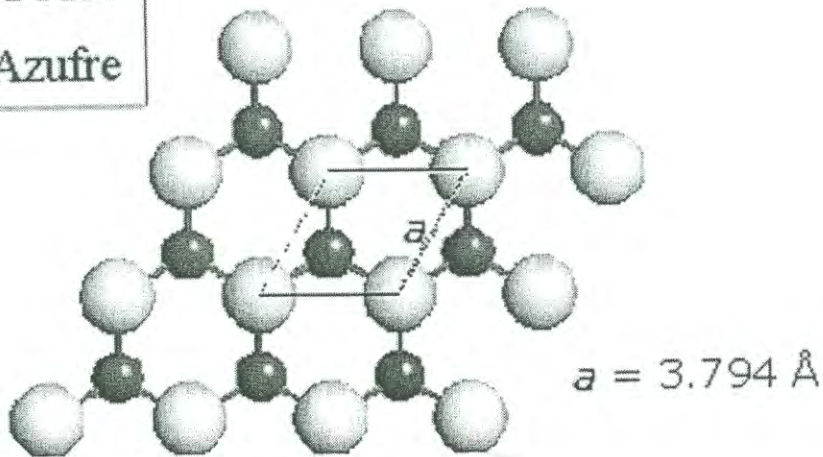
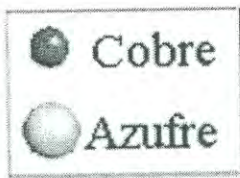
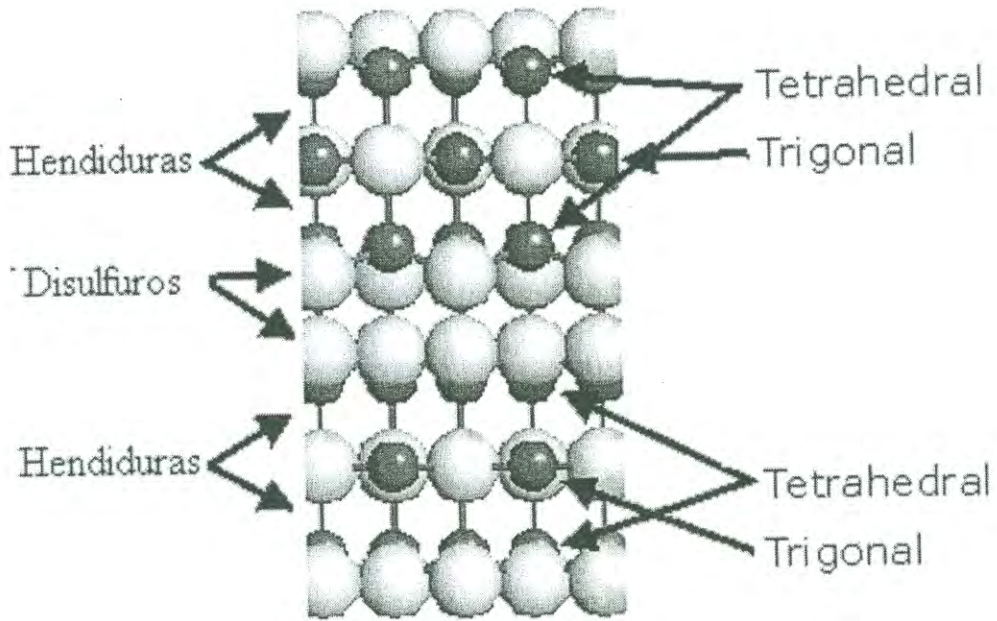


Figura 1. Estructura de la covelita.

relativamente pequeño, por lo que los complejos de cobre tienen mayor posibilidad en el desarrollo de nuevos materiales. Una familia de complejos de valencia mixta se forma por sulfitos de cobre. El complejo más típico es $\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que se conoce como sal de Chevreul [13,14]. Este compuesto muestra fuerte color rojo cuyo origen aún no ha sido aclarado y es un complejo adecuado para estudiar la interacción entre átomos con diferentes valencias. Además, se espera su utilización como un material con propiedades ópticas interesantes.

1.4. Fabricación de Películas Delgadas de Semiconductores

La mayoría de los semiconductores binarios como los sulfuros de cobre y los semiconductores terciarios han sido sintetizados por crecimientos de mono cristales a partir de fundidos, por técnicas de sublimación o como películas delgadas [15, 16]. Dado que los fenómenos de semiconductores, fotoconductores, optoelectrónicos y sondas iónicas se generan en superficies y/o uniones de capas, la utilización de los materiales en forma de películas delgadas presentan grandes ventajas en la fabricación de dispositivos. Las técnicas para depósito de películas delgadas incluyen las de depósito por evaporación en vacío [17, 18], evaporación de reactivos activados [19], electrodeposición [20] y pirólisis por rocío (spray) [21].

1.4.1. Depósito por Evaporación en Vacío.

Estas técnicas de evaporación para la formación de películas datan desde principios del siglo XX cuando fue utilizada para depositar y refinar silicio mediante reducción de tetrafluoruro de silicio o tetracloruro de silicio con sodio o potasio. La técnica consiste esencialmente en exponer un sustrato determinado a una o varias exposiciones de compuestos vaporizados o reactivos en fase gaseosa, donde algunos o todos los reactivos contienen constituyentes de la sustancia que se desea depositar. Una reacción química es entonces iniciada, en o cerca de la superficie del sustrato, produciendo el material deseado como un producto de reacción en fase sólida, el

cual se condensa sobre el sustrato. En algunos casos, la reacción química puede ser activada por la aplicación de calor, un campo de radio frecuencia, luz o rayos-X, un arco eléctrico, etc. [21, 22].

1.4.2. Pirólisis por Atomización de Reactivos (Spray Pyrolysis)

La técnica de pirólisis por atomización consiste en la atomización de una solución que contiene sales solubles de los constituyentes de los compuestos deseados sobre un sustrato caliente. Cada fracción atomizada que cae sobre el sustrato caliente produce una descomposición pirolítica (endotérmica) y forma un monocristal o agrupamiento de cristalitos de los productos [22]. Los otros productos volátiles y el exceso de solvente se escapan en fase vapor. El sustrato provee la energía térmica para la descomposición térmica y la subsecuente recombinación de los constituyentes para formar los agrupamientos de cristalitos. El resultado es una película homogénea y firme.

En el proceso de formación de las películas, la solución química se atomiza para formar una asperción (spray) de pequeñísimas gotas con la ayuda de un gas acarreador, el cual puede o no jugar un papel activo en la reacción pirolítica generada. El solvente líquido sirve para acarrear a los reactantes y distribuirlos uniformemente sobre toda el área del sustrato. En muchos casos, el líquido acarreador participa en la reacción pirolítica.

El inconveniente de la técnica es que está limitada a un número muy pequeño de materiales que pueden emplearse como sustratos, debido a que los procesos de dispersión se llevan a cabo a temperaturas elevadas.

1.4.3. Electrodepósito.

La ocurrencia de cambios químicos debido al paso de corriente eléctrica a través de un electrolito (una sal en solución) es denominada como electrólisis y el depósito de

cualquier sustancia sobre un electrodo como consecuencia de la electrólisis es llamado electrodepósito [23]. El fenómeno de electrólisis es gobernado por las leyes de Faraday.

Cuando un metal M se sumerge en una solución que contiene iones del mismo metal, se establece un equilibrio dinámico entre el metal y sus iones que puede representarse como:



Como consecuencia de este equilibrio se presenta un potencial resultante, llamado potencial de electrodo, que se desarrolla entre el electrodo y el electrolito. Así, el electrodo gana sobre su superficie una determinada cantidad de carga, haciendo que sean atraídos iones de cargas contrarias y moléculas de agua, formándose así una interfase electrodo-electrolito. De esta forma se da la formación de la llamada doble capa eléctrica, la cual se forma por una capa interna que consiste en moléculas de agua orientadas dipolarmente y otra externa, en donde se agrupan los iones cargados con cargas contrarios. Durante el depósito, los iones que se encuentran sobre la superficie van moviéndose a posiciones estables y reaccionan para formar películas. El crecimiento de los depósitos se determina por una gran cantidad de parámetros, entre los que se encuentran: la densidad de corriente, la composición y temperatura del baño, la forma del electrodo, la naturaleza del contraelectrodo, etc.

1.4.4. Depósito Mediante la Técnica de Baño Químico.

El depósito por baño químico es una técnica mediante la cual una película semiconductor delgada está depositada sobre sustratos sumergidos en soluciones diluidas que contienen iones metálicos y una fuente de iones hidroxilos, sulfuros o seleniuros. Esta técnica, permite producir películas semiconductoras con áreas

grandes y sobre muy diversos sustratos. Otra ventaja importante es que la formación de películas procede a bajas temperaturas y entonces los plásticos se pueden utilizar como sustratos que soportan películas delgadas de materiales inorgánicos. Lo anterior, viene a incrementar la posibilidad de aplicación de películas delgadas en varias áreas.

Los primeros trabajos desarrollados por depósito por baño químico fueron hechos por Bode y colaboradores del Centro de Investigación de Santa Barbara (USA), G.A. Kitaev y colaboradores del Politécnico de los Urales (URSS) y por Choppra y colaboradores del Instituto Tecnológico de la India [22]. La técnica fue utilizada por primera vez en 1946 para depositar películas de PbS con aplicaciones para infrarrojo [23]. Después, durante la década de los 1960's se depositaron químicamente películas delgadas de CdS y éstas se emplearon como fotodetectores en pantallas de impresión.

El número de posibles materiales que pueden ser sintetizados en los próximos años se incrementará considerablemente. Lo anterior se explica por la factibilidad de producir películas de multicapas por medio de esta técnica y producir nuevos materiales por difusión de los iones metálicos de una capa a otra. Esta difusión de iones entre capas es posible llevarla a cabo por medio de tratamientos térmicos de los materiales depositados [24, 25].

Sin embargo, solo recientemente y una vez que se ha utilizado esta técnica para la producción, en grandes áreas y a gran escala, de películas semiconductoras multicomponentes con estructuras usuales y metaestables, es que se ha necesitado llevar a cabo, estudios que permitan entender la física y la química de los procesos implicados en el depósito de dichas películas. Los principios básicos para entender el depósito por baño químico de películas semiconductoras delgadas, así como los

trabajos más importantes que se han desarrollado en este campo son descritos a continuación.

1.5. Aspectos Químicos del Depósito en Baño Químico

1.5.1. Formación de Precipitados en las Soluciones

Cuando una sal soluble A^+B^- es agregada en agua hasta saturar la solución, se obtiene una solución que contiene iones A^+ y iones B^- en contacto con el sólido A^+B^- que no se disuelve y se establece un equilibrio entre la fase sólida y los iones en la solución. Lo anterior puede representarse por la siguiente ecuación de equilibrio:



Aplicando la ley de acción de masa a esta ecuación, obtenemos:

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[A^+B^-]_s} \quad (1.3)$$

Donde $[A^+]$, $[B^-]$ y $[A^+B^-]_s$ son las concentraciones de A^+ , B^- y A^+B^- en la solución, respectivamente.

Tomando en cuenta que la concentración de una fase sólida pura es un número constante, es decir, $[A^+B^-]_s = \text{constante} = K'$, entonces:

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{K'} \quad (1.4)$$

$$KK' = [A^+] \cdot [B^-] \quad (1.5)$$

Como K y K' son constantes, el producto KK' es también una constante, llamada K_s , por lo tanto la ecuación 1.4 puede escribirse como:

$$K_s = [A^+] \cdot [B^-] \quad (1.6)$$

Cuando la solución es saturada, el producto iónico es igual al producto de solubilidad. Así, cuando el producto iónico excede al producto de solubilidad, la solución está sobresaturada y se produce la precipitación. Cuando el producto iónico es menor que el producto de solubilidad, la solución puede estar no saturada. La temperatura, el solvente y el tamaño de partícula son los tres principales factores que afectan al producto de solubilidad.

La formación de fases sólidas a partir de soluciones implica dos pasos; la nucleación y el crecimiento de la partícula. El tamaño de las partículas en la fase sólida depende de las velocidades relativas entre los dos factores de formación. También, depende de otros factores como la temperatura, la velocidad de mezclado de los diferentes componentes, las concentraciones de los reactivos y la solubilidad de los precipitados durante el proceso de precipitación.

Para cualquier precipitado, existe un número mínimo de moléculas o iones que se requiere para producir una segunda fase que sea estable en contacto con la solución. Esta fase estable recibe el nombre de núcleo. La velocidad con la cual se da la formación de núcleos en solución depende del grado de sobresaturación del sistema. Se puede conseguir un estado de sobresaturación bajando la temperatura de una solución no saturada y por formación del soluto en soluciones a temperaturas fijas. Si la sobresaturación es baja, se da la formación de pocos núcleos y se da la formación de partículas de gran tamaño y es cuando ocurre la precipitación de sólidos en la solución. Si la sobresaturación es alta se puede obtener la formación de

una gran cantidad de núcleos y como resultado se da la formación de coloides que no precipitan instantáneamente.

Las suspensiones coloidales consisten en partículas sólidas finamente divididas en una fase líquida y con tamaños que van de 0.01 a 0.1 micrones. Bajo ciertas circunstancias, las partículas coloidales pueden unirse adhiriéndose entre ellas hasta formar precipitados.

1.5.2. Crecimiento de Películas Delgadas Mediante Precipitaciones de Aglomerados en Solución

Las películas delgadas de calcogenuros metálicos se obtienen por precipitación de aglomerados en soluciones. La reacción entre un metal en solución puede llevarse a cabo si se combina con una solución acuosa que contenga un compuesto capaz de proporcionar iones calcogenuros bajo condiciones adecuadas. La tiourea, la tioacetamida o el selenosulfato de sodio son compuestos comúnmente utilizados para proporcionar iones sulfuros o seleniuros mediante hidrólisis en medio alcalino.

De acuerdo con el principio del producto de solubilidad, en una solución saturada de un compuesto poco soluble, el producto de las concentraciones molares de sus iones, llamado producto iónico, es una constante a una temperatura determinada. Si el producto iónico excede la solubilidad del producto, entonces la precipitación ocurre. Así, para el caso del CuS , el cual tiene un producto de solubilidad de 10^{-36} , tenemos que su valor es extremadamente bajo y casi cualquier concentración de sales que contengan estos iones tendrán un valor de producto iónico mayor que el producto de solubilidad, y por lo tanto, se dará una precipitación rápida, lo cual no favorece el depósito de películas.

Para depositar películas es necesario eliminar la precipitación instantánea con la finalidad de formar una película delgada por una reacción ion por ion controlada. Lo

anterior puede lograrse si en lugar de utilizar un ion metálico libre lo utilizamos en forma de complejo estable, con lo cual se puede proveer un número controlado de iones libres de acuerdo al equilibrio de la reacción:

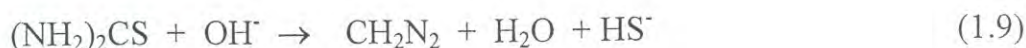


La concentración de los iones metálicos libres a una temperatura particular está dada por:

$$[M^{n+}] = K_i [(ML)^{n+}] / [L] \quad (1.8)$$

donde K_i es llamada constante de disociación del ion complejado, la cual es la inversa de constante de estabilidad (o formación) del complejo. Al escoger un agente acomplejante adecuado, la concentración del ion metálico es controlada por la concentración del agente acomplejante y la temperatura de la solución.

Por otro lado, si se tiene localmente una elevada concentración de iones sulfuros, el producto de la solubilidad puede ser excesivo, obteniéndose precipitaciones localizadas espontáneas. Este problema puede controlarse si se generan lenta y uniformemente los iones calcogenuros. Un ejemplo de lo anterior es la liberación lenta de iones S^{2-} en soluciones acuosas alcalinas de acuerdo con la siguiente reacción:



1.6. Propuesta de Investigación

En trabajos anteriores se ha reportado que cuando un compuesto de cobre(II) disuelto en agua se encuentra disociado y se pone a reaccionar con un sulfuro de un metal alcalino se da la formación, en una primera etapa de la reacción, de un sólido tipo coloide, el cual se convierte inmediatamente en covelita. Así, cuando en cambio se utiliza un quelato de cobre(II) altamente estable como compuesto iónico de cobre(II), se puede prever que se pueda aislar un sulfuro de cobre en un estado metaestable. Anteriormente se ha reportado que la reacción entre $[\text{Cu}(\text{ciclám})](\text{ClO}_4)_2$ (ciclám= 1,4,8,11-tetrazaciclotetradecano) y Na_2S produce CuS , el cual presenta propiedades físicas que difieren de las de covelita [26,27]. El CuS obtenido es amorfo y puede obtenerse en forma de películas delgadas sobre sustratos de polietileno. También se ha reportado que, en soluciones alcalinas, la tiourea es una buena fuente de iones sulfuro en la preparación de sulfuros metálicos [5]. Se puede inferir que el uso de tiourea en la fabricación de películas de CuS sobre la superficie de plásticos es posible si se emplea un quelato de cobre(II) en solución con constante de estabilidad adecuada. Así, en este trabajo se reporta que la reacción entre tiourea y bis(etilendiamina) de cobre(II), $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, produce dos tipos de CuS dependiendo de las condiciones de reacción.

Si, además, se toma en cuenta que la cristalinidad de un sulfuro metálico puede ser un factor para controlar la resistencia al ataque del material por otros iones, los resultados de esta investigación, en lo referente a los sulfuros metálicos, se presentarán en dos partes. Una primera parte, estudiando y caracterizando los sulfuros de cobre y los productos obtenidos a partir de su tratamiento térmico. Estos estudios se llevarán a cabo mediante mediciones de: 1) conductividad eléctrica; 2) espectroscopía electrónica; 3) difracción de rayos-X de polvos y 4) imágenes de microscopía electrónica de barrido. En una segunda etapa, se estudiará la reacción entre los diferentes sulfuros de cobre obtenidos cuando son expuestos al ataque de

soluciones que contienen iones Ag^+ , analizando y caracterizando las películas mixtas de $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ eventualmente formadas.

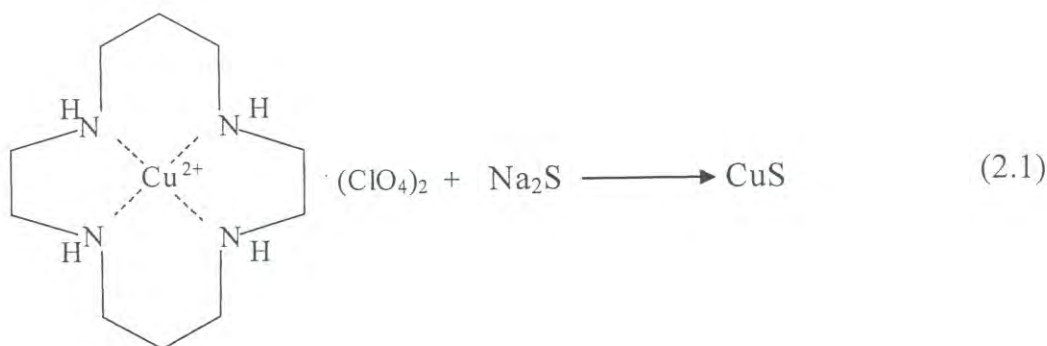
Además, algunos trabajos sobre películas de compuestos de cobre han reportado la presencia de cobre con valencia mixta [11,28], es decir, en dos diferentes estados de oxidación [cobre(I) y cobre(II)]. Las inusuales propiedades físicas del CuS , tales como sus propiedades tipo metálicas y sus colores intensos, son atribuibles a la presencia de dos tipos de átomos de cobre con diferentes estados de valencia y a las interacciones intervalencias que se dan entre estos átomos de cobre. Por lo tanto, un estudio sobre compuestos típicos con valencia mixtas es importante para comprender como las interacciones intervalencia pueden conducir a tales propiedades físicas inusuales en los sulfuros de cobre.

CAPÍTULO 2

PLAN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 Motivo de la Investigación

En el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM), se ha desarrollado una línea de investigación en donde se estudian nuevos materiales electroconductivos basados en sulfuros metálicos (principalmente sulfuro de cobre, CuS) en forma de películas delgadas, depositados sobre sustratos poliméricos a partir de la reacción (2.1) entre un complejo de 1,4,8,11-tetraazaciclodecane (ciclám) con iones cobre(II) y una solución de Na₂S como fuente de iones S²⁻[26]. Estos nuevos materiales tienen propiedades que son de gran interés para la industria eléctrica y electrónica por ser materiales con usos potenciales para la fabricación de dispositivos electro ópticos. Estos resultados han motivado la realización de nuevas investigaciones sobre películas de sulfuro de cobre.



Las investigaciones que son necesarias desarrollar, incluyen el establecimiento de las condiciones óptimas de mejorar la calidad de las películas. Los factores a tomar

en cuenta serán la homogeneidad de las películas obtenidas y la cristalinidad del CuS depositado, así como los tiempos y costos del depósito. Para el mejoramiento de la homogeneidad, es necesario controlar la velocidad de formación del sulfuro de cobre. La cristalinidad del CuS, influye en sus propiedades eléctricas y en su estabilidad química. El sulfuro de cobre obtenido a partir de la reacción (2.1) presenta un bajo grado de cristalinidad[26,27]. Es necesario buscar la manera de controlar las propiedades de los productos obtenidos mediante tratamientos químicos y/o térmicos. Lo anterior permitiría que, mediante dichos tratamientos, puedan obtenerse un gran grupo de materiales con diversas propiedades electrónicas y ópticas específicas.

Una de las aplicaciones potenciales de las películas de sulfuros metálicos es su empleo como electrodos ion selectivos (EIS) por lo que, otra de las motivaciones del presente trabajo es la de determinar si es posible emplear los materiales obtenidos como base para la construcción de un electrodo ion selectivo para la cuantificación de iones cobre(II). Los electrodos selectivos a Cu^{2+} disponibles en el mercado están contruidos por pastillas comprimidas de mezclas de polvos de Ag_2S y CuS [28]. En comparación con estos electrodos comerciales, los electrodos contruidos a partir de películas delgadas, presentan ventajas en su facilidad de fabricación y permiten la elaboración de electrodos de tamaño muy reducido. Debido a estas ventajas es posible que los electrodos de películas tengan una gran posibilidad de uso en diferentes áreas, tal como estudios clínicos en donde es de gran importancia la existencia de microelectrodos para la medición de diferentes electrolitos de la sangre *in situ*. En este trabajo se pretende sintetizar películas de sulfuro de cobre y determinar si es factible su utilización como electrodo ion selectivo. Los factores que se compararán con los electrodos comerciales serán los límites de concentración de iones Cu^{2+} que pueden detectarse y la interferencia de otros iones en dicha cuantificación.

Algunos trabajos sobre películas de compuestos de cobre han reportado la presencia de cobre con valencia mixta[9, 14], es decir, en dos diferentes estados de oxidación [cobre(I) y cobre(II)]. Las inusuales propiedades físicas del CuS, tales como sus propiedades tipo metálicas y sus colores intensos, son atribuibles a la presencia de dos tipos de átomos de cobre con diferentes estados de valencia y a las interacciones intervalencias que se dan entre estos átomos de cobre. Por lo tanto, un estudio sobre compuestos típicos con valencia mixtas es importante para comprender como las interacciones intervalencia pueden conducir a tales propiedades físicas inusuales en los sulfuros de cobre. Uno de los compuestos de cobre con valencia mixta bien conocido es el sulfito de cobre, $\text{Cu}_2(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, llamado sal de Chevreul (por el apellido de su descubridor) y el cual presenta un interés especial por ser altamente estable y por su color rojo intenso[29,30]. Tomando en cuenta lo antes expuesto, en este trabajo se incluye un estudio sobre síntesis y determinación de propiedades magnéticas y espectroscópicas de una sal de Chevreul. El método más común de síntesis de la sal de Chevreul es mediante el flujo de SO_2 a través de una solución de CuSO_4 a una temperatura de 70 °C. Sin embargo, se ha reportado que de esta reacción se obtienen productos laterales que dependen de las condiciones: por ejemplo, la disminución de la concentración de Cu^{2+} durante el progreso de la reacción facilita la coprecipitación de cobre metálico [29]. Estas y otras dificultades reportadas en el control de la composición de la sal de Chevreul probablemente han obstruido estudios adicionales de sus propiedades físicas intrínsecas. En este trabajo se reporta una reacción entre CuSO_4 y NaHSO_3 con el fin de obtener una sal de Chevreul pura, la cual muestre datos reproducibles de XPS, momento magnético, EPR y espectros electrónicos.

2.2 Hipótesis y Metodología

A continuación se presenta un resumen de la metodología que será utilizada para llevar a cabo los objetivos que nos proporcionen.

2.2.1. Optimización de las Condiciones de Síntesis

Para determinar las condiciones de síntesis, es necesario estudiar la influencia de los diferentes parámetros de reacción que deben de ser consideradas para la depósito de películas. Estos parámetros son las siguientes:

1) El ligante empleado para la complejación del ion metálico

La reacción directa entre iones Cu^{2+} y iones S^{2-} en solución acuosa es muy rápida debido a que la constante de disociación del producto CuS es extremadamente baja y lo anterior provoca que el CuS formado según la reacción (2.2) precipite instantáneamente.



En la primera etapa de esta reacción se forma CuS en forma de un coloide y se convierte inmediatamente en covelita en su forma cristalina. Cuando antes de poner los iones Cu^{2+} a reaccionar con los iones sulfuro se forma un complejo del ion metálico con un ligante, el siguiente equilibrio ocurre de manera competitiva con la reacción (2.2)



La constante de equilibrio de esta reacción varía marcadamente dependiendo de las propiedades del ligante. La concentración del ion cobre(II) libre depende de la constante de equilibrio: $K = [\text{CuL}]/[\text{Cu}][\text{L}]$, donde los corchetes

indican las concentraciones molares de cada componente. Es decir, la concentración de Cu^{2+} libre se puede controlar mediante la disociación de complejos de cobre. Así, la formación de CuS puede controlarse mediante el uso de ligantes adecuados. Si la velocidad de reacción es la adecuada, el CuS se deposita sobre un sustrato sumergido en el baño de reacción y se da la formación de películas delgadas. Lo anterior constituye el principio fundamental para la formación de películas y por lo tanto la fabricación de películas de mejor calidad podrá ser regulada mediante la selección de un complejo metal-ligante (quelato) adecuado.

2) La fuente de iones sulfuro

Otra manera de controlar la velocidad de reacción y por lo tanto de controlar la formación y calidad de películas, es mediante la disponibilidad de iones S^{2-} . En este trabajo se pretende utilizar, para un mismo complejo de cobre(II), diferentes fuentes de iones sulfuro. Cuando se utiliza Na_2S como en la reacción (2.1), se necesita un complejo metálico de alta estabilidad, dado que la concentración de iones S^{2-} es elevada. Cuando los iones S^{2-} se generan mediante una reacción de descomposición de compuestos que contienen sulfuro (tales como tiourea y tioacetamida) la concentración de S^{2-} está controlada por la velocidad de descomposición. La combinación adecuada de la fuente de iones S^{2-} y del quelato de cobre, permitirá controlar la velocidad de reacción y por lo tanto se podrá mejorar la calidad de las películas.

3) El ion metálico

Empleando el ligante ciclám se sintetizaron complejos con diferentes iones metálicos y se determinará si es posible sintetizar películas de sulfuros metálicos siguiendo el mismo método. En caso de darse la formación de películas, se estudiará la posibilidad de depositar películas de dos diferentes sulfuros metálicos en capas.

4) Las condiciones de reacción

Obviamente, las reacciones (2.2) y (2.3) y la formación de iones S^{2-} a partir de compuestos como la tiourea y la tioacetamida, dependen de varios factores tales como la temperatura, la concentración el pH y las condiciones de agitación. El estudio del efecto de estos parámetros de reacción es importante para establecer las condiciones de síntesis de películas de alta calidad.

5) El sustrato empleado

Adicionalmente, se detrmínará, para una misma reacción, la influencia del uso de diferentes sustratos para depositar sobre ellos las películas de sulfuro de cobre. Durante el proceso de formación de la película del sulfuro de cobre, se considera que se adhieren al sustrato partículas coloidales de CuS por la influencia de fuerzas físicas tales como las interacciones electrostáticas, razón por la cual la condición de superficie de los sustratos empleados es también un factor importante a considerar en el proceso de formación de películas de alta calidad. Es obvio que sustratos de polímeros tales como polietileno, nailon o polietilentereftalato tienen diferentes propiedades de superficie aun cuando sean sometidas al mismo pretratamiento.

2.2.2. Caracterización de los Materiales Sintetizados.

Se deben de evaluar las posibles diferencias en propiedades de los materiales sintetizados bajo diferentes condiciones. La homogeneidad y la morfología de las películas se estudiarán mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Las propiedades eléctricas se evaluarán por la medición de la conductividad eléctrica de la superficie y por sus valores de conductividad eléctrica a diferentes temperaturas. También, las propiedades ópticas son importantes para la posible aplicación de los materiales sintetizados y éstas se estudiarán mediante espectroscopía electrónica. Los resultados obtenidos para las películas de sulfuro de

cobre(II) sintetizadas en este trabajo, serán comparadas con los obtenidos para la película sintetizada a partir de la reacción (2.1), con el fin de obtener una guía para controlar las propiedades de las películas.

2.2.3. Tratamiento de los Materiales Sintetizados

Una vez que se determinen las condiciones óptimas de reacción y los reactivos adecuados para sintetizar las mejores películas, los diferentes materiales obtenidos serán sometidos a tratamientos térmicos y químicos. Estos tratamientos químicos y/o térmicos se llevarán a cabo, partiendo de los antecedentes de baja cristalinidad de los sulfuros de cobre obtenidos anteriormente. Se espera que algunas de las películas sintetizadas se formen por partículas de CuS en fase amorfa. En este caso, el CuS formado será sometido a un proceso de cristalización mediante tratamiento térmico, dado que la fase amorfa es un estado metaestable. Por otra parte, el CuS en su fase amorfa es un material químicamente activo y es posible cambiarlo a otra fase mediante tratamiento químico.

2.2.4. Caracterización de los Materiales Sintetizados como Electrodo Ion Selectivos.

Para medir la capacidad de los materiales obtenidos para detectar iones, se fabricará una celda electroquímica formada por las películas de los sulfuros metálicos como electrodo de trabajo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Además, así también se determinará cómo detectar interferencias en la respuesta del electrodo por la presencia de otros iones.

2.2.5. Síntesis y Caracterización de Sulfito de Cobre con Valencia Mixta

Se sintetizará un compuesto de cobre puro y estable que presente cobre en los dos estados de oxidación, con el fin de estudiar un compuesto de cobre con valencia mixta y relacionar los métodos de estudio de los estados de oxidación del cobre con los sulfuros de cobre obtenidos en el presente trabajo.

Un estudio de XPS ha revelado que la síntesis de sal de Chevreul mediante el método de reducción de CuSO_4 en solución con un flujo de SO_2 a temperaturas elevadas, produce depósitos de cobre metálico y azufre elemental en la superficie del material obtenido. Por otro lado, el producto rojo obtenido al burbujear SO_2 en una solución de amoníaco/ CuSO_4 muestra un espectro de XPS que es consistente con la fórmula propuesta por el estudio de rayos-X [31]. Sin embargo, se ha reportado que el último producto de esta reducción es un sulfito de cobre(I) y amonio, NH_4CuSO_3 [32]. Así, las sales de Chevreul preparadas por los métodos ya reportados no son puras y, por lo tanto, el estudio de sus propiedades físicas no son completos ni exactos y debido a lo anterior, no se ha reportado una caracterización convincente de estos compuestos de valencia mixta. Es de suponerse que la dificultad en la preparación de sales de Chevreul puras se deba a las fluctuaciones en la concentración de SO_2 y a las variaciones del pH durante las reacciones. Se espera que estos problemas en la síntesis de sales de Chevreul puras, puedan ser resueltos por el uso de sulfitos apropiados como agentes reductores en concentraciones adecuadas. Cuando se utiliza NaHSO_3 como agente oxidante, es de esperarse que el pH del sistema de reacción sea el adecuado para la formación de una sal de Chevreul pura. Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se sintetizó una sal de Chevreul mediante la reducción de CuSO_4 con NaHSO_3 en diferentes condiciones de reacción con el objetivo de obtener los datos magnéticos y espectroscópicos y los cuales resultan ser altamente reproducibles. Usando la sal de Chevreul pura, se pretende confirmar la presencia de la interacción intervalencia mediante el empleo de varias técnicas espectroscópicas y magnéticas.

2.3 Objetivos

- 1) Determinar los materiales y las condiciones óptimas para la fabricación de películas de sulfuro de cobre de buena calidad morfológica variando los quelatos de Cu^{2+} y las fuentes de iones S^{2-} .
- 2) Estudiar la factibilidad de controlar la composición y las propiedades de los productos obtenidos mediante tratamientos químicos y/o térmicos.
- 3) Determinar las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales obtenidos.
- 4) Evaluar el uso de las películas de los diferentes materiales sintetizados como electrodos ion selectivo para la cuantificación de iones cobre(II).
- 5) Sintetizar una muestra de alta calidad de sulfito de cobre con valencia mixta y estudiar sus propiedades magnéticas y espectroscópicas.

CAPÍTULO 3

TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Los materiales utilizados en la realización de este trabajo, a excepción de la etilendiamina, fueron utilizados en su forma comercial, sin posterior purificación. Dichos materiales son los siguientes:

1. 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (ciclám), marca Aldrich Chemical Co., 98% de pureza.
2. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ marca Aldrich
3. Etilendiamina marca Aldrich. Destilada a baja presión sobre sodio metálico y con flujo continuo de nitrógeno.
4. Tiourea marca Aldrich.
5. NaOH marca Merck.
6. AgNO_3 marca Strem Chemicals, Inc.
7. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ marca Aldrich.
8. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ marca Fisher Sci, Co.
9. KNO_3 marca Mallinckrodt.
10. Etanol marca Merck, grado análisis.
11. Metanol marca Merck, grado análisis.
12. KCl marca Aldrich.
13. Indicador TAR [4-(2-tiazolylazo)-resorcinol]
14. 2,9-dimetilfenantrolina (neocupreno), marca Aldrich.
15. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ marca Aldrich.
16. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
17. NiCl_2
18. Películas de nailon6, polietilentereftalato y polietileno, proporcionados por Cosmo Oil, Japón.

3.2 Métodos

3.2.1. Síntesis de quelatos metálicos empleados

En una primera etapa, con el fin de sintetizar diferentes sulfuros metálicos, se procedió a variar el ion metálico empleado, utilizando el mismo ligante (ciclám). Los iones utilizados fueron Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ y Zn^{2+} . En la síntesis de quelatos metálicos de ciclám, excepto para el quelato de cinc, se utilizó etanol como solvente. Las relaciones molares ion metálico:ciclám fueron 1:1.05. El método de preparación de los complejos se describe a continuación:

Síntesis del Quelato de Cobre

0.74 g (2.0 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.40 g (2.1 mmol) de ciclám se disolvieron en 10 mL y 25 mL de etanol, respectivamente. La solución de perclorato de cobre(II) se agregó gota a gota sobre la solución de ciclám en constante agitación, observándose la formación inmediata de un precipitado de color rosa intenso. La reacción se dejó completar por un tiempo de 15 minutos y, posteriormente, el precipitado se filtró sobre papel, se lavó con etanol y se secó en vacío dinámico durante 2.5 horas.

Síntesis del Quelato de Níquel

Siguiendo la misma técnica que para las síntesis anteriores, se hicieron reaccionar soluciones formadas por 0.26 g (2.0 mmol) de NiCl_2 y 0.40 g (2.1 mmol) de ciclám disueltos en 15 mL y 25 mL de etanol, respectivamente. La reacción es mucho más lenta que la del quelato de cobre, por lo que se dejó completar por 2 horas. El producto ya filtrado y secado al vacío durante 4 h es de color violeta claro.

Síntesis del Quelato de Cadmio

0.62 g (2.0 mmol) de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ disueltos en 30 mL de etanol se mezclaron en constante agitación, gota a gota, con una solución formada con 0.42 g (2.1 mmol) de ciclám disueltos en 20 mL de etanol. Se formó un gel de color blanco que precipitó en forma de polvo. Después de dejar en reposo por 15 minutos se filtró sobre papel y se dejó secar en vacío por 3 h. Se obtuvieron 0.50 g de producto.

Síntesis del Quelato de Cinc

1.15 g (4.0 mmol) de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0.97 g (4.97 mmol) de ciclám se disolvieron en 40 mL y 60 mL de agua destilada, respectivamente. La solución de sulfato de cinc se agregó gota a gota sobre la solución de ciclám, sin observarse la formación de turbidez. La solución formada fue calentada y concentrada hasta evaporar la mitad de su volumen y una vez enfriada, se le agregaron aproximadamente 30 mL de acetona. Al agregar la acetona se observó la inmediata formación de turbidez de color blanca. El precipitado se filtró sobre papel, se lavó con acetona y se secó en vacío dinámico. El producto fue un polvo muy fino de color blanco.

Síntesis del Quelato de Plata

0.17 g (1.0 mmol) de $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ disueltos en 5 mL de etanol se mezclaron en constante agitación, gota a gota, con una solución formada con 0.21 g (1.1 mmol) de ciclám disueltos en 20 mL de etanol. Al poco tiempo se formó una solución turbia de color amarillo-verde. Después de filtrar sobre papel, se obtuvo una cantidad muy pequeña de precipitado de color gris metálico.

3.2.2. Depósito de Películas de Sulfuros Metálicos.

Todas las películas de sulfuros metálicos sintetizadas en el presente trabajo se fabricaron utilizando el método conocido como baño químico. Lo anterior basados en las ventajas ya mencionadas.

El procedimiento general para la fabricación de las películas de sulfuros metálicos utilizado en este trabajo, se describe a continuación para la reacción entre $\text{Cu(en)}_2(\text{ClO}_4)_2$ y tiourea, por ser estas películas las que resultaron con mejores características morfológicas. La preparación de todas las películas bajo otras condiciones se llevó a cabo análogamente.

Obtención del Quelato de Cobre con Etilendiamina

Para obtener este quelato, primeramente se disolvieron 2.22 g (6.0 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 30 mL de etanol. A 30 mL de etanol se le adicionaron 0.80 mL (12 mmol) de etilendiamina (en) previamente destilada. Posteriormente, se adicionó la solución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en etanol a la solución de etilendiamina/etanol lentamente y con agitación constante. La solución se dejó reaccionar por aproximadamente 20 minutos. Transcurrido el tiempo de reacción la solución se filtró obteniéndose un polvo muy fino de color violeta, se lavó con etanol y se secó en vacío dinámico por aproximadamente 3 horas.

Pretratamiento del Sustrato

Las películas de polietileno, polietilen tereftalato y nailon que fueron utilizadas como sustratos se lavaron con una solución de detergente y se enjuagaron con agua corriente, posteriormente se sometieron a dos enjuagues (de 5 minutos aproximadamente cada uno) con agua deionizada bajo ultrasonificación. Este tratamiento se realiza con el fin de que el sustrato no contenga impurezas que pudiesen contaminarlo e interferir con la adhesión de la película de Cu_xS sobre éste.

Síntesis de las Películas de Sulfuro de Cobre, CuS

Para la formación de las películas de CuS , primeramente se disuelven en un vaso de precipitados 0.38 g (0.99 mmol) del quelato de cobre(II), $\text{Cu(en)}_2(\text{ClO}_4)_2$, en 125 mL de agua destilada. Posteriormente se adicionan 20 mL de la solución de NaOH 1 M,

manteniendo la agitación constante. La solución formada se coloca en un vaso en un baño con temperatura controlada a la temperatura deseada. En esta solución se introducen las películas de polietilentereftalato suspendidas de un alambre y una vez que se alcanzó la temperatura programada se le adicionan muy lentamente 40 mL de una solución de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.1 M, previamente llevada a la temperatura de síntesis.

Se dejó reaccionar por espacio de 5 horas aproximadamente. Pasado este tiempo, las películas de CuS formadas se extrajeron del baño de reacción y se enjuagaron con agua destilada y, posteriormente, se secaron en vacío dinámico.

Por último, la suspensión reaccionante se filtró para obtener el polvo de CuS que precipitó tras la síntesis de las películas para caracterizarlo posteriormente por diversos métodos.

Temperatura de Reacción

Todas las síntesis de películas en su primer etapa se llevaron a cabo a una temperatura de 25 °C. Los estudios más completos se realizaron sobre las películas de sulfuro de cobre obtenidas por reacción entre $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{ClO}_4)_2$ y tiourea, las cuales son las películas base de los estudios de este trabajo. Se llevó a cabo el mismo procedimiento de síntesis para la fabricación de películas a tres diferentes temperaturas. Las temperaturas seleccionadas fueron de 10.0, 20.0 y 30.0 °C y se controlaron con el uso de un baño de temperatura controlada marca Cole-Palmer con una precisión de ± 0.1 °C.

3.2.3. Tratamiento de las Películas

Las películas de CuS fueron sometidas a dos tipos de tratamientos: térmico y químico. Ambos tratamientos se hicieron con el fin de modificar las propiedades de estas películas.

Tratamiento Térmico

Películas y polvos de los sulfuros de cobre sintetizados a 10 y 30 °C, denominados de aquí en adelante como CuS10 y CuS30, respectivamente, se sometieron a calentamiento en una estufa con vacío a 50, 100 y 150 °C por espacio de 6 horas, al final de la cual se enfriaron manteniendo el vacío. Los productos del calentamiento de las películas CuS10 y CuS30 a 100 °C, se denominaron CuS10C y CuS30C, respectivamente.

Tratamiento Químico

El tratamiento químico de las películas consistió en colocar las películas de CuS10, CuS30, CuS10C y CuS30C en un vaso de reacción conteniendo una solución de nitrato de plata, AgNO_3 , para lo cual previamente se disolvieron 0.34 g (aproximadamente 2 mmol) de AgNO_3 en 175 mL de agua destilada. La temperatura de la reacción fue de 10 °C durante 3 horas. Pasado este tiempo se aumentó la temperatura a 40 °C, manteniéndose así por 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo del tratamiento se sacaron las películas y se enjuagaron con agua destilada y posteriormente se sumergieron en un vaso conteniendo etanol. Por último, se secaron en un desecador con vacío dinámico.

Tratamiento del Polvo de CuS

Debido a que la cantidad de CuS depositado sobre las películas de sustrato fue muy pequeña y no fue suficiente para realizar la caracterización del material formado después del tratamiento, se obtuvieron los polvos que precipitan durante la reacción de depósito, con el fin de someterlos a los mismos tratamientos que las películas.

El polvo de CuS10 se hizo reaccionar con AgNO_3 para lo cual se disolvieron 1.33 g (7.85 mmol) de AgNO_3 en 50 mL de agua destilada en un vaso de reacción, el cual se mantuvo a una temperatura constante de 10 °C. Se esperó unos 20 minutos aproximadamente para que la solución adquiriera esta temperatura y posteriormente

se adicionaron 0.250 g (2.62 mmol) del polvo de CuS10, dejándolo reaccionar por 3 horas a esta temperatura. Después se aumentó la temperatura a 40 °C y se mantuvo ésta por 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el polvo se filtró y se lavó 3 veces con agua destilada y una vez con etanol. Por último se colocó en un desecador con vacío.

Este último procedimiento se siguió para el caso del polvo de CuS30, pero cambiando las condiciones de temperatura. En este caso se disolvieron 1.33 g (7.85 mmol) de AgNO₃ en 50 mL de agua destilada en un vaso de reacción, el cual se mantuvo a una temperatura de 30 °C por aproximadamente 20 minutos para que la solución adquiriera dicha temperatura. A continuación se agregaron 0.250 g (2.62 mmol) del polvo de CuS30, dejándolo reaccionar por 2 horas en constante agitación. Después se aumentó la temperatura a 50 °C, manteniéndose así por 3 horas. El polvo se filtró y se lavó con agua destilada y posteriormente con etanol. Finalmente se secó a vacío por un periodo de 3 horas,

3.3 Caracterización de los Materiales

La caracterización se realizó tanto en las películas de CuS como en los polvos precipitados en el baño de reacción. Para la evaluación de la calidad de las películas obtenidas se utilizó, como una referencia, la película sintetizada a partir de la reacción (2.1). Las técnicas de caracterización, así como los equipos utilizados se detallan a continuación.

3.3.1. Análisis Elemental

La cuantificación de cobre y azufre se llevó a cabo en el laboratorio mediante técnicas colorimétricas. En una primera etapa, la muestra en polvo, fue sometida a una digestión con ácido. Los análisis elementales para carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron en los laboratorios *Dessert Analytics* de Tucson, Arizona.

3.3.2. Difracción de Rayos-X de Polvos

Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron por medio de un difractómetro Rigaku Geigerflex utilizando la radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) en un analizador curvo de grafito.

3.3.3. Conductividad Eléctrica

Las mediciones de conductividad eléctrica se realizaron utilizando dos métodos diferentes: el método estándar de dos contactos y el de cuatro puntos de van der Pauw. Dichas mediciones se llevaron a cabo tanto en las películas como en los polvos precipitados en el baño de reacción.

Medición de Conductividad Eléctrica en Películas

La conductividad eléctrica de las películas se midió por medio del método de cuatro puntos de van der Pauw en un tubo adecuado para producir vacío. Dentro del tubo se colocó la película de sulfuro metálico, a la cual se le determinaron los valores de conductividad a diferentes temperaturas. La película de aproximadamente 0.5×0.5 cm se fijó sobre un soporte de teflón y en las esquinas le fueron fijados cuatro electrodos de cobre utilizando pintura de plata para tener contacto adecuado en la medición. Una vez que la película se montó, se evacuó el aire del tubo con el fin de evitar interferencias en las mediciones.

La primera medición se efectuó a temperatura ambiente y las subsecuentes se realizaron disminuyendo la temperatura hasta aproximadamente $-180 \text{ }^\circ\text{C}$. Dicha disminución en la temperatura se logró introduciendo gradualmente el tubo de medición, después de cada toma de valores, en un tanque que contiene nitrógeno líquido. Los valores obtenidos se graficaron para analizar el comportamiento eléctrico de las películas

También, se llevaron a cabo mediciones de resistividad de superficie en las películas por un método estándar de conductividad de dos electrodos, utilizando alambres de cobre y Aquadag [33]. Las mediciones se llevaron a cabo en películas de dimensiones aproximadas de $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ y fijando los alambres con Aquadag en dos orillas paralelas de las películas.

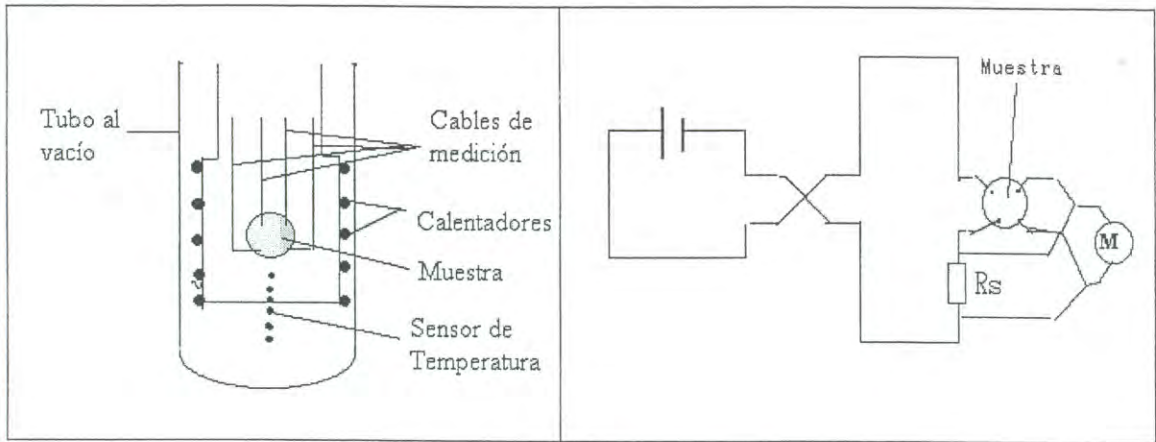
En la figura 2 se esquematizan los dos arreglos empleados para la medición de conductividad eléctrica, tanto el método de cuatro puntos de van der Pauw como el de resistividad eléctrica de superficie.

Medición de Conductividad en los Polvos

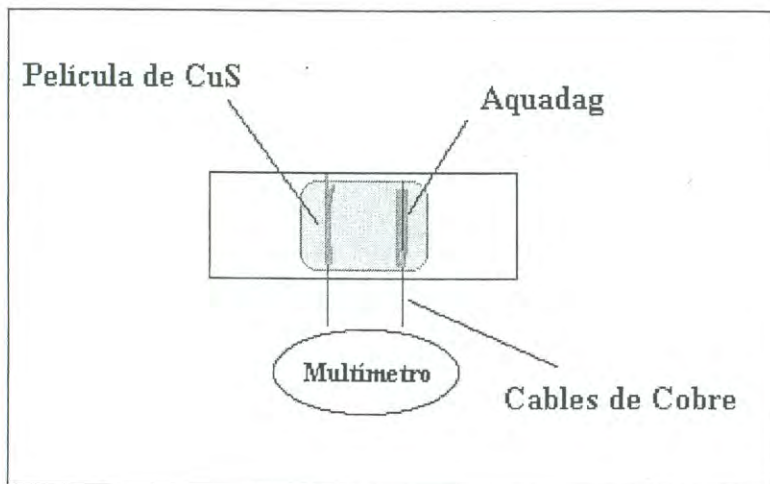
Siguiendo el método descrito en la sección anterior para las mediciones de propiedades eléctricas de películas, se llevaron a cabo mediciones de conductividad a los polvos de sulfuro de cobre. Para poder realizar las mediciones se fabricaron pastillas con los polvos. Las pastillas se fabricaron introduciendo una pequeña cantidad de material en un molde cilíndrico de aproximadamente 6 mm de diámetro. A dicho molde se le hizo vacío y posteriormente se colocó en una prensa para comprimir el material hasta aplicar una presión de aproximadamente 12,000 libras. Las pastillas formadas son compactas y homogéneas.

3.3.4. Espectros Electrónicos.

Los estudios de espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis) se llevaron a cabo en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer, modelo Lambda 2. En el compartimiento de referencia del espectrofotómetro se colocó un trozo del sustrato limpio y en el compartimiento de la muestra, se colocó la película del sulfuro de cobre depositado sobre el sustrato. El rango de longitud de onda que se empleó para las mediciones fue el comprendido entre los 200 y 1100 nm.



(a)



(b)

Figura 2. Esquema de los dos arreglos empleados para medir conductividades eléctricas en las películas de sulfuros metálicos: a) arreglo para mediciones de conductividad eléctrica mediante el método de cuatro puntos de van der Pauw y (b) arreglo para medir resistividad eléctrica de superficie.

3.3.5. Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes de electrones secundarios (SE) y la composición de las películas se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5410LV operando a 25 kV y equipado con un analizador de EDS (Energy-dispersive spectroscopy) marca Oxford. Cuando se requirió observar morfología, se prepararon las muestras con un recubrimiento de una fina película de oro. Sobre las muestras sin ningún tratamiento, se determinó su composición química mediante análisis de EDS.

3.4 Fabricación Electrodo Ion Selectivos.

Para estudiar la utilidad de las películas como electrodos ion selectivos se utilizaron las películas de los diferentes materiales como electrodo de trabajo y se midió la diferencia de potencial contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl que se genera en una solución electrolítica de KNO_3 0.1 M (soporte electrolítico), a la cual se le adicionó una solución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a diferentes concentraciones. La diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia se midió con el uso de un electrómetro Keithley 614 (impedancia de entrada $> 5 \times 10^{13} \Omega$).

El arreglo de la celda se muestra en la figura 3 y consiste en un electrodo de trabajo fabricado con una película de sulfuro de cobre de dimensiones de 8.5×28 mm, el cual se monta sobre un soporte de teflón. La parte superior de la película se conecta a un alambre de cobre con Aquadag y un área de aproximadamente 8.5×18 mm se sumerge en la solución de muestra. El electrodo de trabajo se coloca frente al electrodo de referencia con una separación de 10 mm.

DISPOSICIÓN DE LOS ELECTRODOS

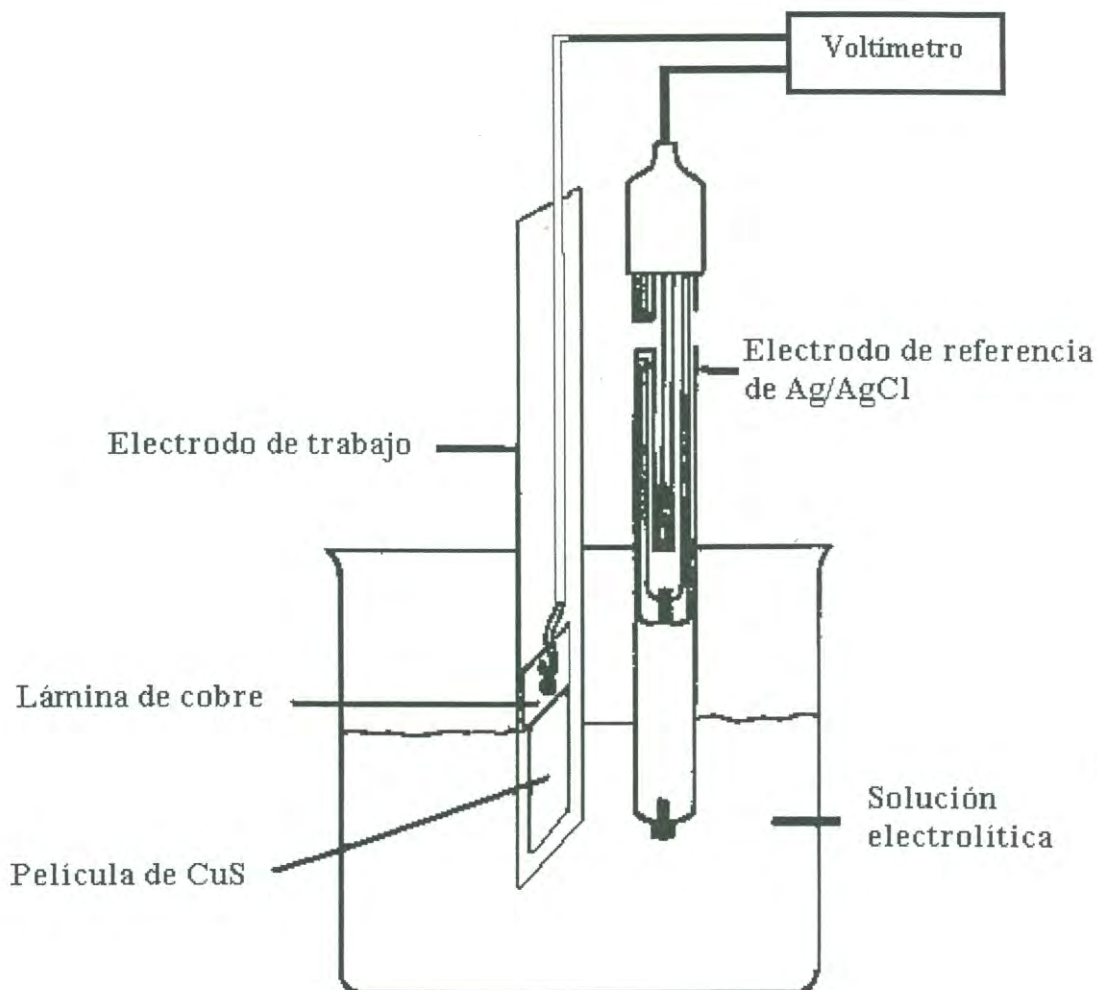


Figura 3. Arreglo de la celda empleada para la determinación cuantitativa de los diversos cationes cuando las diferentes películas de sulfuro de cobre sintetizadas se emplearon como electrodos de trabajo. Las dimensiones de las películas empleadas como electrodo de trabajo fueron de 8.5 x 18 mm y se utilizaron montadas sobre un soporte de teflón.

Para realizar las cuantificaciones de cobre(II) se prepararon diluciones seriadas de las soluciones de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ partiendo de una solución madre 0.01 M. Esta solución se preparó disolviendo 0.37 g (1.0 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y aforando a 25 mL con una solución de KNO_3 0.1 M. El intervalo de concentración de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue desde 10^{-3} hasta 10^{-7} M.

Para llevar a cabo las mediciones se sumergieron los electrodos en vasos de precipitado conteniendo 10 mL aproximadamente de cada una de las diluciones. Todas las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones experimentales, es decir, temperatura a 298 K (25 °C), la misma distancia entre electrodos y tiempo de exposición de 15 minutos, tomando la lectura cada 5 minutos (0, 5, 10 y 15 minutos).

Determinación Colorimétrica de Cobre

Se utilizó el método espectroscópico con el fin de verificar las concentraciones de cobre de las soluciones empleadas como soluciones patrón en las determinaciones potenciométricas, El procedimiento llevado a cabo se detalla a continuación:

A 10 mL de cada una de las soluciones de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se les adicionó 20 mg de HONH_3Cl y 20 mg de ácido tartárico para reducir el cobre(II) a cobre(I). Posteriormente se les agregó un exceso de 2,9-dimetilfenantrolina (neocupreno), el cual tiene la función de coordinar al cobre(I) para formar un compuesto colorido. La coloración de la solución es proporcional a la concentración de cobre presente en la solución. Las soluciones se aforaron a 25 mL. Se tomó una porción de cada una de las soluciones para medir la absorbancia a una longitud de onda de 455 nm. La concentración se calculó con un coeficiente de extinción molar para el cobre de $7800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Determinación de la Interferencia de los Iones Cloruro y Diversos Cationes

Los electrodos selectivos para iones cobre(II) disponibles en el mercado presentan interferencia en presencia del anión cloruro y con algunos cationes metálicos como los iones Ag^+ , Fe^{3+} y Zn^{2+} (a concentraciones elevadas). Partiendo de este hecho, en este trabajo se estudio, por separado, la influencia de estos cuatro iones en la cuantificación de iones cobre(II). El procedimiento para llevar a cabo este estudio se describe a continuación.

Iones cloruros

Se preparó una solución madre de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.01 M, empleando una solución de KCl 0.1 M como solvente y a partir de ésta solución madre, se prepararon diluciones tomando alícuotas de esta solución y aforando a un volumen determinado con una solución de KCl 0.1 M. La concentración de cobre en las soluciones cambió, mientras que la concentración del ion cloruro se mantuvo constante.

Cationes

Se determinó la influencia de diversos cationes en la cuantificación de iones cobre(II). Específicamente se estudio la influencia de Ag^+ , Fe^{3+} y Zn^{2+} . El procedimiento de fabricación de la celda es el mismo, pero las soluciones se hicieron de manera que contuvieran una cantidad constante de iones cobre(II) mientras que la concentración del catión a estudiar se fue variando.

3.5 Síntesis y Caracterización de un Compuesto Estable de Cobre con Valencia Mixta

La sal de Chevreul se sintetizó mediante calentamiento de una solución de CuSO_4 y NaHSO_3 a una temperatura de entre 60 y 70 °C por 3 h. La concentración de CuSO_4 fue alterada entre 0.6 y 0.8 M, y la razón molar $\text{NaHSO}_3/\text{CuSO}_4$ entre 1.1 y 1.7. Todos los materiales obtenidos bajo estas diferentes condiciones reprodujeron todas

las propiedades magnéticas y espectroscópicas reportadas en este trabajo. La formación de la sal de Chevreul fue confirmada por difracción de rayos-X de polvos.

El patrón de difracción de rayos-X de polvo se obtuvo en un difractómetro Rigaku Geigerflex con radiación $K\alpha$ del cobre. El espectro de XPS fue obtenido en un espectrómetro Kratos 165 Ultra con radiación $K\alpha$ del magnesio en la Universidad de Arizona. Se observó un pico angosto correspondiente a los electrones centrales 1s del oxígeno con un ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM) de 1.9 eV. La energía de enlace asumida para este pico fue 532.4 eV [31] y fue utilizada como referencia para la determinación de la energía de enlace de otros picos. El espectro de resonancia del espín del electrón (RSE) fue obtenido para la muestra pulverizada con el uso de un espectrómetro RSE de banda-X Bruker ESP 300 en la Universidad de Arizona. Los factores g se determinaron mediante un programa de simulación de computadora [34]. La susceptibilidad magnética fue determinada con una balanza de susceptibilidad automagnética Johnson Matthey calibrada con agua (0.720×10^{-6} emu cm^{-3}). La susceptibilidad molar χ fue corregida para contribuciones diamagnéticas del SO_3^{2-} (38×10^{-6} emu mol^{-1}) y del agua (13×10^{-6} emu mol^{-1}). El momento magnético se calculó de la relación $\mu = 2.83(\chi T)^{1/2}$ BM, sin corrección del paramagnetismo independiente de la temperatura. Los espectros electrónicos se obtuvieron con un espectrómetro de UV-Vis Varian DMS 80 equipado con un adaptador de reflectancia difusa. El espectro de IR se obtuvo para la muestra pulverizada con un espectrómetro FT IR Perkin-Elmer 1600 equipado con una unidad de reflectancia difusa bajo atmósfera de nitrógeno. Las bandas vibracionales del SO_3^{2-} fueron asignadas por comparación de los espectros de las muestras tratadas y no tratadas con D_2O .

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Síntesis de Quelatos Metálicos

Como producto de las síntesis de quelatos de cobre, cinc, níquel y cadmio con ciclám como ligante se obtuvieron polvos finos de colores rosa, blanco, lila y blanco, respectivamente. En los tres casos, los rendimientos fueron buenos y presentaron alta solubilidad en agua. El quelato de níquel de color lila en polvo cambia a color amarillo en solución acuosa. En el caso del quelato de plata, se obtuvo un rendimiento muy bajo y el precipitado, originalmente de color blanco, se fue oscureciendo al contacto del aire y en presencia de la luz. Debido a lo anterior, el quelato ciclám-plata fue sintetizado siguiendo el mismo procedimiento pero protegiendo el medio de reacción y el producto de la luz, mediante el uso de hojas de aluminio.

4.2 Síntesis de Películas de Sulfuros Metálicos

Se obtuvieron películas de sulfuros de diferentes metales utilizando un procedimiento similar al que se describió para la síntesis de CuS, cambiando únicamente el ion metálico que forma el quelato. Se utilizó como referencia una película de sulfuro de cobre la cual se sintetizó mediante la reacción entre el complejo Cu-ciclám y Na₂S siguiendo el procedimiento reportado anteriormente [26] y el cual se describe detalladamente en la parte experimental.

Las películas se inspeccionaron visualmente en microscopio óptico. La calidad de las películas de sulfuro de cobre depositadas sobre sustratos de polietileno, está estrechamente relacionada a las condiciones en que se lleve a cabo la síntesis. Aún cuando se mantuvieron fijas las concentraciones de los reactivos, la apariencia y firmeza de las películas de sulfuro de cobre fueron diferentes dependiendo del tamaño del vaso de reacción, de las temperaturas y de los tiempos de reacción. Se pudo

observar que el espesor de las películas, para las mismas condiciones de volumen y temperatura de reacción, estuvo relacionado directamente con el tiempo de reacción. Este aumento de espesor se observó por medio del oscurecimiento de la película al ir variando el tiempo: es decir, las películas conservaron el mismo color, pero dejaron pasar una cantidad menor de luz. Sin embargo, cuando la película se dejó sumergida en el vaso de reacción por 12 horas o más, la película de sulfuro de cobre se desprendió del sustrato.

A temperaturas de 20 °C y menores, la reacción se retardó significativamente y fue necesario aumentar el tiempo de reacción para depositar una película con características morfológicas semejantes a las películas utilizadas como referencia. Los picos de difracción de rayos-X de los polvos de sulfuro de cobre precipitados en el baño de reacción utilizado para la depósito de las películas fueron muy poco intensos. Estos picos se presentaron centrados en las posiciones correspondientes a los patrones de difracción de covelita. El hecho de que sean picos anchos y de baja intensidad es atribuido a la baja cristalinidad del compuesto obtenido.

Cuando se intentó depositar películas de otros sulfuros metálicos, siguiendo el mismo procedimiento que el de las películas de sulfuro de cobre de referencia y utilizando los quelatos metálicos sintetizados, solo se obtuvieron resultados positivos para las películas de sulfuro de níquel y para las películas de sulfuro de cadmio. En el caso de las reacciones entre el quelato de plata y el de cinc con Na_2S , las reacciones fueron demasiado rápidas y por lo tanto se obtuvieron precipitados de forma inmediata. Lo anterior trajo como consecuencia que no se diera la formación de películas sobre el sustrato. Para el caso de la reacción del quelato de níquel con el sulfuro de sodio sí se obtuvieron películas, pero demasiado delgadas. Para el caso de la reacción entre el quelato de cadmio y el Na_2S , la reacción procedió muy lentamente y aún cuando fue posible obtener películas, el tiempo de formación fue muy largo (días) y la cantidad adherida al sustrato fue extremadamente pequeña.

4.2.1 Efecto del Sustrato

Como se describió en la parte experimental, se llevaron a cabo reacciones de depósito química de películas de sulfuro de cobre sobre diferentes sustratos plásticos, a saber: películas de polietileno, polietilentereftalato (PET) y nailon-6. La formación de la película de sulfuro de cobre se dio mediante la reacción ya antes reportada entre el quelato de ciclám-cobre(II) y Na_2S [26]. Los tres diferentes sustratos fueron sumergidos en un mismo baño de reacción, para asegurar que el CuS se deposite en las mismas condiciones de reacción. En la figura 4 se presenta la gráfica que muestra la relación entre la resistencia eléctrica relativa $[\text{R}(T \text{ K})/\text{R}(298 \text{ K})]$ en función de la temperatura para las tres películas de sulfuro de cobre sintetizadas sobre diferentes sustratos plásticos. En la figura 4 se puede observar que el comportamiento de la resistividad relativa con relación a la temperatura para los casos en que se utilizaron los soportes de nailon y PET, difiere del observado para el soporte de polietileno. Los espectros UV-Vis que se obtuvieron para las diferentes películas no mostraron diferencias con las ya reportadas para el soporte polietileno.

La diferencia de las propiedades eléctricas puede explicarse con base a las propiedades macroscópicas, tales como el contacto entre las partículas de CuS y también el contacto de las películas de CuS sobre la superficie de los diferentes sustratos. Este efecto se observó mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido, las cuales indican que la morfología de las películas varía para los diferentes soportes que se emplearon, como se puede observar en la figura 5. En esta figura puede observarse que la película de CuS que se deposita sobre nailon-6 presenta una morfología diferente a las que se obtienen sobre polietileno y sobre PET. Lo anterior

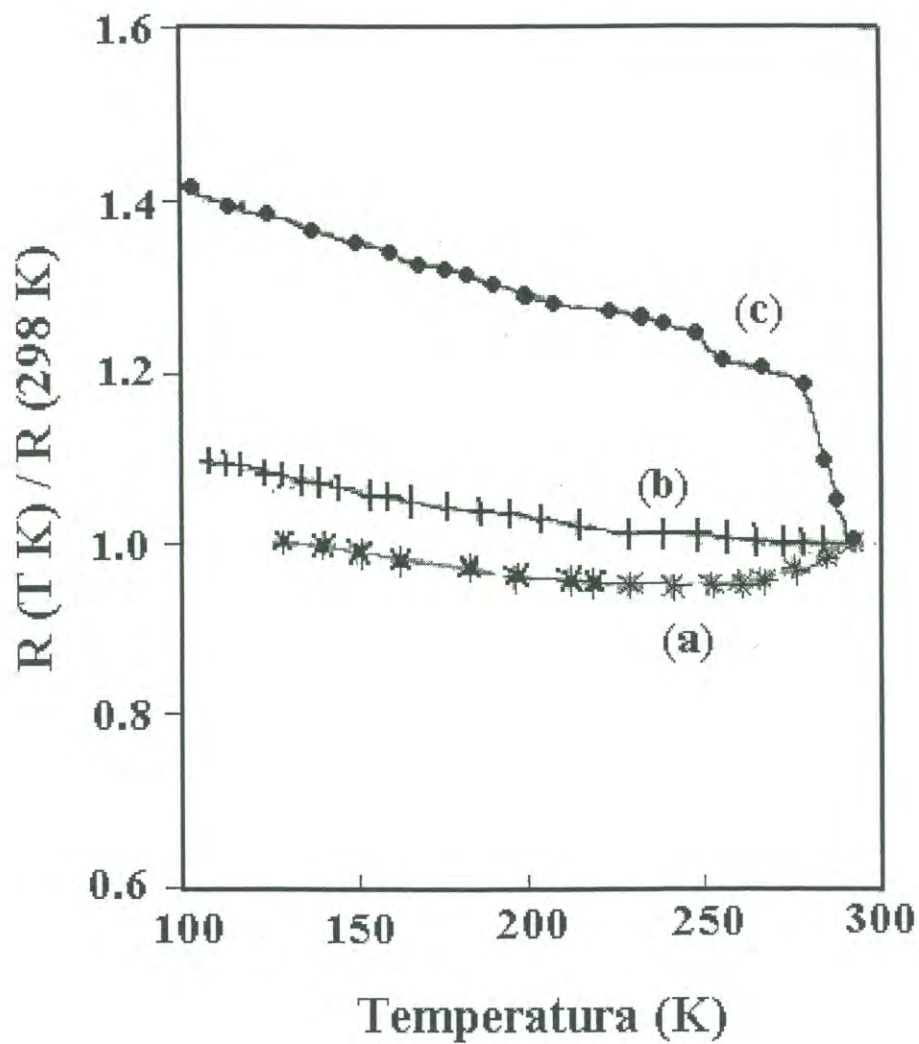
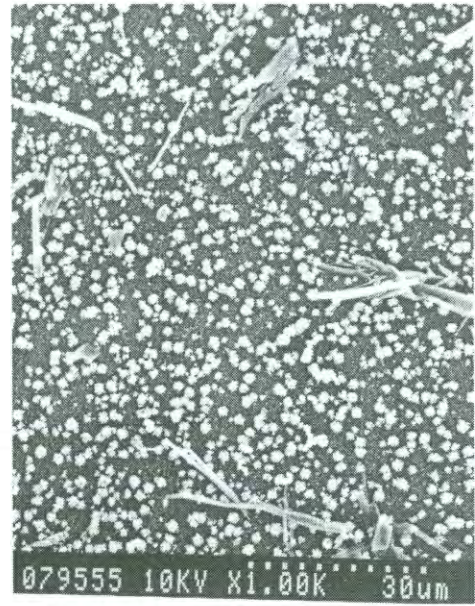


Fig. 4. Comportamiento de la resistividad relativa del CuS sintetizado sobre diferentes sustratos en función de la temperatura: (a) Polietileno; (b) Nailon 6; (c) Polietilentereftalato.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Fotografías de microscopio electrónico de películas de CuS sobre: (a) Polietileno; (b) Nailon y (c) Polietilentereftalato.

puede deberse a que, en el caso del nailon-6 puede ocurrir la formación de algún tipo de acoplamiento entre los sitios activos de este polímero y los iones cobre empleados. Para ampliar los estudios del fenómeno anterior, se llevaron a cabo estudios de XPS sobre las películas de sulfuro de cobre sintetizados sobre los tres diferentes sustratos plásticos y estos estudios mostraron diferencias entre las especies de iones cobre. En contraste con las películas de sulfuro de cobre depositadas sobre polietileno o PET, se pudo observar que los átomos de cobre de las películas de sulfuro de cobre depositadas sobre nailon-6 están en el estado de valencia mixta de cobre(I) y cobre(II), observándose un pico de Cu $2p_{3/2}$ a 932.8 eV acompañado por un hombro a una energía entre 1 y 2 eV mayor y por un satélite “shake-up” a 945 eV, característicos de las especies de Cu(II). Adicionalmente, se obtuvo un pico de Cu $2p_{1/2}$ a 952.5 eV característico de cobre(I), acompañado por un hombro a una energía entre 1 y 2 eV mayor y por un satélite “shake-up” a 964 eV, indicando que existe una mezcla de especies de Cu(I) y de las especies de Cu(II) en estas películas.

Los resultados de XPS detallados anteriormente pueden deberse a dos posibles fenómenos: 1) que los átomos de oxígeno de los grupos C=O de amida del nailon-6 estén coordinando al cobre y que esta coordinación estabilice a las especies Cu(II) y 2) que algún compuesto de cobre(II) sea adsorbido por la superficie del sustrato previo a la formación de la película de sulfuro de cobre que solo presenta cobre(I).

4.3 Síntesis de Películas de Sulfuros Metálicos Compuestos

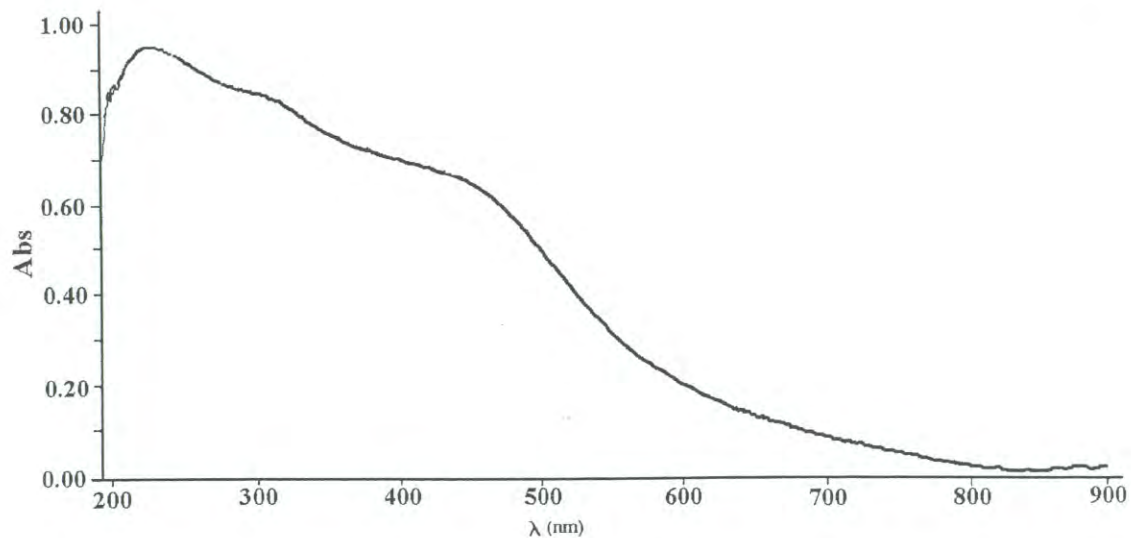
Partiendo de que el quelato de níquel sí puede reaccionar con el ion sulfuro para obtener películas de sulfuro de níquel, se procedió a depositar una película compuesta de sulfuro de cobre y níquel, mediante la reacción de sulfuración sobre una solución formada por una mezcla del quelato de cobre y del quelato de níquel. La apariencia de la película fue muy similar a la de sulfuro de cobre, puesto que el producto también resultó ser un polvo de color café oscuro. Sin embargo, la película de sulfuros

compuestos de cobre y níquel fue diferente a la de sulfuro de cobre como puede notarse en los espectros de absorción electrónica mostrados en la figura 6. En el espectro puede observarse que la película de sulfuros compuestos, presenta, además de la banda a ~ 450 nm del sulfuro de cobre, una absorción a ~ 310 nm.

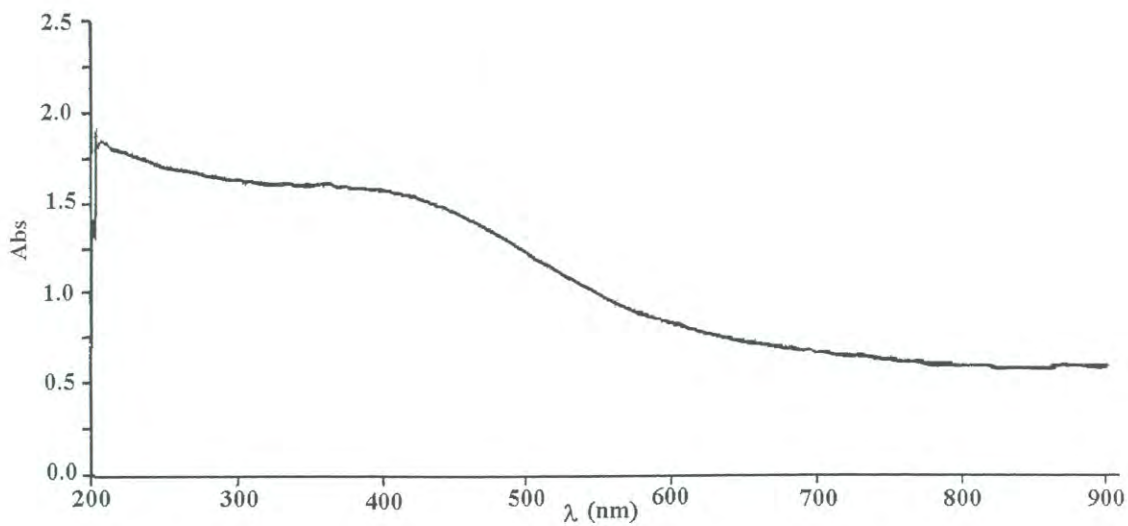
Los valores de resistividad eléctrica superficial tanto para el CuS como para el CuS/NiS fueron del orden de $10 \text{ K}\Omega \square$. Sin embargo, el comportamiento de la resistividad eléctrica con relación a la temperatura se modifica radicalmente como se muestra en la figura 7. Así, mientras en el sulfuro de cobre se observa un comportamiento metálico en el rango de temperatura de ~ 240 - 300 K, en el caso del sulfuro compuesto de cobre y níquel se observa un comportamiento eléctrico semiconductor en todo el rango de temperatura estudiado (100 - 300 K).

La diferencia en el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura, así como las diferencias en el espectro UV-Vis, son indicativas de que el níquel está entrando de alguna forma en la composición de la película. Para obtener mayor información sobre la morfología y la composición de las películas de sulfuro de cobre se llevaron a cabo estudios de microscopía electrónica y de espectroscopía de fotoelectrón de rayos-X.

En la figura 8 puede observarse el espectro de XPS de la película de CuS/NiS. En este espectro se pudieron observar picos característicos de níquel, cobre y sodio. A partir de este espectro se determinó con base en las intensidades relativas de las señales, que la cantidad de níquel presente en la película es muy pequeña ($\text{Ni/Cu} = 0.028$), en cambio la cantidad de sodio presente ($\text{Na/Cu} = 0.18$) fue apreciablemente mayor a la que se esperaba. La presencia de dichas concentraciones de sodio puede deberse a deficiencias en el lavado de la película y que, por lo tanto, éstas contengan cantidades apreciables de iones sodio provenientes del sulfuro de sodio empleado en la síntesis.



(a)



(b)

Fig. 6. Espectro de absorción electrónica para las películas de: (a) sulfuro de cobre y níquel en relación molar Cu: Ni 5:1 y (b) sulfuro de cobre

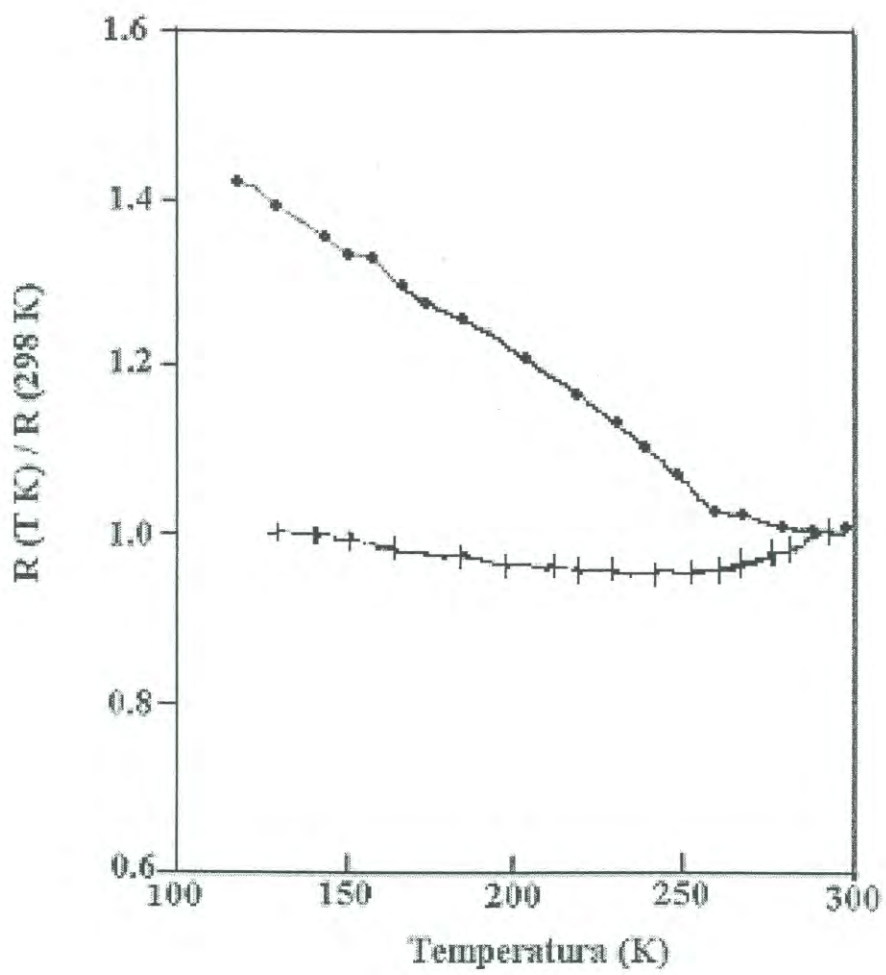


Fig. 7. Comportamiento de la resistividad relativa de los polvos de CuS y de CuS/NiS, en función de la temperatura.

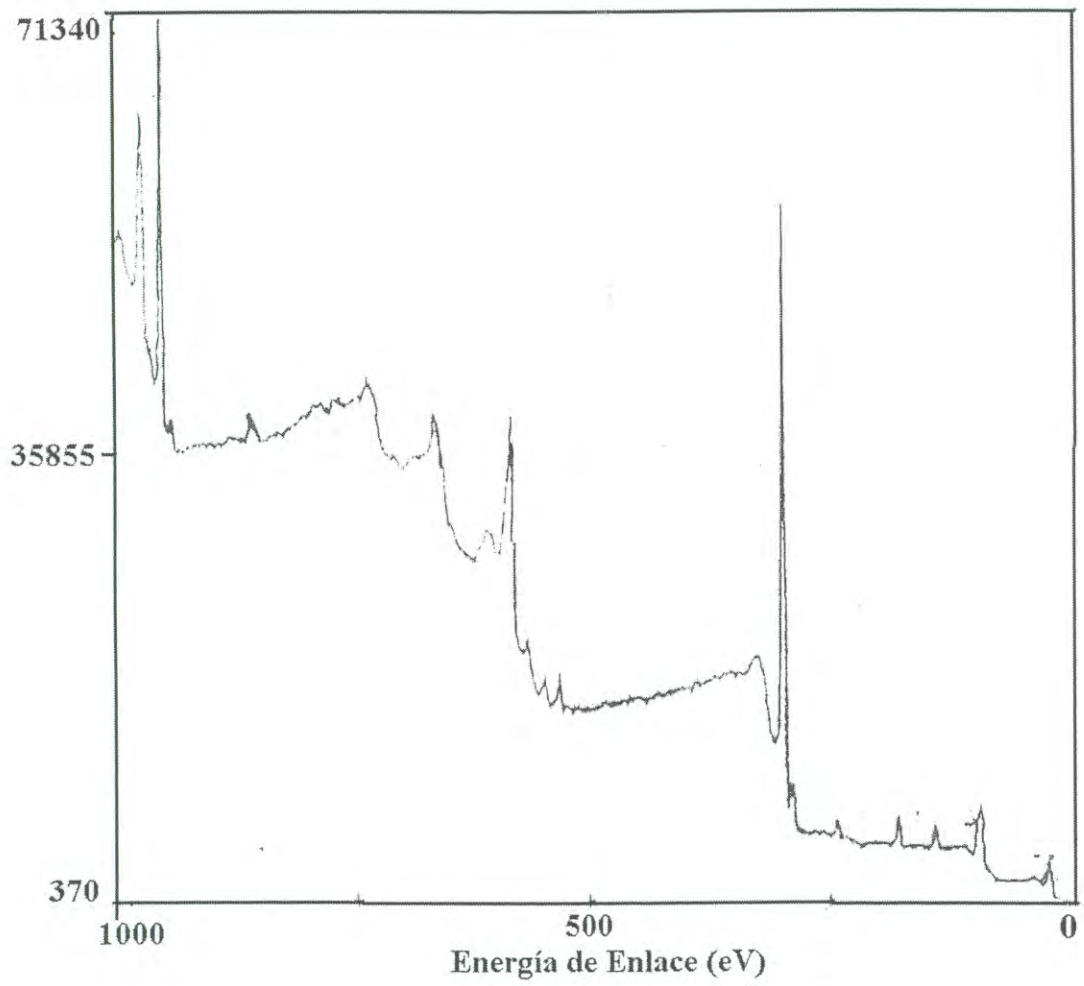


Figura 8. Espectro de XPS para la película de CuS/ NiS

Las propiedades eléctricas observadas indican que la pequeña cantidad de níquel contenido en la película debe de tener influencia en las características de la misma. Las fotografías obtenidas con el microscopio electrónico que se presentan en la figura 9, muestran que la presencia de níquel en la síntesis de las películas influye en el depósito del sulfuro de cobre, pudiéndose observar que cuando se empleó el quelato de níquel en la síntesis se obtuvieron películas más homogéneas y con disminución apreciable de cristales sobre la superficie de las mismas.

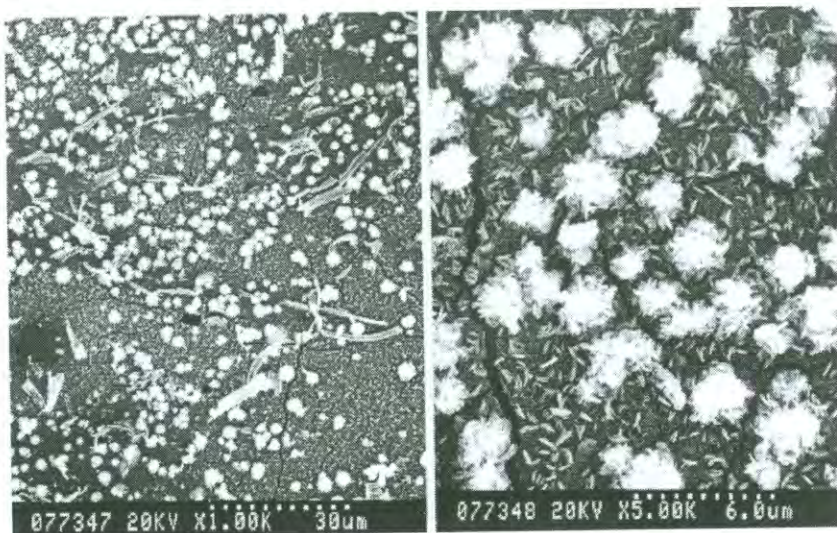
4.4 Optimización de Condiciones de Depósito

4.4.1 Combinación de Quelatos Metálicos y Fuentes de Iones Sulfuros

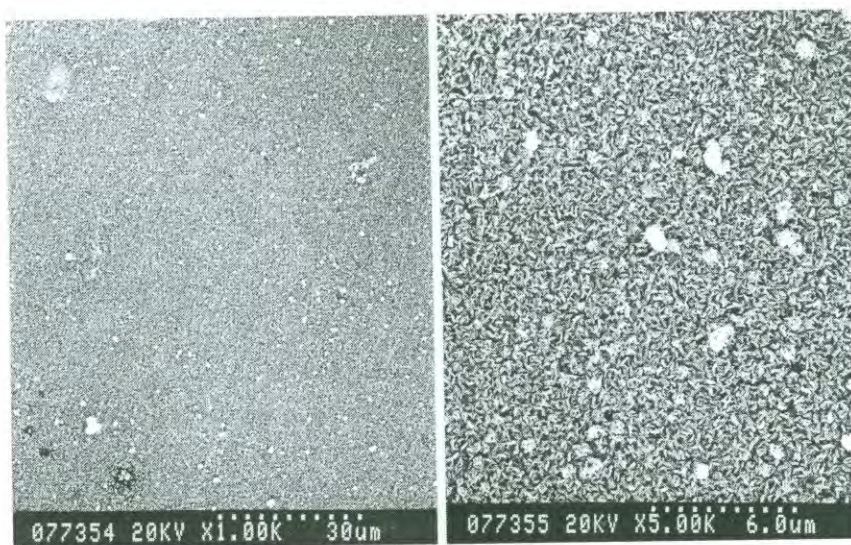
A partir de los resultados anteriores, en donde sulfuro de cobre resultó ser el compuesto que presentaba mejores resultados con relación al depósito de películas, se procedió a estudiar el depósito de este compuesto y así determinar las condiciones óptimas para sintetizar películas de mejor calidad.

En este trabajo se estudiaron las reacciones que ocurren entre algunos quelatos de cobre(II) con diferentes constantes de estabilidad y diferentes compuestos que proporcionan iones sulfuros. Los compuestos de cobre(II) empleados en este trabajo fueron: **(I)** Cu(ciclam)(ClO₄)₂, **(II)** Cu(en)₂(ClO₄)₂, y **(III)** Cu(pirazina)(NO₃)₂; el orden de estabilidad de estos quelatos es **I > II > III**. Los compuestos de azufre utilizados como fuentes de iones sulfuros fueron: Na₂S, Na₂S₂O₃ y tiourea. Los resultados de estas reacciones se muestran de manera resumida en la Tabla 1.

La reacción entre [Cu(en)₂]²⁺ y tiourea produjo una película de CuS delgada homogénea sobre un sustrato polimérico. La reacción entre tiourea y el complejo **I**, bajo las mismas condiciones, produjo una película heterogénea sobre el sustrato



(a)



(b)

Figura 9. Imágenes de SEM para películas de: (a) CuS/polietileno; (b) CuS/NiS/polietileno.

TABLA 1. Resultados de las reacciones entre quelatos de cobre y compuestos sulfurados.^a

Reacción Número	Quelato	Fuente de Sulfuro	Resultados		Patrón XRD	Nombre de la muestra
			Precipitado	Película		
1 ^b	Cu(cyclam) ₂ (ClO ₄) ₂	Na ₂ S	Café Oscuro	Café	Amorfo	CuS-Cyclam
2		CS(NH ₂) ₂	Verde	Verde	Amorfo	
3		Na ₂ S ₂ O ₃	No	No	----	
4	Cu(en) ₂ (ClO ₄) ₂	Na ₂ S	Verde Oscuro	Café	ND ^c	
5		CS(NH ₂) ₂	Verde Oscuro	Verde	Amorfo	CuSen
6		Na ₂ S ₂ O ₃	No	No	----	
7	Cu(C ₄ H ₄ N ₂)(NO ₃) ₂	Na ₂ S ₂	Café	No	ND	
8		CS(NH ₂) ₂	Verde	No	ND	
9		Na ₂ S ₂ O ₃	Verde Claro	No	ND	
10	Cu(en)(ClO ₄) ₂	CS(NH ₂) ₂	Verde	No	ND	
11		Na ₂ S ₂ O ₃	No	No	----	

^a Todas las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 30 °C durante dos horas. La relación molar utilizada para Na₂S y Na₂S₂O₃:Complejo fue de 1:2 y para CS(NH₂)₂:complejo fue de 1:4.

^b Reportadas por Inoue and col.²⁶

^c ND (no determinado)

polimérico y la reacción con el complejo **III**, produjo un sólido verde que precipitó, pero no se da la formación de película sobre el sustrato. Todas las reacciones llevadas a cabo entre el Na_2S y los quelatos de cobre(II) produjeron sulfuro de cobre, pero únicamente la reacción con el complejo **I** produjo una película sobre el sustrato sumergido en la solución de reacción. Cuando fue utilizado el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como fuente de iones sulfuros, no se observó reacción con los quelatos de cobre **I** y **II**. La reacción con el quelato **III** produjo con un rendimiento muy bajo, un polvo verde claro, pero no se dio el depósito de película sobre el sustrato polimérico. De los resultados anteriores puede desprenderse que la selección de un quelato de cobre(II) con una constante de formación adecuada es un factor importante para el control de la reacción con la fuente de sulfuros y, por lo tanto, para la obtención de películas homogéneas de sulfuros de cobre sobre las superficies de sustratos plásticos.

4.4.2 Efecto de la Temperatura de Reacción

Dado que los mejores resultados para el depósito de películas se obtuvieron a partir de la reacción entre $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ y tiourea, se llevaron a cabo estudios sobre el depósito de estas películas a diferentes temperaturas. Se llevaron a cabo reacciones bajo las mismas condiciones y solo variando la temperatura. Las temperaturas empleadas fueron 10, 20 y 30 °C. Cuando la reacción se llevó a cabo a 10 °C, se obtuvo una película transparente, homogénea y de color café claro y, al mismo tiempo, un polvo café claro precipitó en el baño de reacción. Estos productos de la reacción serán llamados CuS10. A 30 °C, tanto la película como el polvo precipitado fueron de color verde y se denominaron como CuS30. Para la reacción llevada a cabo a 20 °C, las películas que se obtuvieron mostraron tres zonas de diferentes colores: una color café claro, otras zonas de color café oscuro y otras de color verde. Estos resultados indican que el efecto de la temperatura en las reacciones de síntesis es de gran importancia, ya que es notable que las reacciones llevadas a cabo a 10 °C y a 30 °C produjeron películas de diferentes colores.

4.5 Caracterización Estructural

Los estudios de difracción de rayos-X (DRX) se llevaron a cabo sobre los polvos precipitados en el baño de reacción donde se depositaron las películas más homogéneas (temperaturas de 10 y 30 C), ya que no fue posible obtener los patrones de difracción de las películas por las cantidades tan pequeñas de producto que se depositan sobre los sustratos. Las figuras 10A y 11A muestran los patrones de difracción obtenidos para CuS10 y para CuS30, respectivamente. Para el caso del polvo de CuS10 tal como fue sintetizado, pueden observarse en el difractograma solo picos anchos característicos de los materiales amorfos (Fig. 10A). En contraste, en el difractograma obtenido para el polvo de CuS30 tal como fue sintetizado aparecen picos bien definidos y los cuales son atribuidos a covelita (Fig. 11A).

Por medio de análisis cuantitativos llevados a cabo para los polvos de estos dos materiales, se detectó la presencia de C, H y N (C, 0.94; H, 1.51; N, 0.70 % para CuS30; C, 2.47; H, 0.83; N, 4.20 % para CuS10). En términos generales, las cantidades de material orgánico presente en los dos materiales es muy pequeño y las diferencias en contenido de este tipo de materiales entre los dos compuestos no es tan grande como para causar las diferencias de colores entre los dos materiales. Es, por lo tanto claro que la diferencia de color entre los dos materiales no puede atribuirse a las diferencias de composición y la diferencia de cristalinidad debe ser la que provoca las diferencias ya mencionadas. Por otro lado, la presencia de material orgánico hace que estos materiales sean susceptibles a sufrir cambios estructurales y, por lo tanto, de propiedades mediante tratamientos térmicos.

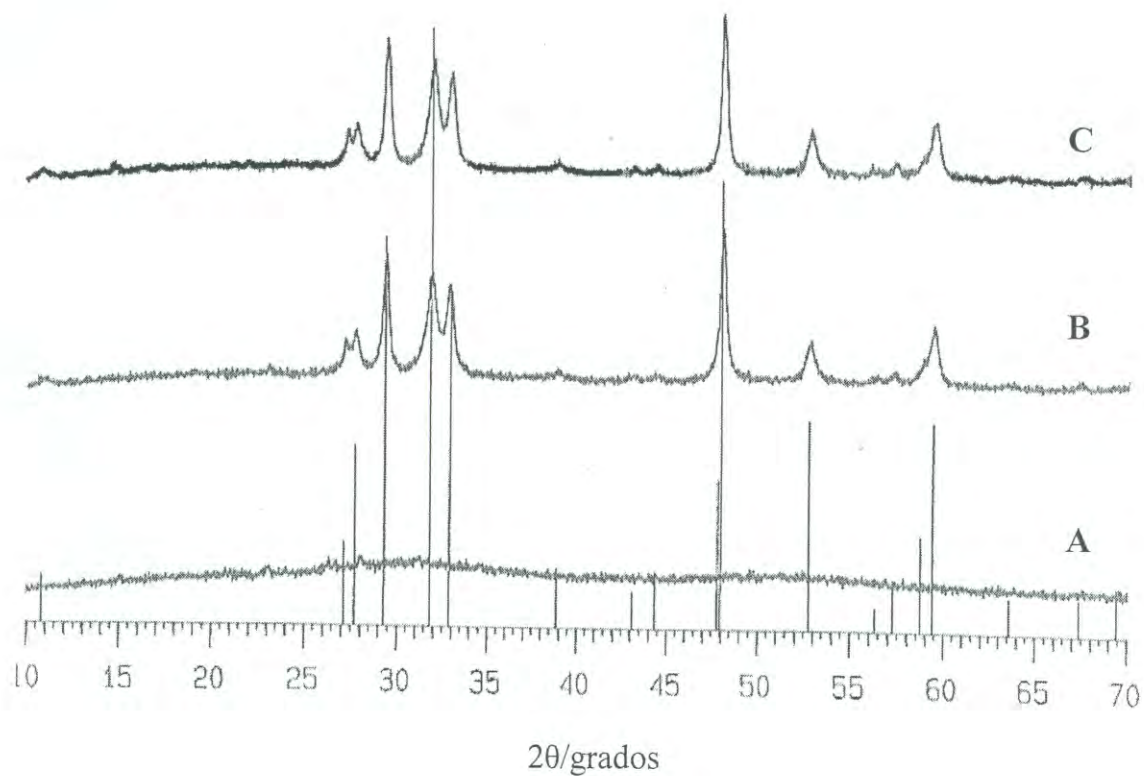


Fig. 10. Difractogramas de CuS10: A) tal como fue sintetizado; B) calentado a 100 °C durante 6 horas y al vacío; C) calentado a 150 °C durante 6 horas y al vacío. El patrón de difracción de covelita (JCPDS 6-0464) se muestra en forma de líneas para fines de comparación.

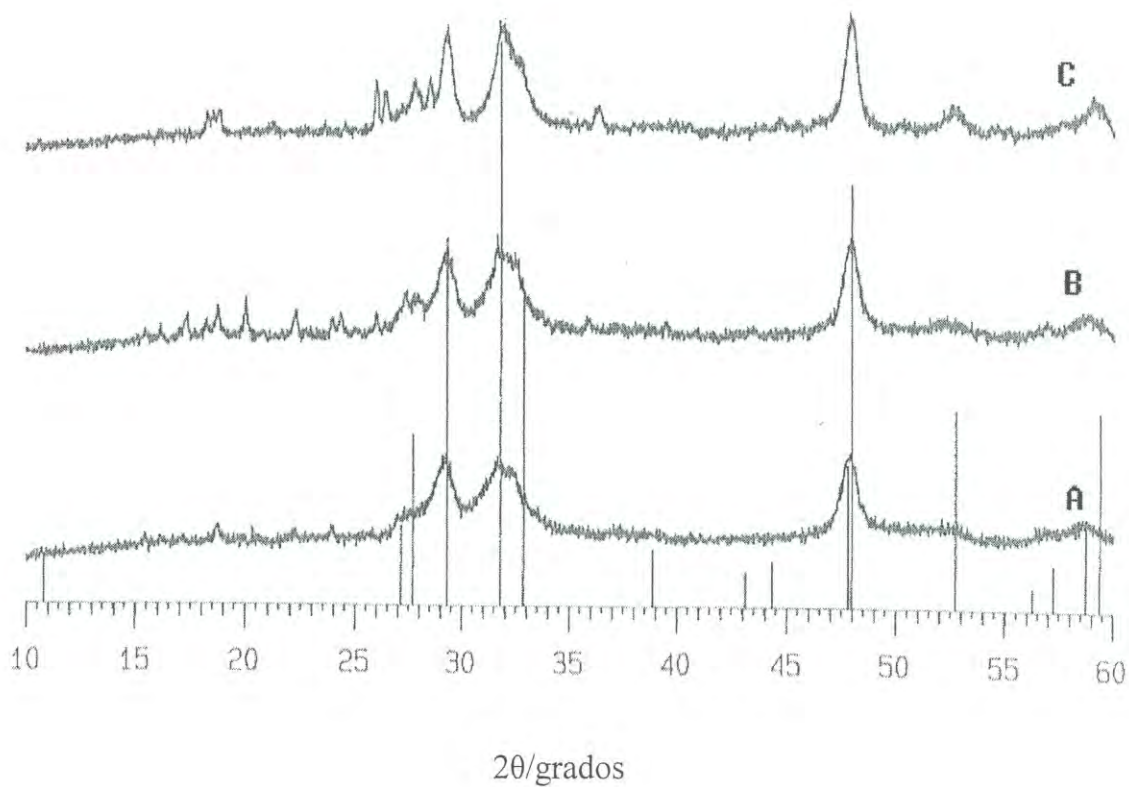
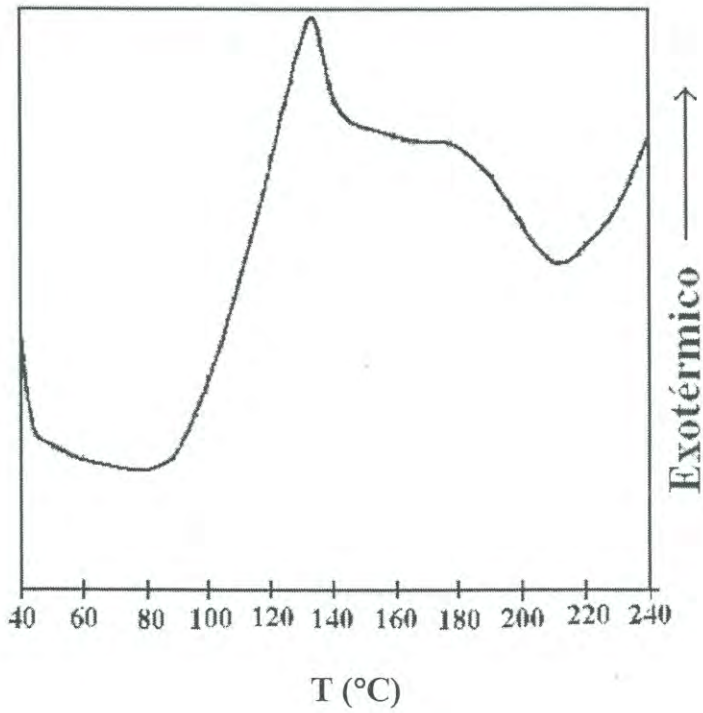


Fig. 11. Difractogramas de CuS30: A) tal como fue sintetizado; B) calentado a 100 °C durante 6 horas y al vacío; C) calentado a 150 °C durante 6 horas y al vacío. El patrón de difracción de covelita (JCPDS 6-0464) se muestra en forma de líneas para fines de comparación.

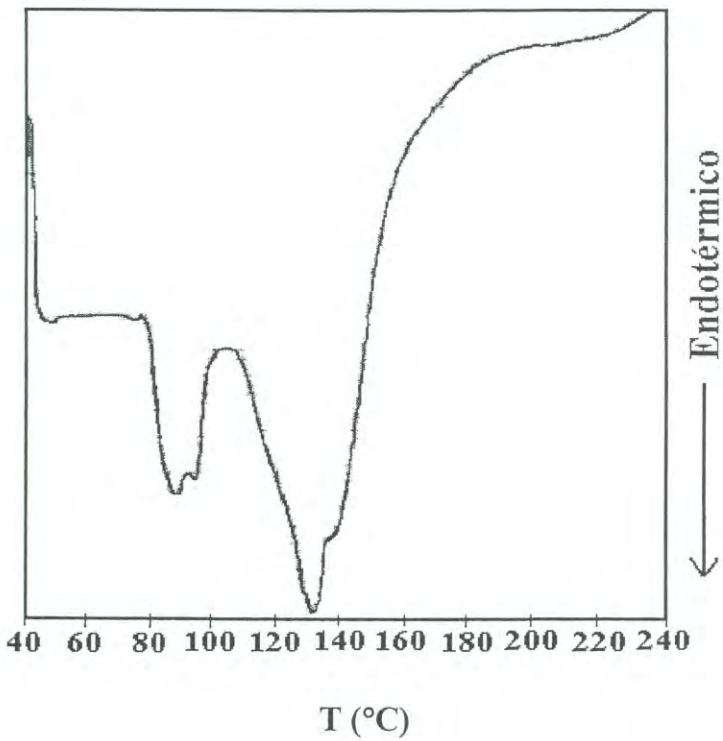
4.6 Tratamiento Térmico

Se llevaron a cabo tratamientos térmicos de los polvos y películas de CuS10 y CuS30. Estos tratamientos térmicos se hicieron colocando las diferentes muestras en una estufa en vacío y a temperaturas de 100 °C y 150 °C. Los polvos que fueron sometidos a calentamiento se caracterizaron mediante DRX. En el difractograma de la figura 10, puede observarse que CuS10 calentado a 100 °C muestra un cambio drástico en los patrones de difracción con relación al polvo de CuS10 original (tal como se preparó). El CuS10 calentado (Fig. 10B) muestra picos bien definidos y todos los picos observados fueron asignados a covelita [en la figura se muestra el patrón de covelita (JCPDS No. 6-0464) en forma de líneas verticales]. Se puede notar que los picos de CuS10 calentado son más agudos que los correspondientes a CuS30 tal como fue sintetizado. Lo anterior puede cuantificarse mejor al medir el ancho del pico a la mitad de la altura máxima (FWHM). El valor de FWHM del pico a $2\theta = 48.04^\circ$ para CuS10 calentado a 100 °C fue de 0.50° y de 1.5° para CuS30 sin calentar. Los picos de difracción de CuS30 calentado, también se agudizaron con el tratamiento térmico [patrones (B) y (C) de la figura 11], pero estos resultaron ser más anchos que los de CuS10 calentado: FWHM = 1.0° para el pico a $2\theta = 48.04^\circ$ del CuS30 calentado. Además, para el caso de CuS30 calentado, pudieron observarse, a ángulos bajos, algunos picos que no pueden asignarse a covelita. Para tratar de aportar explicaciones a los difractogramas obtenidos mediante XRD y determinar la temperatura de transición del material amorfo al cristalino, se llevaron a cabo estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y de análisis termogravimétrico (TGS) sobre los dos sulfuros de cobre.

El diagrama de DSC del CuS10 de la figura 12a muestra una señal de proceso exotérmico en el rango de temperatura que va de los 95 a los 175 °C. Cuando se volvió a calentar la misma muestra, el compuesto recalentado no mostró ninguna



(a)



(b)

Fig. 12. Diagramas de calorimetría diferencial de barrido para: (a) CuS10; (b) CuS30.

señal en el rango de temperatura estudiado (40-240 °C). Este cambio exotérmico observado en el primer barrido de temperatura indica que se lleva a cabo una transición de fase irreversible. Cuando se estudió la muestra mediante análisis termogravimétrico, el diagrama obtenido mostró que a los 100 °C, el CuS10 empieza a perder masa y la masa total perdida entre los 100 °C y los 175 °C fue de alrededor del 5%. Esta pérdida de peso de la muestra es atribuida a la evaporación del material orgánico presente en la muestra y es probable que la evaporación de este material orgánico sea la que provoca el cambio de fase irreversible mostrado en los estudios de DSC.

Los estudios de DRX muestran la aparición de algunas pequeñas señales a ángulos bajos en el CuS30, las cuales sugieren que, al menos en parte, CuS30 sufre una descomposición térmica al ser calentado. Los análisis termogravimétricos revelan que el material pierde un 10 % del peso cuando se calienta entre 70 °C y 150 °C. Esta pérdida de peso es mayor que la cantidad de material orgánico que mediante análisis elemental se determinó que contiene la muestra. Además, la relación C:H:N obtenida en el análisis elemental de CuS30 es idéntica a la predicha para una mezcla equimolar de tiourea y etilendiamina y es probable que la evaporación de estos componentes orgánicos, induzcan a la descomposición térmica del CuS30. Estos resultados de estudios de difracción de rayos-X y de calorimetría diferencial de barrido muestran que la síntesis de CuS amorfo y su tratamiento térmico posterior produce CuS de mayor cristalinidad. Esto demuestra que se dispone de un nuevo proceso de fabricación de películas de mayor calidad.

4.7 Conductividad Eléctrica

Los valores de conductividad eléctrica, σ , de los polvos de CuS a diferentes temperaturas se grafican en la figura 13. La conductividad eléctrica de una pastilla comprimida de CuS10 fue de 0.10 S cm^{-1} a 298 K y los valores decrecieron con el

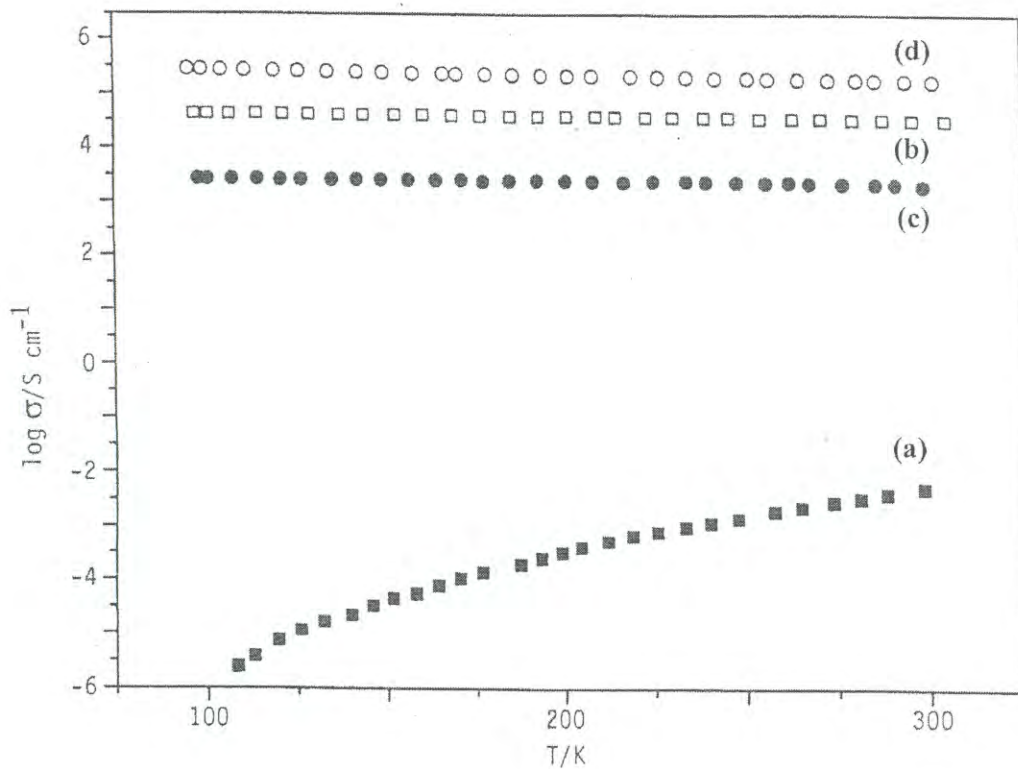


Fig. 13. Conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para: (a) CuS10; (b) CuS30; (c) CuS10C; (d) CuS30C

decremento de temperatura, hasta alcanzar un valor de $3.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a los 108 K. Este comportamiento es completamente diferente al de las otras muestras, tal como se puede observar en la figura 13. Además, la curva de σ vs. T se desvía de la relación de Arrhenius (la energía de activación es aproximadamente 0.08 eV) a medida que baja la temperatura. El modelo de saltos de rango variable explica el comportamiento entre los valores de la conductividad con relación a la temperatura para CuS10 (figura 14), en todo el rango de temperatura investigado:

$$\sigma = (T_0/T)^{1/2} \exp[-(A/kT)^{1/4}] \quad (4.1)$$

Los parámetros determinados para la ecuación a partir de los datos de la gráfica de la figura 14 son: $T_0 = 5.8 \times 10^2 \text{ K}$ y $A/k = 8.5 \times 10^6 \text{ K}$. La conductividad eléctrica de pastillas comprimidas de CuS10 calentado a 150 °C durante 6 horas fue de 27 S cm^{-1} a una temperatura de 298 K. La conductividad eléctrica de CuS10 calentado a 150 °C en el rango de temperatura estudiado (110-300 K) mostró un comportamiento como el que presentan los metales, alcanzando un valor de $\sigma = 31 \text{ S cm}^{-1}$ a los 110 K. Este cambio de comportamiento que sufre CuS10 al ser calentado al pasar de semiconductor a "semimetal" está relacionado al cambio estructural que presenta al pasar de un material amorfo a otro cristalino.

El polvo de CuS30, presentó un comportamiento tipo metálico con relación a la dependencia de conductividad con la temperatura, pasando de un valor de conductividad de 92 S cm^{-1} a 304 K a uno de 101 S cm^{-1} a 101 K. El CuS30 calentado a 150 °C durante 6 horas bajo vacío mostró el mismo comportamiento metálico que CuS30 pero sus valores de conductividad fueron mayores: 190 S cm^{-1} a 301 K y 230 S cm^{-1} a 99 K. Incrementos en los valores de conductividad eléctrica similares ya han sido reportados para sulfuros de cobre preparados utilizando

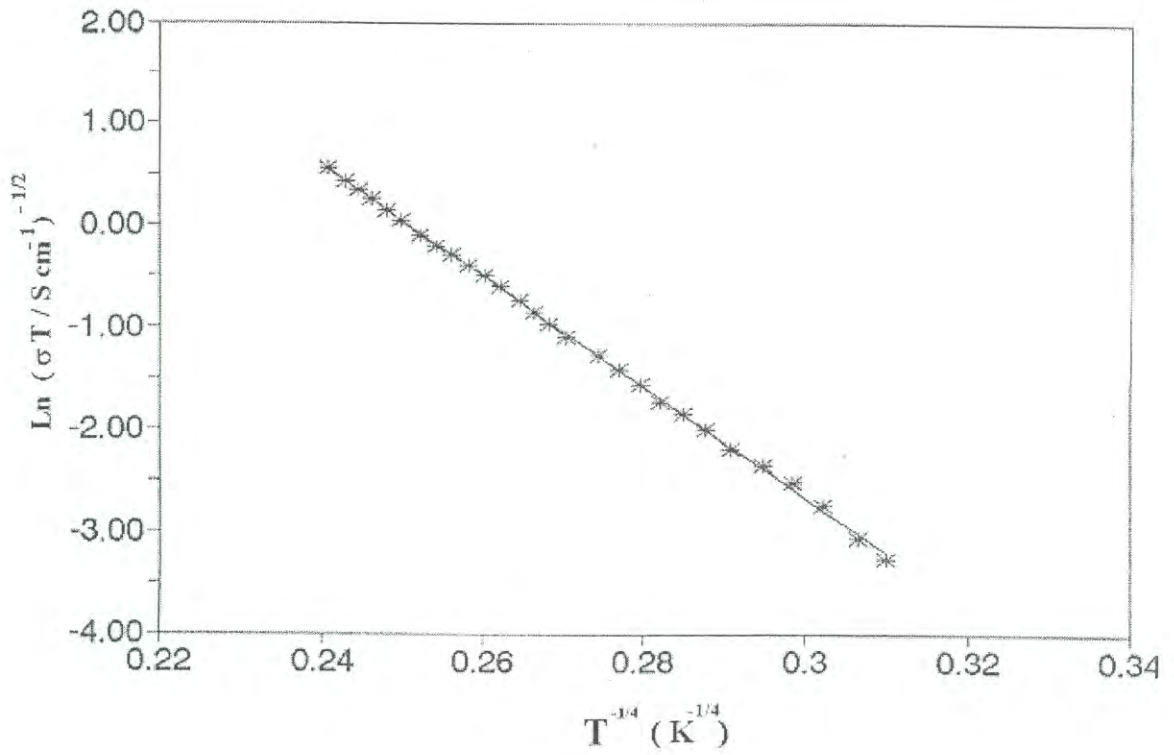


Fig. 14. Conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para CuS10 utilizando el modelo de saltos de rango variable para semiconductores

tiosulfato[11]. Este aumento en los valores de conductividad eléctrica que presenta el CuS30 al ser calentado, puede estar asociado al aumento de cristalinidad que presenta CuS30 al ser calentado.

4.8 Estudios sobre las películas

4.8.1 Sustratos Poliméricos

Se llevaron a cabo estudios para medir la posible influencia del sustrato en el depósito de las películas de sulfuro de cobre sintetizadas a partir de la reacción entre $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ y tiourea de la misma forma como las que se realizaron anteriormente para la reacción entre el quelato $[\text{Cu}(\text{ciclám})]^{2+}$ y Na_2S . Cuando se colocaron dentro del baño de reacción películas de diferentes materiales poliméricos, se formaron películas de sulfuro de cobre. Los materiales poliméricos utilizados fueron: polietileno (PE), polietilentereftalato (PET) y nailon-6 (N6).

En todos los casos, cuando la reacción se llevó a cabo a 10 °C, se obtuvieron películas de color café. Cuando la reacción se realizó a 30 °C, se obtuvieron películas verdes y transparentes sobre los diferentes sustratos plásticos. En la Fig. 15 pueden apreciarse las imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido para CuS10 sobre el sustrato de polietileno y CuS30 sobre películas de PE y PET; las muestras de CuS30 se depositaron sobre los diferentes sustratos poliméricos al mismo tiempo y en la misma solución de reacción. Las películas de sulfuro de cobre depositadas sobre PE fueron uniformes, pero, en el caso de las películas de CuS10, pudo observarse la formación de grietas (Fig. 15A); en el caso de CuS30 depositado sobre PET, puede observarse una capa de material oscuro de fondo y partículas blancas y cristalinas adheridas a la superficie de la película (Fig. 15C). Es probable que inicialmente ocurra la formación de la película de CuS30 sobre el sustrato y, posteriormente, algunas de las partículas de material orgánico de los reactivos se adhieran a las películas. Estas partículas se cree que son productos secundarios del proceso y por su naturaleza

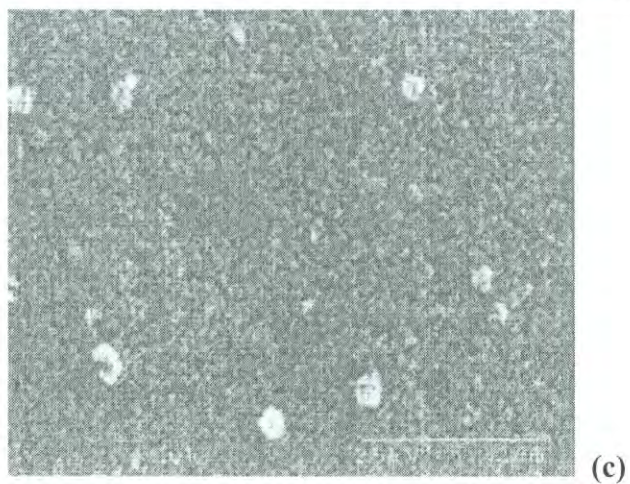
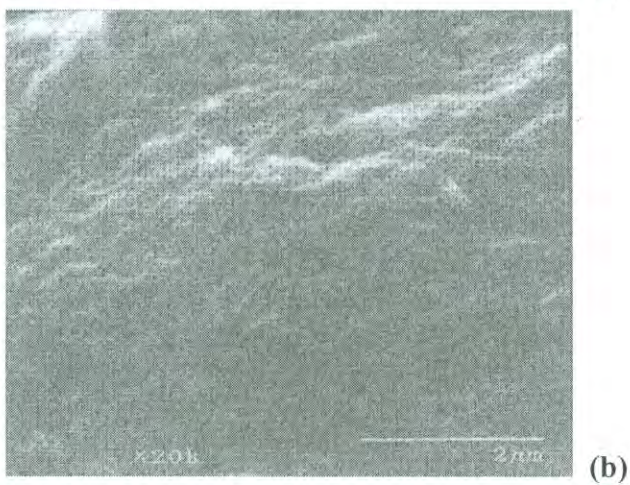
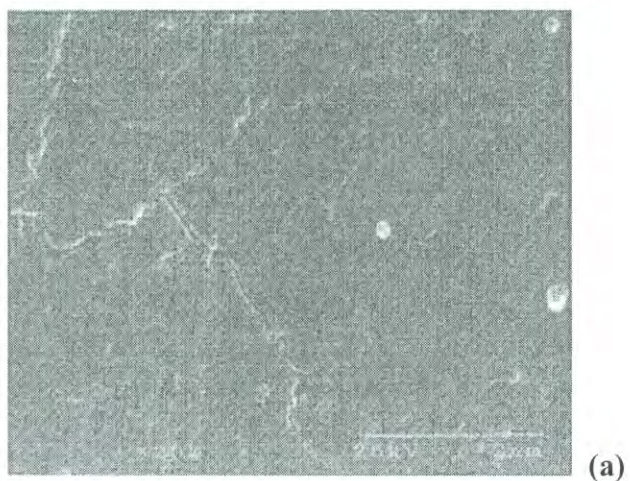


Figura 15. Imágenes de SEM para películas de (a) CuS10/polietileno; (b) CuS30/polietileno; (c) CuS30/nailon

consideramos que no participan en el proceso de conducción eléctrica. En el caso del CuS30 depositado sobre nailon, pudo observarse la formación de una gran cantidad de partículas unidas débilmente sobre la superficie de la película.

El espectro electrónico (en transmitancia) de la película de CuS30 depositada sobre nailon puede ser observado en la figura 16. La naturaleza del espectro resultó ser independiente del sustrato utilizado, es decir, fueron espectros electrónicos muy similares para todos los sustratos. En la misma figura puede apreciarse que el espectro de CuS30 muestra una fuerte absorción en la región del infrarrojo cercano, mientras que CuS10 es transparente en la misma región.

Cuando CuS10 fue calentado a 100 °C por 6 horas bajo vacío, la película resultante (CuS10C) mostró un espectro electrónico similar al de CuS30. Lo anterior es consistente con el hecho de que el CuS amorfo cambia a CuS cristalino cuando se somete a tratamiento térmico. El mismo tipo de cambios pudieron notarse para el CuS sintetizado sobre sustratos de PET. Para el caso de las películas formadas sobre polietileno, no pudieron hacerse las mediciones puesto que el sustrato no soportó el tratamiento térmico. La película de CuS30 cuyo espectro electrónico se muestra en la figura 16, presentó una resistividad eléctrica superficial de $10 \text{ k}\Omega$ a 300 K y los valores de resistencia disminuyeron conforme decrecía la temperatura con una relación de resistencia de superficie $R(111 \text{ K})/R(300 \text{ K})$ de 0.9. En la figura 17 se presenta la gráfica que muestra la relación entre la resistencia relativa $[R(T \text{ K})/R(298 \text{ K})]$ en función de la temperatura para CuS30 depositado sobre PET. Estas propiedades eléctricas fueron prácticamente independientes de la naturaleza de los sustratos utilizados.

La resistencia eléctrica de superficie de la película de CuS10, cuyo espectro electrónico se muestra en la Figura 16, fue demasiado elevada para ser medida con nuestro medidor de conductancia. Por otro lado, la película de CuS10C mostró ser

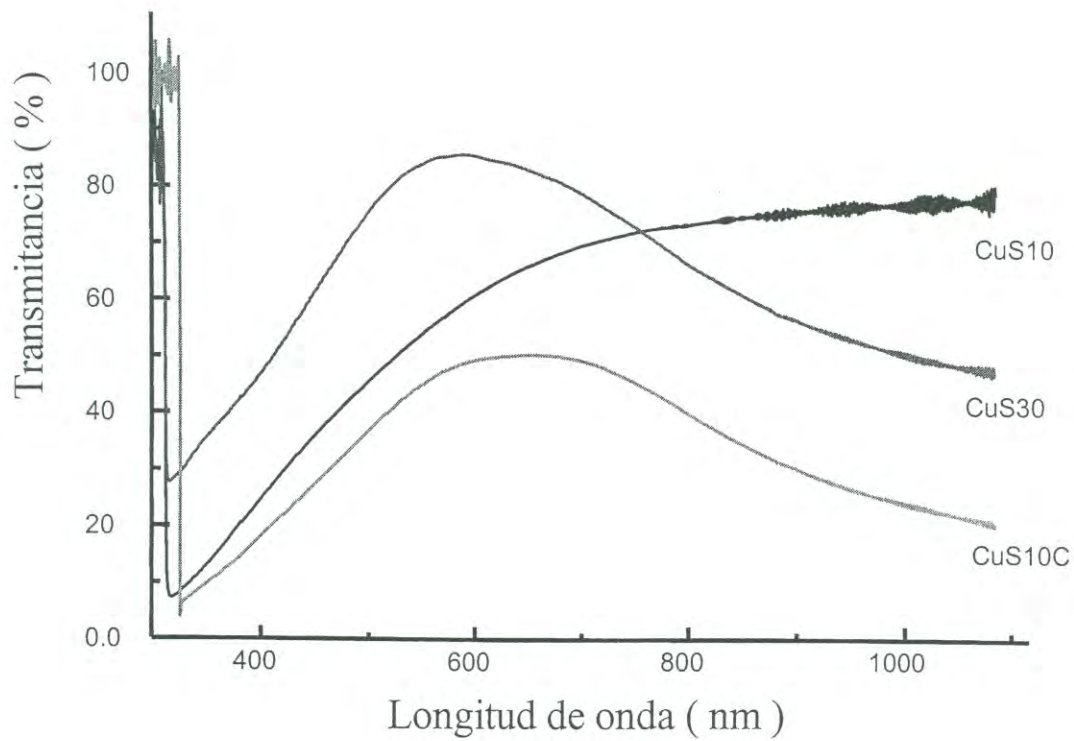


Figura 16. Espectro eletrônico de CuS depositado sobre Nylon-6.

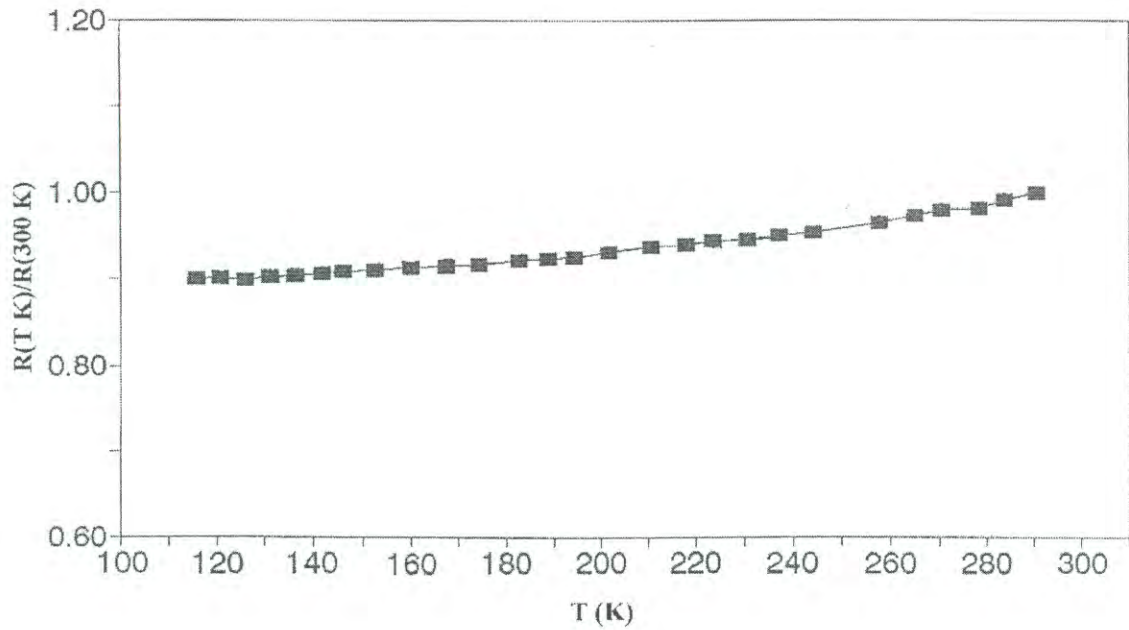


Figura 17. Gráfica que muestra la relación entre la resistencia relativa $[R(T \text{ K})/R(298 \text{ K})]$ en función de la temperatura para CuS30 depositado sobre PET.

buena conductora de la electricidad con un comportamiento con relación a la temperatura similar al de los metales con una relación de resistencia de superficie $R(101\text{ K})/R(293\text{ K})$ de 0.7. Lo anterior es consistente con los cambios mostrados por los polvos de las muestras correspondientes después del calentamiento. En la figura 18 se presenta la gráfica que muestra la relación entre la resistencia relativa [$R(T\text{ K})/R(298\text{ K})$] en función de la temperatura para CuS10C sobre PET. Puede confirmarse que este comportamiento de carácter metálico en las películas de CuS10C es más pronunciado que el presente en el CuS30. Lo anterior es consistente con los resultados de los estudios de cristalinidad mediante difracción de rayos-X obtenidos para los polvos precipitados para los respectivos compuestos.

Las figuras 19 y 20 muestran las imágenes de microscopía obtenidas empleando electrones secundarios para las películas de CuS10 (Fig. 19a), CuS10C (Fig. 19b), CuS30 (Fig. 20a) y CuS30C (Fig. 20b). Las imágenes de CuS10 y CuS30 muestran la formación de una superficie bastante uniforme. El tamaño de partícula del CuS10 amorfo es más pequeño que el del CuS30. En la superficie de cada uno de los materiales se observan, como imágenes blancas, partículas grandes débilmente enlazadas. Las razones Cu:S determinadas por análisis de EDS en la superficie completa de CuS10 y CuS30 fueron casi 0.7:1 y todas las regiones de las áreas blancas tienen prácticamente la misma composición. Es probable que las partículas de CuS formadas en la última etapa de la reacción se unieran débilmente. Las imágenes de SE de los materiales calentados se asemejan a las de CuS30. Las composiciones de los materiales calentados fueron: Cu/S aproximadamente 1.3 para CuS10C y 0.7 para CuS30C. La superficie de CuS10C tiene la más alta uniformidad entre las cuatro películas de CuS y es responsable de la baja resistividad eléctrica de superficie ($10\text{ k}\Omega\ \square$ a 300 K). Estas observaciones indican que la síntesis de CuS amorfo seguida de calentamiento es un método mejor para la fabricación de películas de CuS que el depósito químico directo de CuS cristalino.

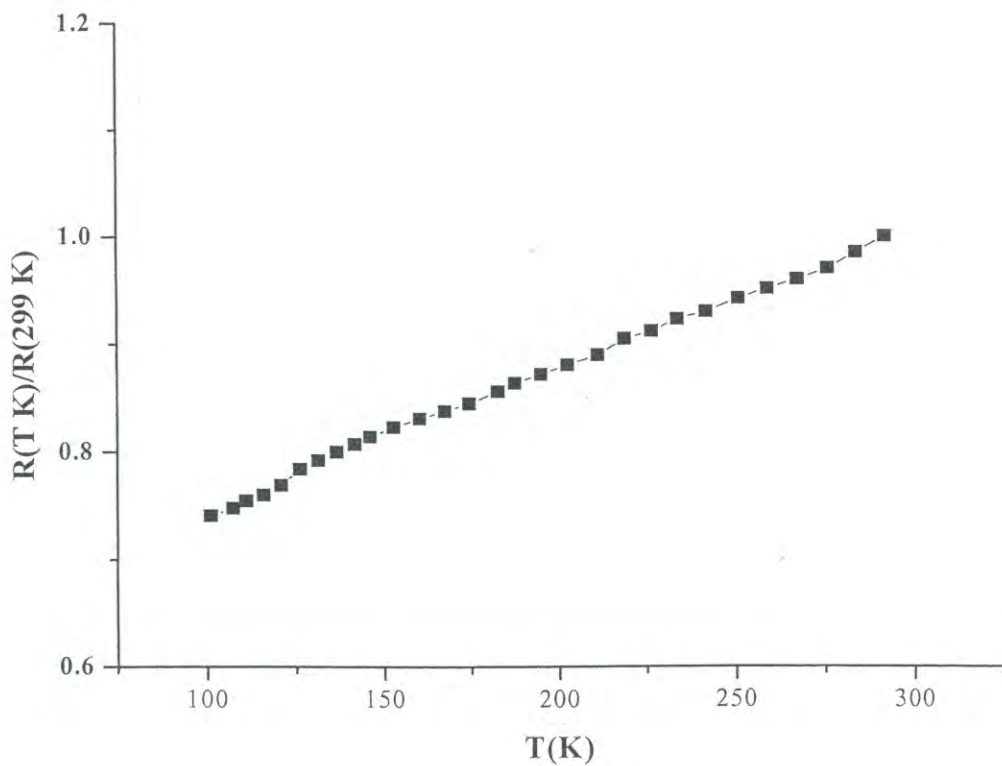
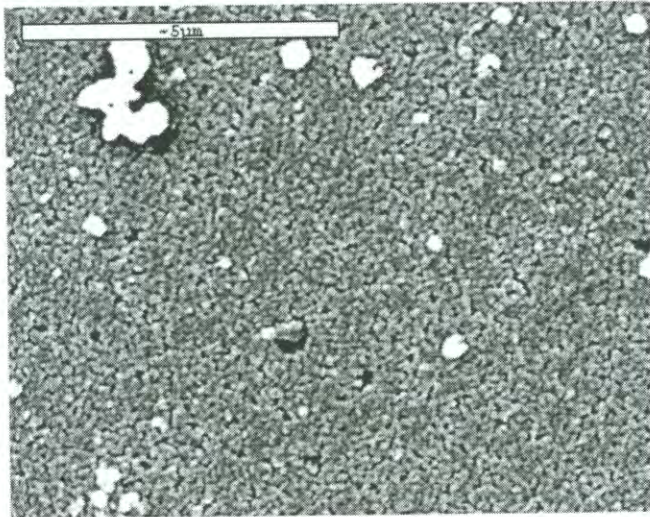
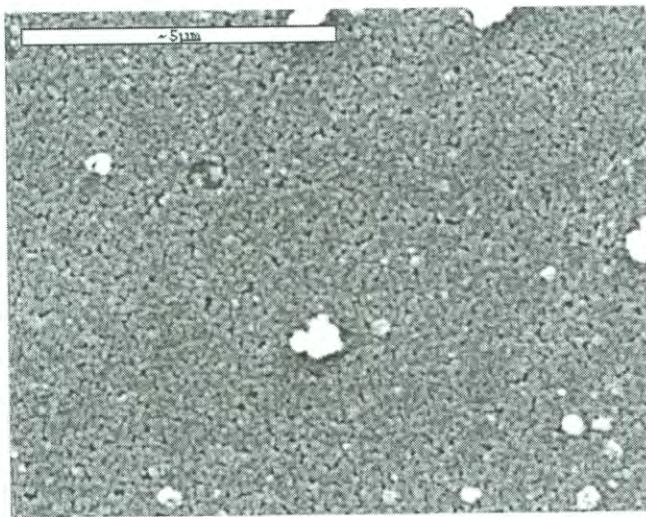


Figura 18. Gráfica que muestra la relación entre la resistencia relativa [$R(T\text{ K})/R(298\text{ K})$] en función de la temperatura para CuS10C.

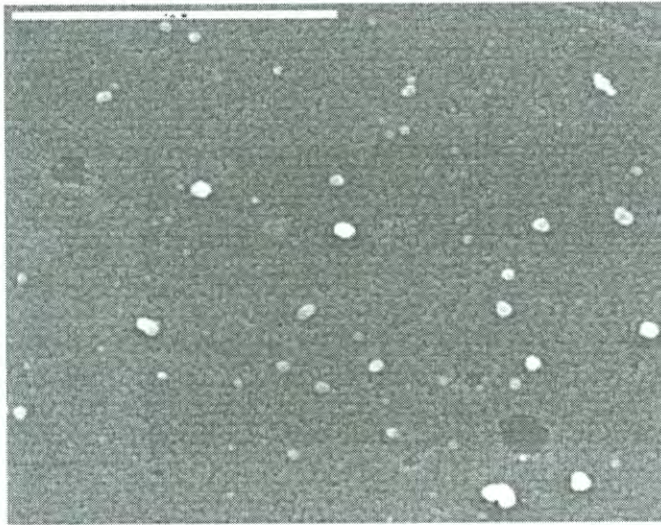


(a)

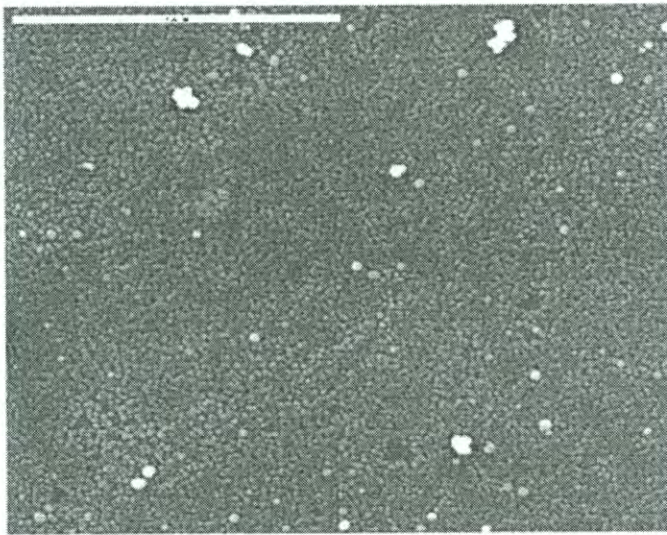


(b)

Figura 20. Imágenes de electrones secundarios de las películas de CuS sobre polietilentereftalato: (a) CuS30, obtenida a una temperatura de reacción de 30 °C; (b) CuS30C, obtenida por el calentamiento de CuS30 a 100 °C. La escala de cada imagen indica 5 µm.



(a)



(b)

Figura 19. Imágenes de electrones secundarios de las películas de CuS sobre polietilentereftalato: (a) CuS10, obtenida a una temperatura de reacción de 10 °C; (b) CuS10C, obtenida por el calentamiento de CuS10 a 100 °C. La escala de cada imagen indica 5 μm .

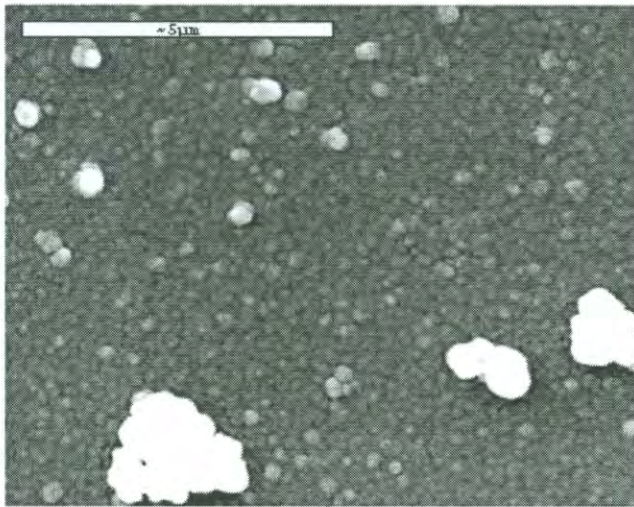
Los resultados mostrados hasta aquí, indican que el CuS obtenido a partir del calentamiento del CuS amorfo, tiene una cristalinidad más elevada que el CuS preparado directamente por la reacción en solución. Así, la formación de CuS amorfo seguido de un tratamiento térmico, es un nuevo método para la fabricación de sulfuros metálicos de alta calidad.

4.9 Tratamiento Químico

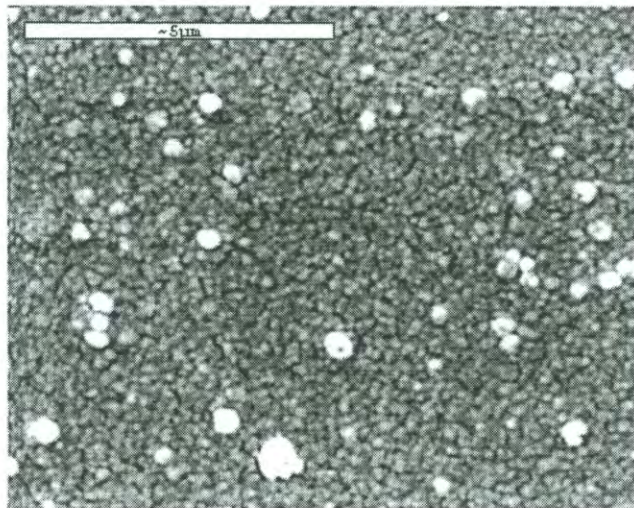
Partiendo de los resultados obtenidos para las películas tratadas térmicamente, se procedió a analizar la posibilidad de que el grado de cristalinidad del sulfuro de cobre, sea un factor para controlar la resistencia química del material al ataque de iones metálicos. Partiendo de que los sólidos amorfos y los sólidos cristalinos reaccionan a diferentes velocidades con otros iones metálicos y de que esta diferencia en las velocidades pueden producir materiales con propiedades físicas diferentes, en esta parte del trabajo, se procedió a estudiar la reacción entre las películas de sulfuro de cobre ya sintetizadas y los iones Ag^+ para obtener películas mezcladas de $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$. Además, analizaremos si la morfología y las propiedades electroquímicas de las películas se encuentran relacionadas a la naturaleza de las películas de CuS originales.

Cuando las películas de CuS10, CuS30, y las películas producidas por el tratamiento térmico de éstas, CuS10C y CuS30C respectivamente, se sumergieron en una solución de AgNO_3 0.01 M, se obtuvieron películas oscuras con brillo metálico. Las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido se muestran en las figuras 21 y 22.

Para todas las películas tratadas con soluciones que contenían Ag^+ , los análisis de EDS mostraron que la razón Ag:S fue casi 2:1 y que el Cu estuvo presente en una relación Cu/Ag de 0.08 para la película obtenida a partir de la reacción de CuS10 mientras que esa misma relación fue 0.15 para las otras tres películas de CuS. No se detectaron otros elementos por análisis de EDS. Los patrones de difracción de rayos-X

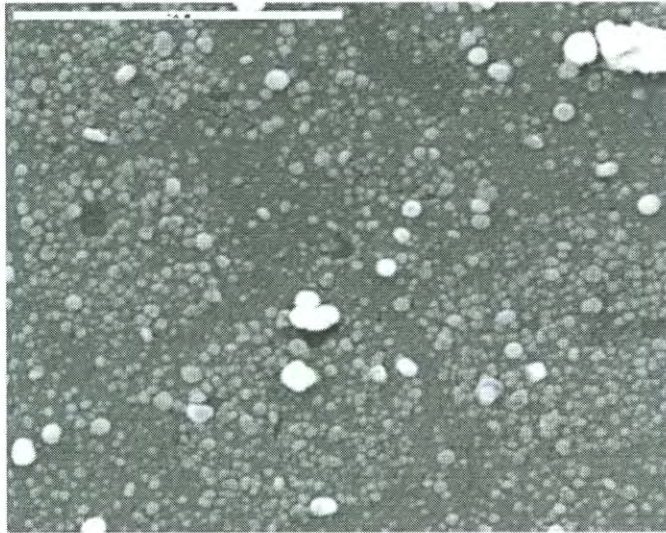


(a)

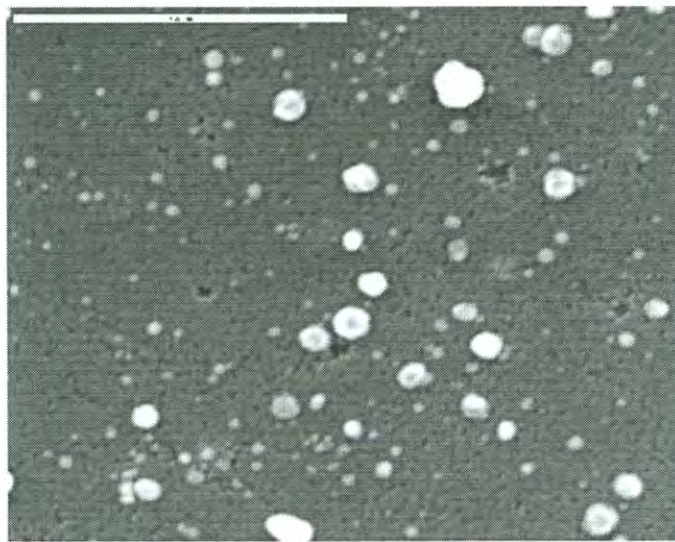


(b)

Figura 22. Imágenes de electrones secundarios de las películas: (a) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS30}$, obtenido mediante el tratamiento de CuS30 con iones Ag^+ ; (b) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS30C}$, obtenido mediante el tratamiento de CuS30C con iones Ag^+ .



(a)



(b)

Figura 21. Imágenes de electrones secundarios de las películas: (a) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10}$, obtenido mediante el tratamiento de CuS10 con iones Ag^+ ; (b) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10C}$, obtenido mediante el tratamiento de CuS10C con iones Ag^+ .

de polvos de los materiales en polvo obtenidos de la precipitación de los baños de reacción correspondientes a cada una de las películas, mostraron la formación de Ag_2S monoclinico (acantita, JCPDS 14-72), mientras que los picos de difracción atribuibles a CuS cristalino (covelita) fueron débiles y enmascarados por los picos de Ag_2S , como se muestra en la Fig. 23. Estas observaciones indican que una gran parte de los átomos de Cu en el CuS fueron reemplazados por Ag durante el tratamiento con soluciones que contenían plata y que se formó Ag_2S dopada con CuS (acantita mezclada con covelita), estos materiales son denotados como $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10}$, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10C}$, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS30}$ y $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS30C}$. $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10}$ obtenido de CuS10 amorfo tiene una baja cristalinidad, comparado con los otros sólidos $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ (Fig. 23). Las imágenes de SE muestran que la superficie de la película $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10}$ es heterogénea, mientras que las otras películas son uniformes (figuras 21 y 22). Para cada película se observan, como imágenes blancas, partículas enlazadas débilmente. Estas partículas tienen más baja concentración de cobre que la del total de la película: el cociente Cu/Ag fue de 0.05 para $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10}$, 0.1 para $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS30}$, 0.08 para $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10C}$ y 0.05 para $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS30C}$. La uniformidad de las películas $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ está relacionada a la cristalinidad de las películas de las cuales se originaron. El CuS10C , el cual tiene la más alta cristalinidad, es el más resistente hacia el ataque de iones Ag^+ y, por lo tanto, el reemplazo de Cu por Ag ocurre lo suficientemente lento como para producir buena adherencia de los sólidos mixtos $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ sobre el sustrato. En contraste, el CuS10 amorfo es altamente reactivo, y por lo tanto, su reacción con Ag^+ procede demasiado rápido como para conducir a la formación de una superficie uniforme y a la formación de partículas cristalinas. Las resistividades eléctricas de superficie de todas las películas $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ fueron mayores a $200 \text{ G}\Omega \square$. Las resistividades eléctricas de los correspondientes materiales en polvo fueron del orden de $2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 300 K , excepto para el polvo $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10}$, el cual tiene una resistividad mayor a $100 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Los valores de conductividad eléctrica en los otros

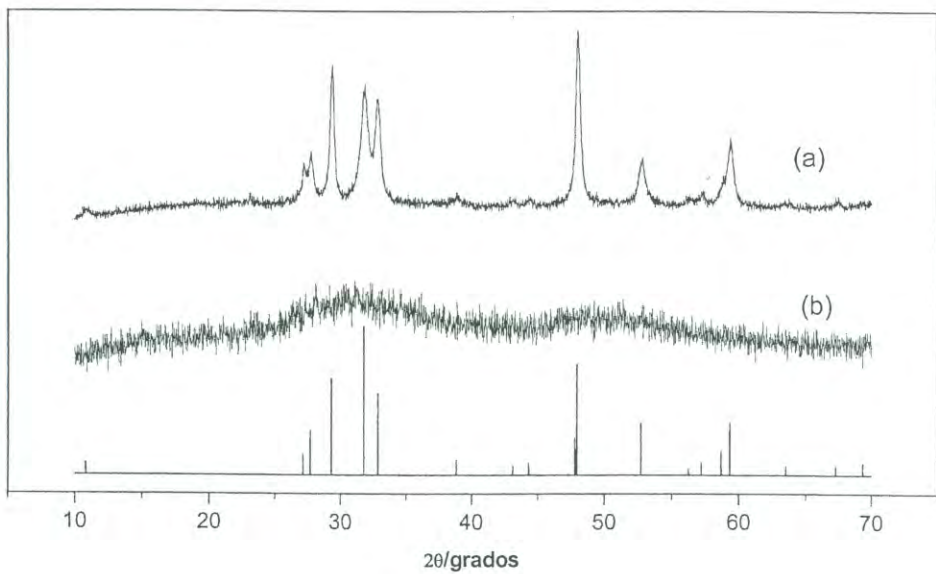
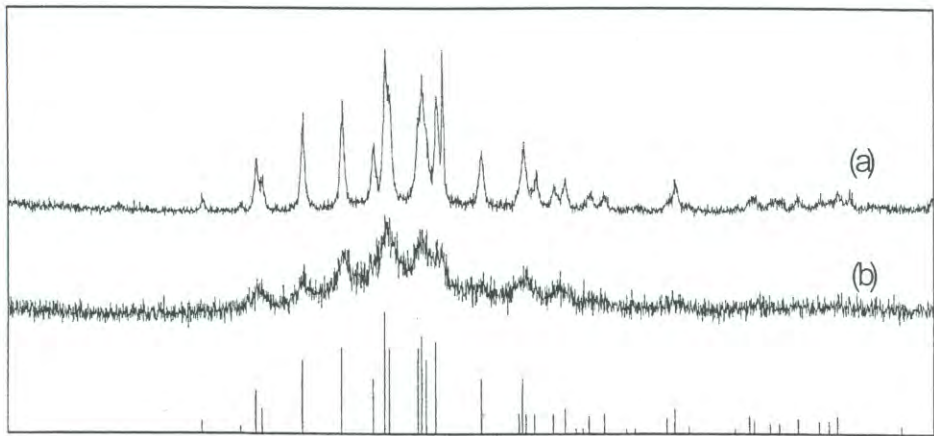


Figura 23. Recuadro superior, difractogramas de difracción de rayos-X de los polvos de: (a) Ag₂S/CuS10C, (b) Ag₂S/CuS10. Las líneas verticales muestran arriba los patrones de difracción de Ag₂S (acantita, JCPDS no. 14-72). Recuadro inferior, difractogramas de los polvos a partir de los cuales se obtuvieron los materiales del recuadro superior por reacción con iones Ag⁺: (a) CuS10C y (b) CuS10. Las líneas verticales muestran los patrones de CuS (covelita, JCPDS no. 6-464)

tres $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ son resultado de que la película que es originalmente conductora, comienza a ser dopada con Ag_2S , el cual es un aislante. Por otro lado, es probable que $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}10$ sea una mezcla heterogénea de Ag_2S y CuS , lo cual resulta en una elevada resistividad eléctrica.

4.10 Electrodo Ion Selectivos para Iones cobre(II)

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos cuando las películas de los diferentes sulfuros de cobre y sulfuros de cobre y plata sintetizadas en este trabajo fueron empleadas como electrodos ion selectivos para la cuantificación de cobre(II). Partiendo de que electrodos fabricados a partir de mezclas de sólidos de $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ muestran sensibilidad a la presencia de iones cobre(II) y, por lo tanto, han sido utilizadas como electrodos ion selectivos en la determinación de iones cobre(II) en rangos de concentración que van de 10^{-1} a 10^{-8} M. Los factores de mayor importancia para el uso práctico de electrodos ion selectivos son: la estabilidad de los potenciales producidos, el tiempo de respuesta y el límite de concentración que se puede detectar. En este trabajo se estudiaron los tres parámetros anteriores. Además, se reportan los resultados obtenidos cuando se utilizaron las películas de los diferentes materiales sintetizados en la cuantificación de iones cobre(II) en presencia de iones cloruros, partiendo de que se ha reportado que la presencia de iones cloruro interfiere en la determinación cuantitativa de iones cobre(II).

Todos los electrodos construidos a partir de las diferentes películas de sulfuros metálicos fabricadas en este trabajo mostraron potenciales estables con respecto al electrodo de Ag/AgCl y estos valores de potencial siguieron la relación de Nernst con respecto a la concentración de Cu^{2+} . La ecuación de Nernst está dada por:

$$E = E_o - C \cdot \log [\text{Cu}^{2+}] \quad (4. 1)$$

Donde E es el potencial desarrollado por el sistema, E_o es un valor de potencial constante que depende del electrodo de referencia utilizado y de la actividad iónica de la solución interna y C es el factor de Nernst, que depende de la temperatura y la carga iónica.

4.10.1 Estabilidad y Tiempos de Respuesta

Los tiempos de respuesta en todos los electrodos estudiados fue menor a los cinco minutos y en todos pudo observarse una alta estabilidad en las lecturas eléctricas y tiempos de respuesta inmediatos. Lo anterior puede visualizarse claramente en las gráficas de las figuras 24 y 25, donde se muestran los potenciales de los electrodos fabricados a partir de CuS10 y CuS30 medidos para diferentes concentraciones de iones cobre(II) en diferentes tiempos. Los resultados son prácticamente los mismos para la lectura que se hace en forma inmediata (tiempo 0 minutos) que para los que se midieron a los 5, 10 y 15 minutos, excepto cuando las concentraciones de cobre(II) son muy bajas y las mediciones no siguen la ecuación de Nernst, en cuyo caso los resultados de CuS10 son algo más divergentes que los obtenidos para CuS30. Los resultados obtenidos para CuS10C son bastante semejantes a los obtenidos para CuS30 y también los tiempos de respuesta son muy cortos. Estos resultados que indican una elevada estabilidad y cortos tiempos de respuesta para CuS30 y CuS10C están relacionados con la baja impedancia de los electrodos y, por lo tanto, a las elevadas conductividades eléctricas de superficie que presentan estos materiales con relación a CuS10; las resistividades eléctricas de superficie de las películas de CuS30 y CuS10C fueron del orden de magnitud de los $10 \text{ k}\Omega$ a 300 K , mientras que la resistividad de superficie de las películas de CuS10 fue mayor a los $200 \text{ G}\Omega$. Los valores de resistividad eléctrica en sólido de los correspondientes materiales en polvo fueron de $0.01 \text{ }\Omega \text{ cm}$ para CuS30, $0.04 \text{ }\Omega \text{ cm}$ para CuS10C y de $10 \text{ }\Omega \text{ cm}$ para el caso del CuS10. A partir de los resultados mostrados para los tiempos de respuesta, todos los estudios que se presentan en esta sección, serán basados en mediciones llevadas a cabo a los 5 minutos.

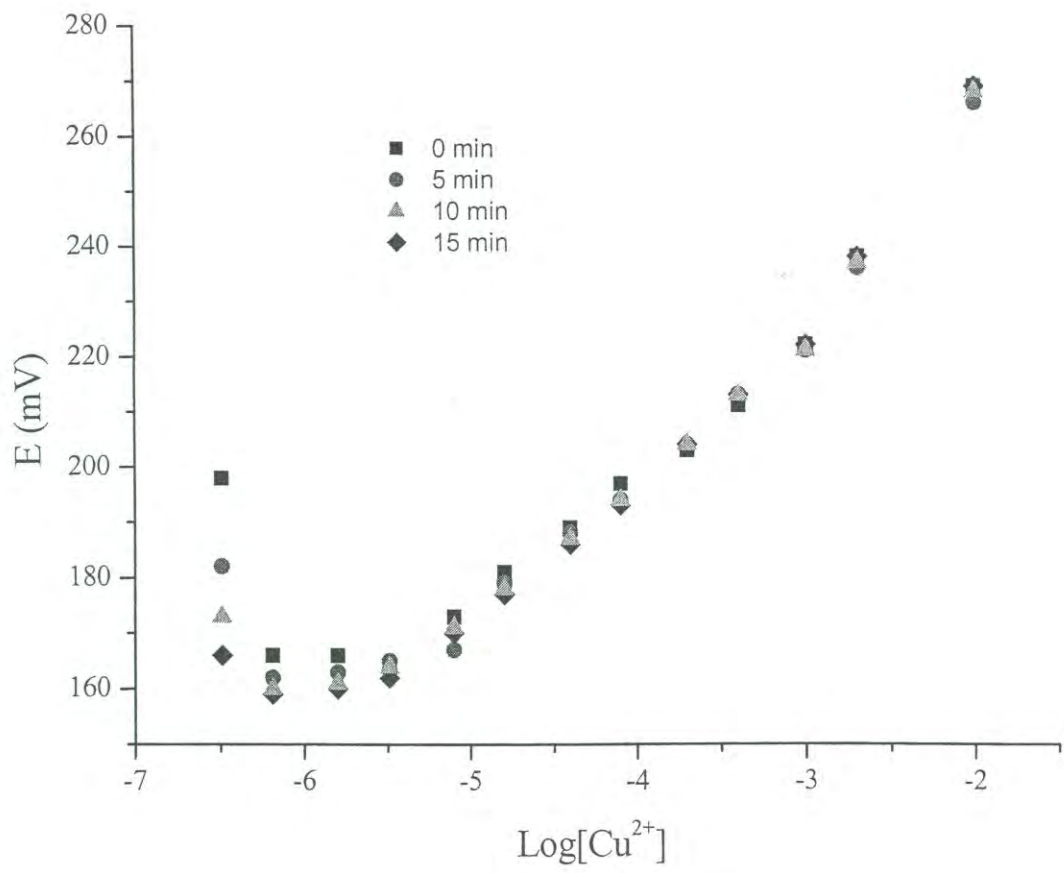


Figura. 24. Potenciales de electrodo de la película de CuS10 vs. electrodo de Ag/AgCl en función de la concentración de Cu a 25 °C en KNO₃ 0.1 M a diferentes tiempos.

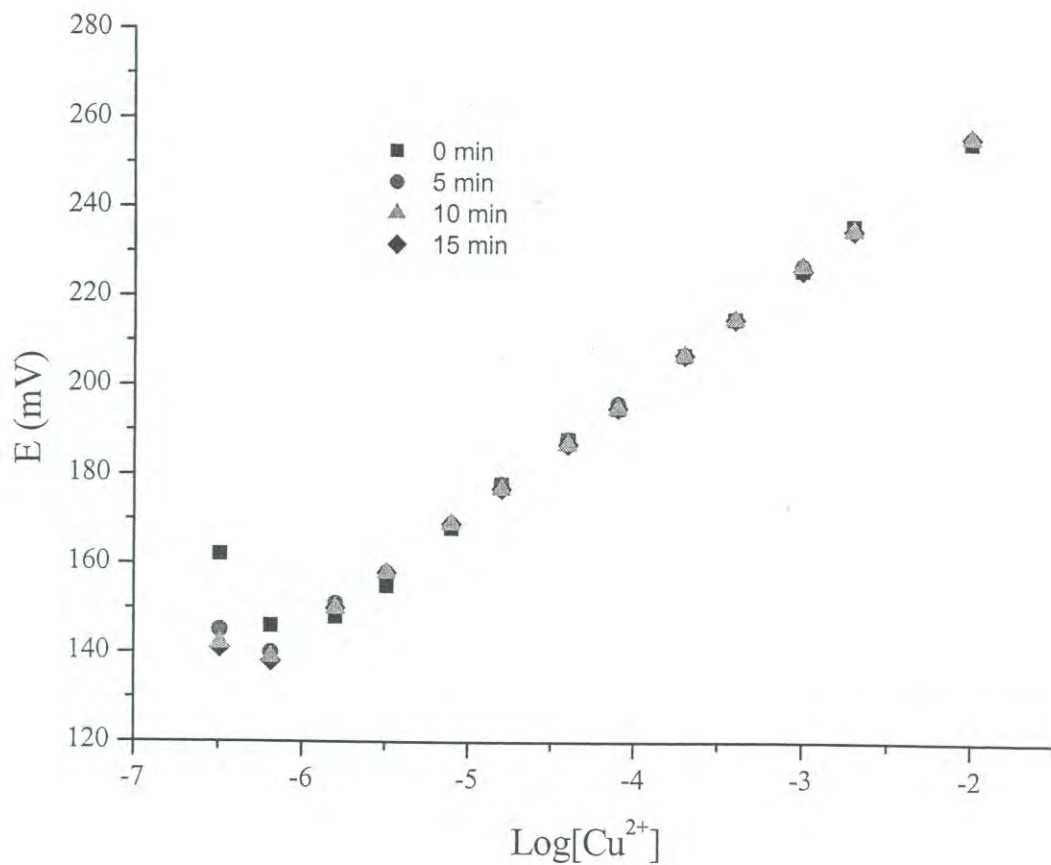


Figura 25. Potenciales de electrodo de la película de CuS30 vs. electrodo de Ag/AgCl en función de la concentración de Cu a 25 °C en KNO₃ 0.1 M a diferentes tiempos.

4.10.2 Resultados en la Cuantificación de Iones Cu^{2+}

En las gráficas de las figuras 26, 27 y 28, se muestran los resultados obtenidos cuando películas de CuS_{10} , CuS_{30} y $\text{CuS}_{10\text{C}}$, respectivamente, fueron utilizadas como electrodos. En las figuras se aprecia que los potenciales de los electrodos de CuS_{30} y $\text{CuS}_{10\text{C}}$ siguen la ecuación de Nernst, $E = E_o - C \cdot \log [\text{Cu}^{2+}]$, con valores de C en el rango de 27-30 mV medidos con respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl , para soluciones con concentraciones hasta por debajo de 10^{-6} M en KNO_3 0.1 M. Estos rangos, en los cuales las diferentes películas de CuS siguen la ecuación de Nernst, son comparables a los reportados para electrodos sólidos de $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$.

Además, en estas figuras se muestran en forma de rectas sólidas, los resultados de regresión lineal en las regiones de concentración de iones cobre(II) donde las películas siguieron la ecuación de Nernst. Los valores del análisis de regresión lineal también acompañan a las gráficas y puede observarse que CuS_{30} y $\text{CuS}_{10\text{C}}$ presentan resultados adecuados en comparación con los reportados por otros autores para electrodos sólidos. En comparación con CuS_{30} y $\text{CuS}_{10\text{C}}$, la linealidad del electrodo de CuS_{10} es más baja (factor de linealidad de 0.9936 contra 0.9997 y 0.9994 de CuS_{30} y $\text{CuS}_{10\text{C}}$, respectivamente) y el rango de concentración en que sigue la ecuación de Nernst también es menor.

4.10.3 Efectos de los Iones Cl^- en la Cuantificación de Iones Cu(II)

Cuando las mediciones de potencial para los electrodos se llevaron a cabo utilizando soluciones de KCl 0.1 M en lugar de soluciones de KNO_3 0.1 M como ajustador de fuerza iónica, el rango de concentración de la relación de Nernst no presentó grandes modificaciones. Los comportamientos para los diferentes materiales cuando se utilizaron soluciones de KNO_3 0.1 M y de KCl 0.1 M como ajustadores de fuerza iónica se muestran en las figuras 29, 30 y 31 para CuS_{10} , CuS_{30} y $\text{CuS}_{10\text{C}}$, respectivamente. La interferencia de los iones cloruros en las mediciones, puede considerarse de manera general como no importante cuando se compara con los

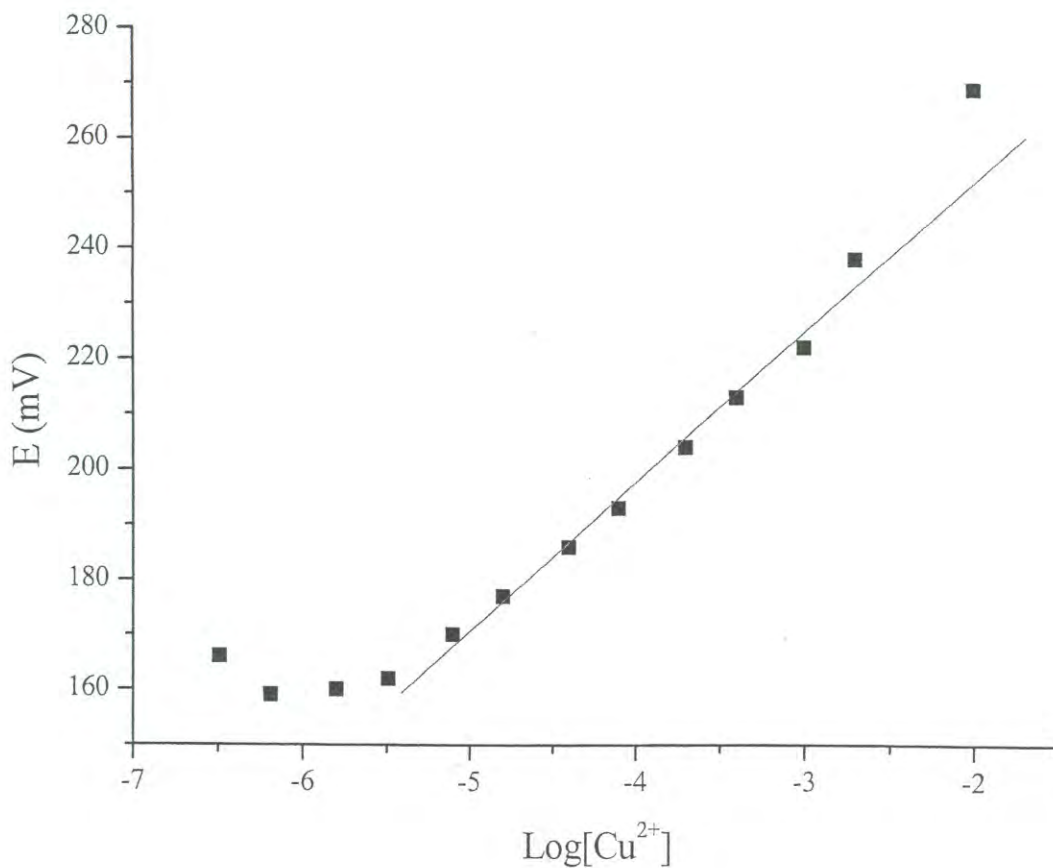


Figura 26. Potenciales de electrodo de la película de CuS10 vs. electrodo de Ag/AgCl en función de la concentración de cobre (en M) a 25 °C en KNO₃ 0.1 M. La recta muestra una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 27.1 \text{ mV}$ y $E_o = 306.2 \text{ mV}$.

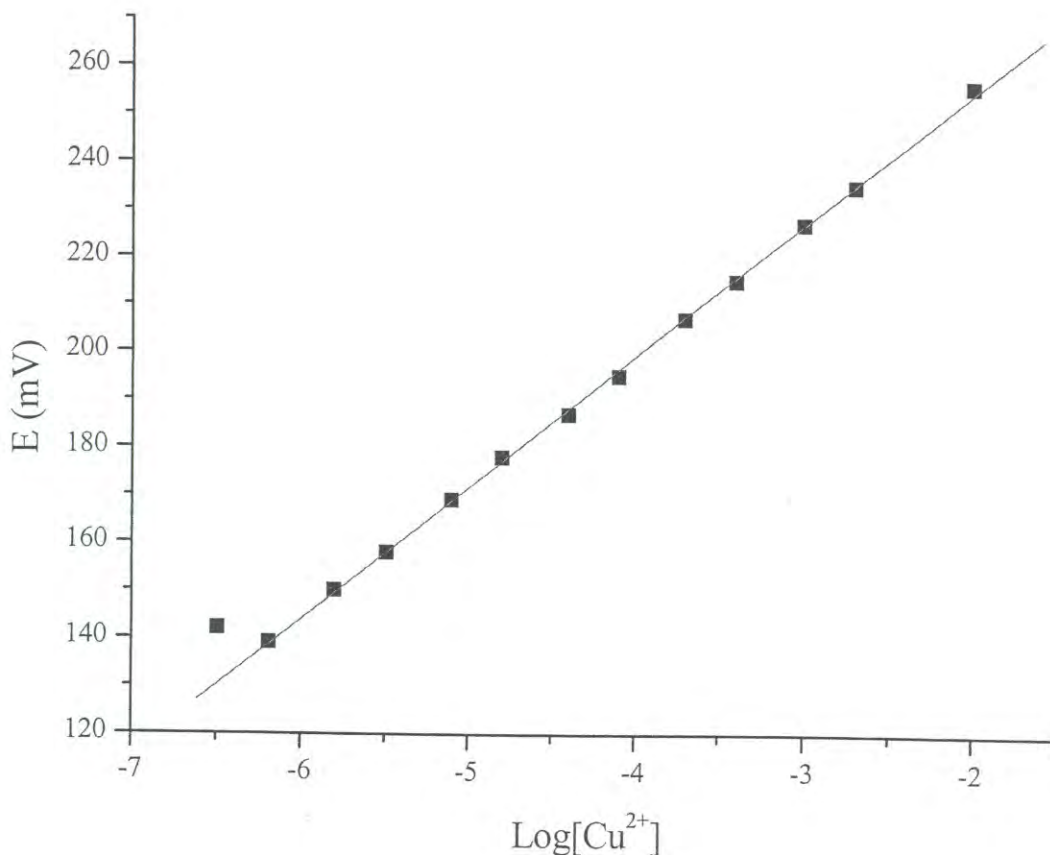


Figura 27. Potenciales de electrodo de la película de CuS30 vs. electrodo de Ag/AgCl en función de la concentración de cobre (en M) a 25 °C en KNO₃ 0.1 M. . La recta muestra una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 27.7$ mV y $E_0 = 309.8$ mV. El factor de regresión R es 0.9997, es decir muy cercano a la unidad.

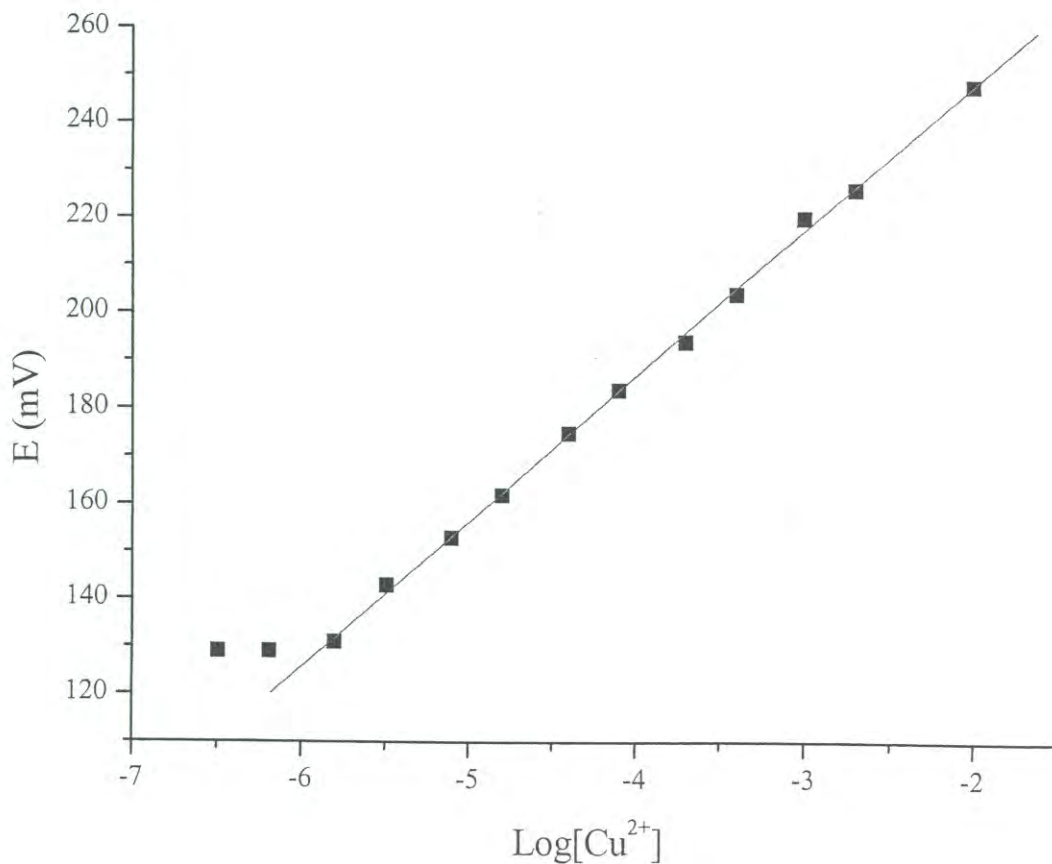


Figura 28. Potenciales de electrodo de la película de CuS10C *vs.* electrodo de Ag/AgCl en función de la concentración de cobre (en M) a 25 °C en KNO₃ 0.1 M. . La recta muestra una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 30.6$ mV y $E_o = 309.1$ mV. El factor de regresión R es 0.9994, es decir muy cercano a la unidad.

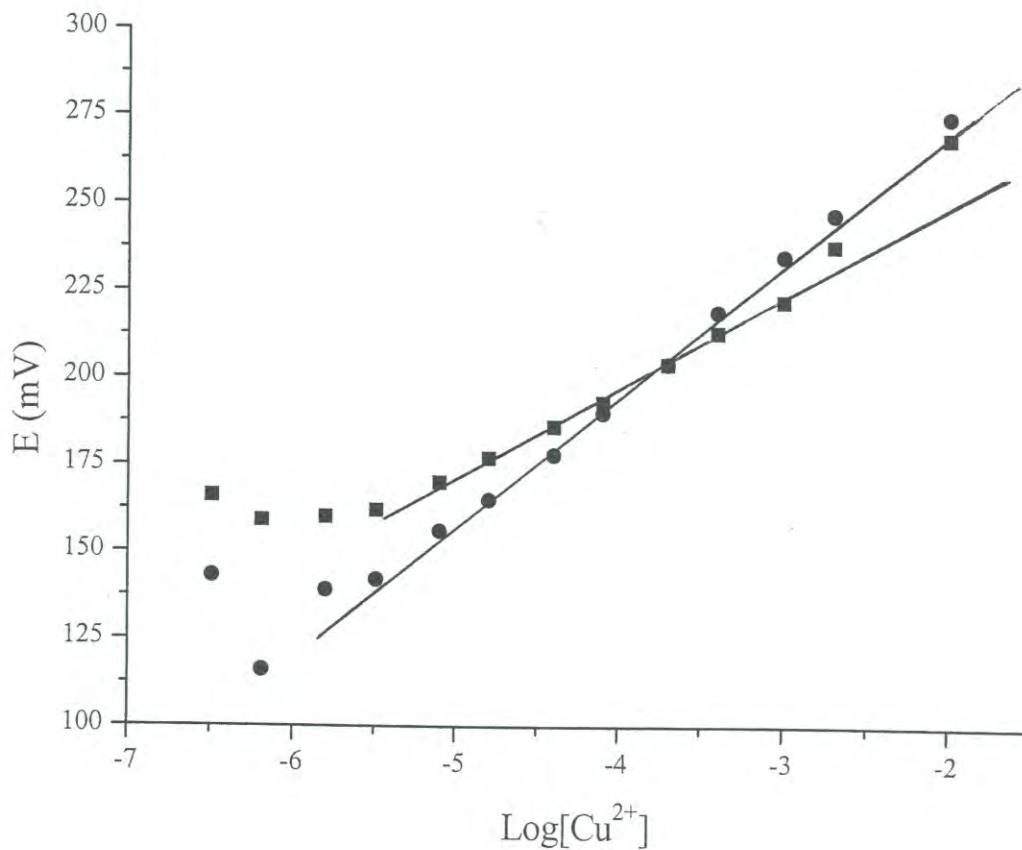


Figura 29. Gráfica de logaritmo de la concentración de cobre (en M) contra el voltaje generado durante la medición con la película de CuS10; ● en KCl 0.1 M y ■ en KNO₃ 0.1 M. Las rectas muestran una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 27.1$ mV y $E_o = 306.2$ mV para CuS10 en KNO₃ y $C = 38.4$ mV, $E_o = 349.5$ mV para CuS10 en KCl.

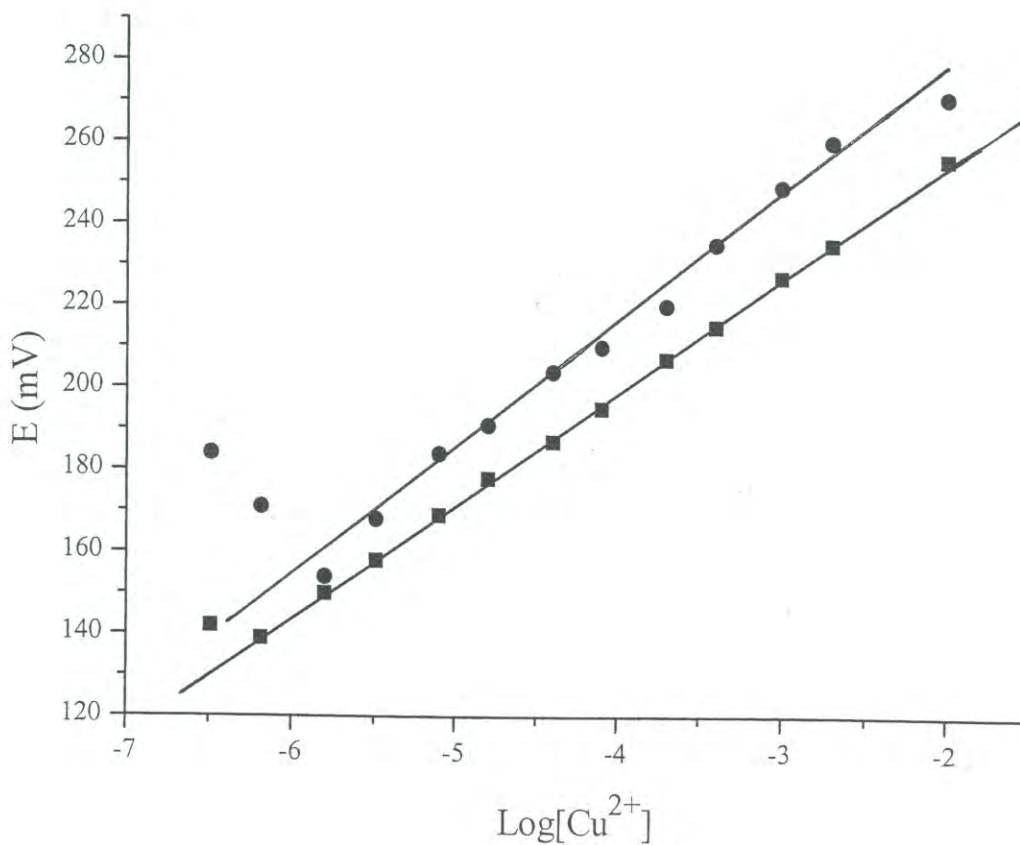


Figura 30. Gráfica de logaritmo de la concentración de cobre (en M) contra el voltaje generado durante la medición con la película de CuS30; ● en KCl 0.1 M y ■ en KNO₃ 0.1 M. Las rectas muestran una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 27.7$ mV y $E_o = 309.8$ mV para CuS10 en KNO₃ y $C = 31.2$ mV, $E_o = 339.4$ mV para CuS10 en KCl.

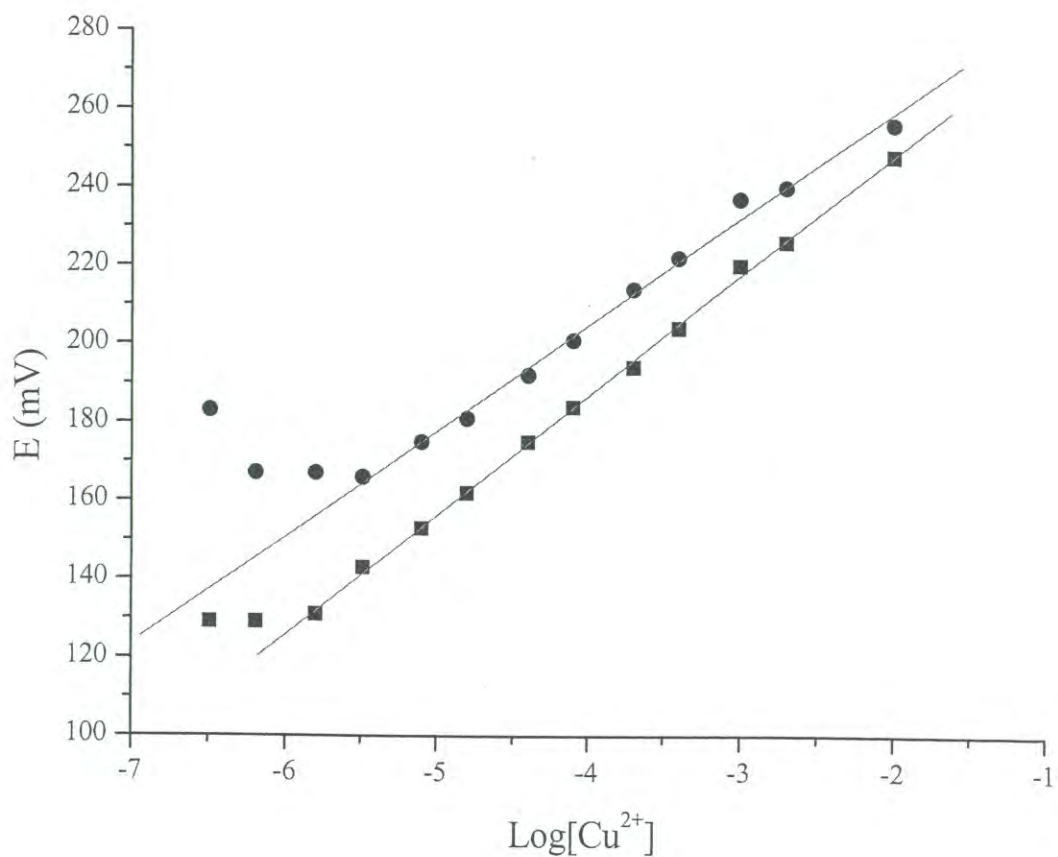


Figura 31. Gráfica de logaritmo de la concentración de cobre (en M) contra el voltaje generado durante la medición con la película de CuS10C; ● en KCl 0.1 M y ■ en KNO₃ 0.1 M. Las rectas muestran una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 30.6$ mV y $E_o = 309.1$ mV para CuS10 en KNO₃ y $C = 27.1$ mV, $E_o = 313.3$ mV para CuS10 en KCl.

datos proporcionados en las especificaciones de los electrodos comerciales y esta diferencia en el comportamiento de los materiales estudiados con respecto a los ofrecidos en el comercio, puede ser atribuida a la ausencia de Ag_2S en los electrodos.

Sin embargo, existen diferencias en los comportamientos de los diferentes materiales. Así, cuando se grafican los resultados obtenidos para las películas de CuS_{10} en presencia y ausencia de iones cloruro (figura 29), puede observarse que cuando las mediciones se realizan en soluciones de KCl se obtiene un comportamiento que sigue la ecuación de Nernst en un rango de concentraciones más amplias.

El comportamiento descrito anteriormente para CuS_{10} con respecto al seguimiento de la ecuación de Nernst en un rango más amplio cuando las mediciones se hicieron utilizando soluciones de KCl como ajustador de fuerza iónica, es contrario al presentado por CuS_{30} y $\text{CuS}_{10\text{C}}$. En las gráficas de las figuras 30 y 31 se puede apreciar que las películas de CuS_{30} y $\text{CuS}_{10\text{C}}$ presentan un comportamiento lineal para la ecuación de Nernst hasta concentraciones menores cuando se utilizó KCl en lugar de KNO_3 . Esta diferencia en el comportamiento de CuS_{10} puede deberse a un posible ordenamiento estructural del material cuando es sumergido en la solución de KCl .

4.10.4 Películas de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ como Electrodos Ion Selectivos

Las películas de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}_{10}$, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}_{30}$ y $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}_{10\text{C}}$, también, se utilizaron como electrodos ion selectivos. De las tres películas, solo $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}_{10\text{C}}$ presentó buenos resultados para ser utilizada en la cuantificación de iones Cu^{2+} . En la figura 32 se presentan los resultados de los potenciales de electrodo para $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}_{10\text{C}}$ versus un electrodo de referencia de Ag/AgCl y, además, se presentan, con fines de comparación, los resultados obtenidos para $\text{CuS}_{10\text{C}}$ que se mostraron ya en la figura

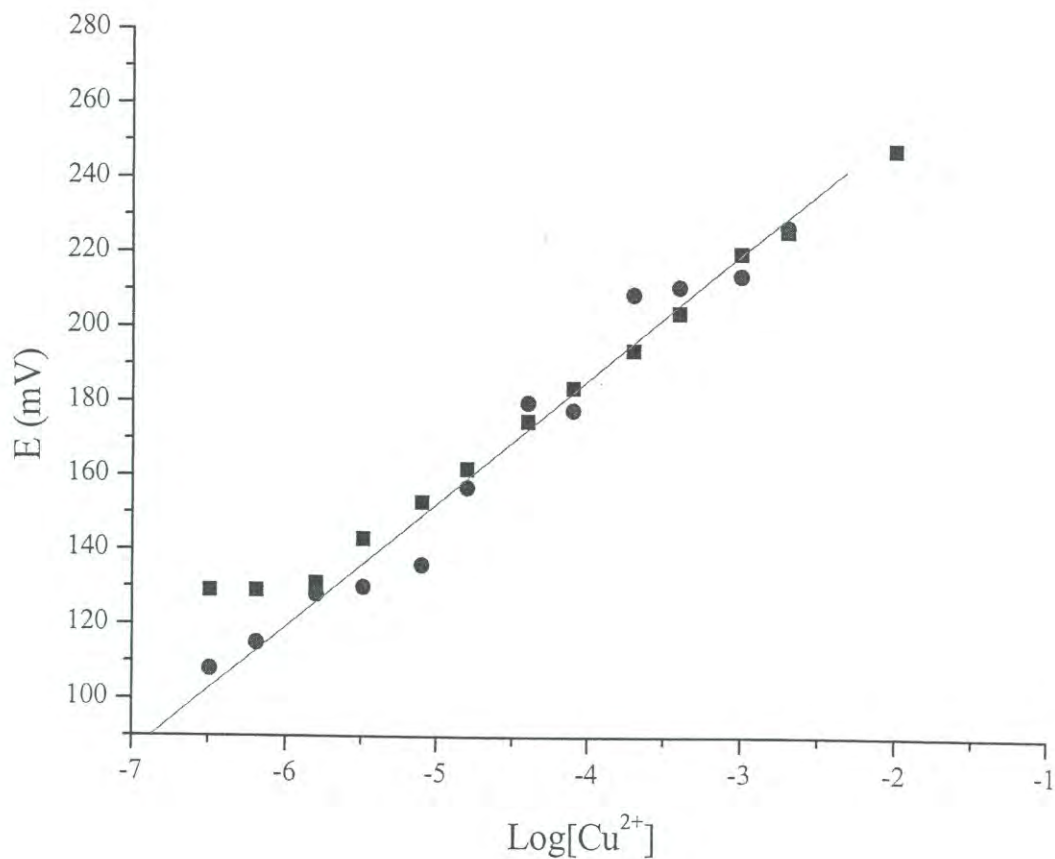


Figura 32. Potenciales de electrodo de la película de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10C}$ (●) contra electrodo de referencia de Ag/AgCl en KNO_3 0.1 M a 25 °C. La gráfica de CuS10C (■) se muestra con fines comparativos. La recta de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10C}$ muestra una relación que sigue la ecuación de Nernst con valores de $C = 33.4$ mV y $E_o = 319.8$ mV.

31, los cuales corresponden al material de partida para la síntesis del sulfuro compuesto (material madre).

El electrodo construido con la película de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10C}$ siguió la relación de Nernst hasta concentraciones por debajo de los 5×10^{-7} M. La misma figura muestra que esta concentración es mucho menor que la de la película del material origen (CuS10C) y es comparable con los electrodos comerciales sensibles a Cu^{2+} y fabricados a partir de pastillas comprimidas de mezclas de CuS y Ag_2S . Este resultado es importante ya que, como se mencionó anteriormente, existe una gran necesidad de fabricar micro electrodos, hechos de materiales en forma de películas, que permitan construir dispositivos para utilizarse en diferentes áreas de la química analítica moderna. Sin embargo, el electrodo de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10C}$ fue eléctricamente menos estable que CuS10C y mostró fluctuaciones relativamente grandes en los valores de potencial medidos a diferentes concentraciones (Fig. 32), lo que puede ser explicado por la elevada resistividad eléctrica de superficie ($> 200 \text{ G}\Omega \square$).

Analizando los resultados para $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10C}$ y tomando en cuenta que los otros $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ no siguen la ecuación de Nernst con relación a las diferentes concentraciones de iones Cu^{2+} y puesto que las razones de $\text{Cu}:\text{Ag}$ de las cuatro películas fueron prácticamente idénticas, puede concluirse que la capacidad de estos materiales como sensores de iones Cu^{2+} está más relacionada a sus propiedades físicas, tales como el contacto entre las partículas de CuS y Ag_2S en la capa conductora, que a sus propiedades químicas tales como su composición química. Además, como se observa en la figura 21, la imagen de SEM de la película de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10C}$ muestra que el material presenta una elevada uniformidad, lo que podría ser la explicación de la buena capacidad como sensor de iones Cu^{2+} y de la baja resistencia eléctrica de superficie que presenta con relación a las otras películas de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$.

La síntesis de CuS amorfo seguida por un tratamiento térmico produce películas de buena calidad de CuS (covelita) cristalino. La alta cristalinidad de dichas películas hace que la velocidad de reacción de las películas de sulfuro de cobre con los iones Ag^+ sea muy lenta favoreciendo así, la formación de una película uniforme de $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$. Esta uniformidad en las películas, resulta benéfico para la sensibilidad del electrodo a los iones Cu^{2+} .

4.11 Síntesis y Caracterización de Sulfito de Cobre de Valencia Mixta (Sal de Chevreul)

La sal de Chevreul se sintetizó mediante la reducción de CuSO_4 con NaHSO_3 según el método descrito en la parte experimental. Todos los materiales obtenidos bajo las diferentes condiciones fueron cristales de un intenso color rojo y reproducen todas las propiedades magnéticas y espectroscópicas reportadas en este trabajo. El difractograma obtenido mediante difracción de rayos-X presentado en la figura 33 confirma la formación de sal de Chevreul como se explica a continuación. Los valores del $\text{sen}^2\theta$ de los picos observados en la figura a $\theta < 39^\circ$ se listan en la tabla 2. Un estudio de rayos-X de monocristal ha reportado que la sal de Chevreul pertenece al grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$ con parámetros de celda $a = 5.5671 \text{ \AA}$, $b = 7.7875 \text{ \AA}$, $c = 8.3635 \text{ \AA}$ y $\beta = 91.279^\circ$ [30].

Los valores de $\text{sen}^2\theta$, correspondientes a los índices de Miller (hkl) se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$4 \text{sen}^2\theta_{hkl}/\lambda = 1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 \text{sen}^2\beta + k^2/b^2 + l^2/c^2 \text{sen}^2\beta - 2hlc \cos \beta / ac \text{sen}^2\beta \quad (4.2)$$

donde λ es la longitud de onda correspondiente a la radiación $\text{K}\alpha_1$ del cobre, con valor de 1.544 \AA y d_{hkl} es el espacio d entre los planos definidos por los índices de

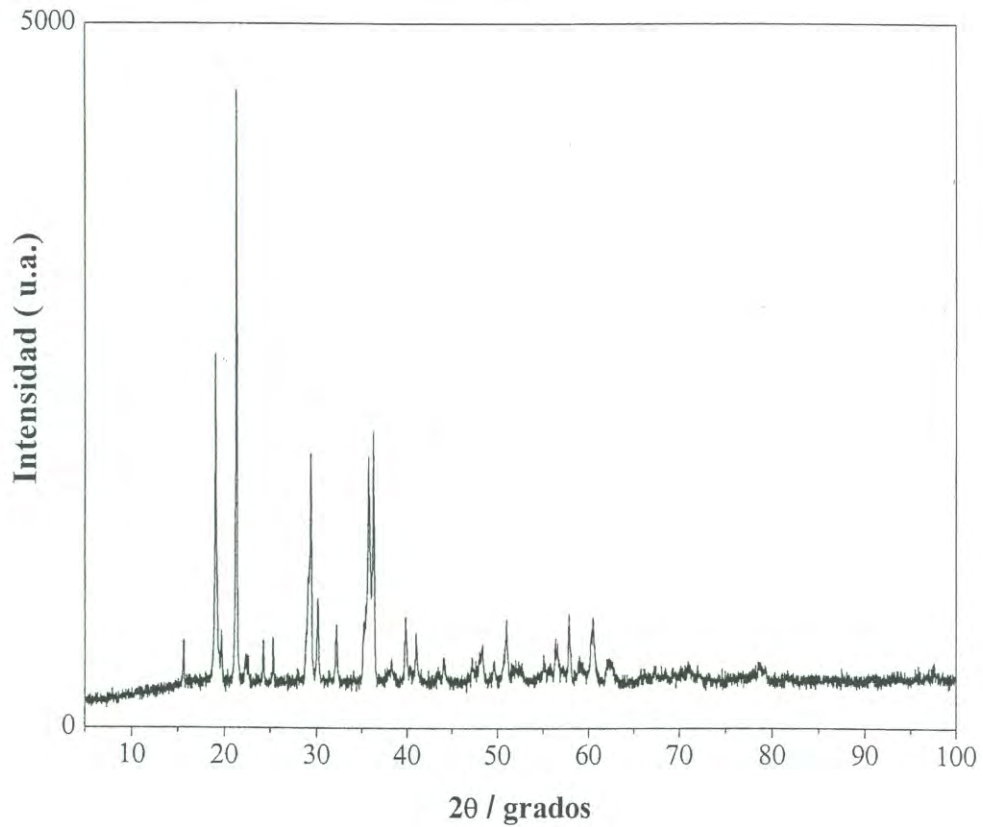


Figura 33. Difractograma obtenido mediante difracción de rayos-X de polvo a la sal de Chevrel sintetizada.

Tabla 2. Datos de difracción de rayos-X de polvos del $\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: los valores de $\text{sen}^2\theta$ ($\theta < 39^\circ$) observados para las muestras en polvo y estos cuando son calculados sobre la base de los datos de monocristal.

hkl	$10^4 \text{sen}^2\theta(\text{obs})$	$10^4 \text{sen}^2\theta(\text{calc})$
011	184	183
10-1	273	271
110	291	290
002	341	339
11-1	373	369
111	382	380
012	440	437
021	478	476
11-2	621	617
112	643	641
121	676	673
200	769	766
12-2	915	911
031	970	965
130	1074	1072

Miller *hkl*. Todos los valores de $\text{sen}^2\theta$ listados en la tabla 2 concuerdan con los valores calculados mediante la ecuación (4.2) sobre la base de ausencia sistemática predicha para el grupo espacial $P2_1/n$. De esta forma, el compuesto obtenido en este trabajo ha sido confirmado sin duda alguna como sal de Chevreul. Los espectros obtenidos mediante espectroscopía de fotoelectrón de rayos-X (XPS) se presentan en la figura 34. En la figura 34a, puede observarse la región completa observada, la cual abarca energías desde 0 hasta 1000 eV. La figura 34b muestra una ampliación de la región que va desde los 910 a los 980 eV y donde fue posible observar picos de los electrones internos $2p_{3/2}$ del cobre a 933.3 y 935.6 eV acompañado por un pico satélite "shake-up". El primero pico ha sido atribuido a Cu(I) y el segundo pico con el satélite [31, 36]. En la figura 34c se muestra la región que abarca de los 158 a los 172 eV y donde pudo apreciarse un único pico centrado en los 168.6 eV y que es atribuido a los electrones internos $1s$ del sulfuro. A pesar de que el pico del sulfuro se tiende a energías de enlace altas y de que la fwhm es menor a los 2.5 eV, no pudo observarse ningún pico de los asignables a azufre atómico. Esta ausencia de picos asignables a azufre atómico y a cobre metálico, es evidencia de que la reducción del CuSO_4 con NaHSO_3 no se ve acompañada por el depósito de cobre metálico ni de azufre elemental sobre la superficie del producto. El método de síntesis empleado en este trabajo da un producto más puro que el obtenido por el método ya conocido, donde se utiliza SO_2 como reductor.

El uso de acetato de cobre(II) en lugar del sulfato de cobre(II) produce un sólido verde-amarillo a temperatura ambiente. La naturaleza del contra ion (acetato o sulfato) que regula el pH del sistema de reacción es uno de los factores a considerar en el control de la composición de los productos obtenidos.

Los estudios de resonancia del espín electrónico (RSE) llevados a cabo en muestras molidas, mostraron como resultado, espectros que se presentan en la figura 35. Los

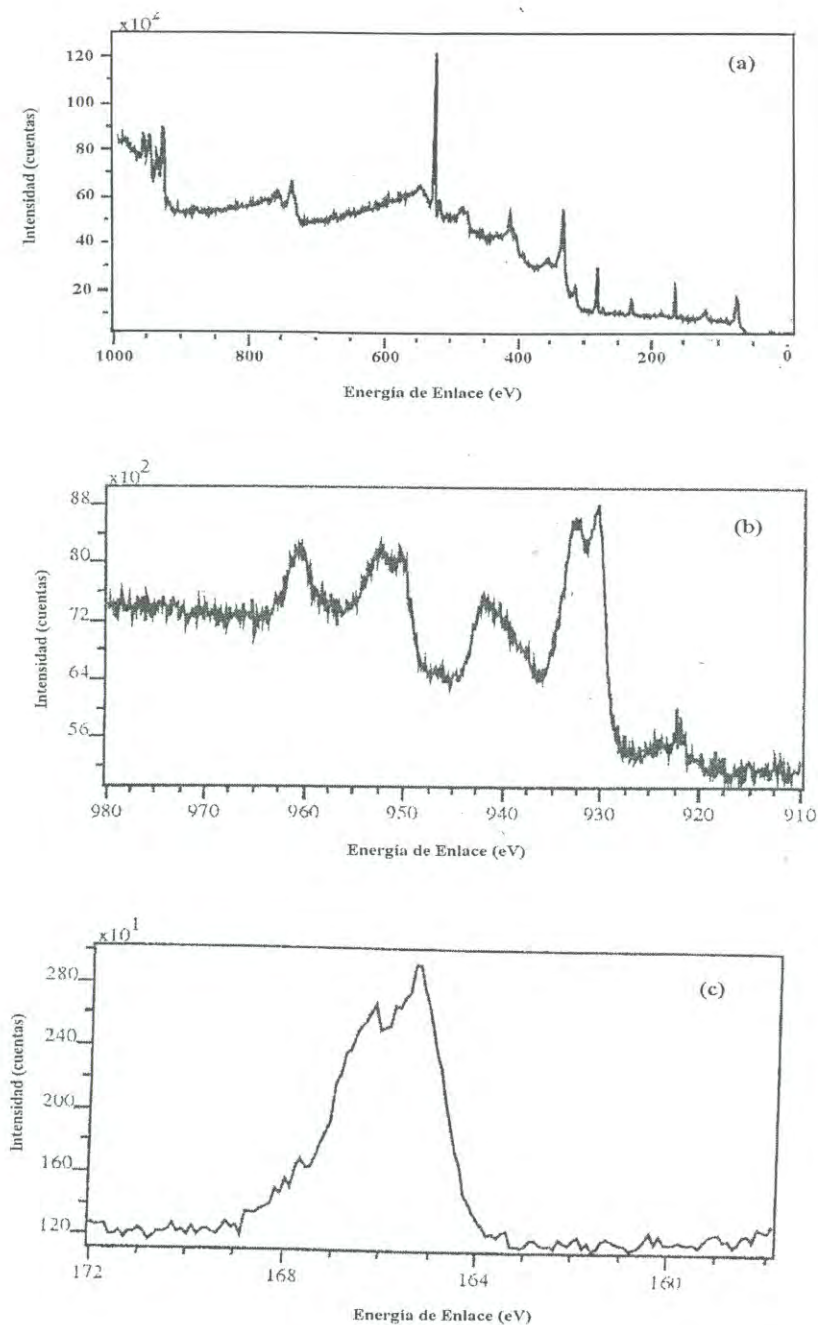


Figura 34. Espectros de XPS obtenidos para las sales de Chevreur sintetizadas: a) región completa observada, la cual abarca energías desde 0 hasta 1000 eV; b) ampliación de la región que va desde los 910 a los 980 eV; c) región que abarca de los 158 a los 172 eV del nivel 1s del sulfuro.

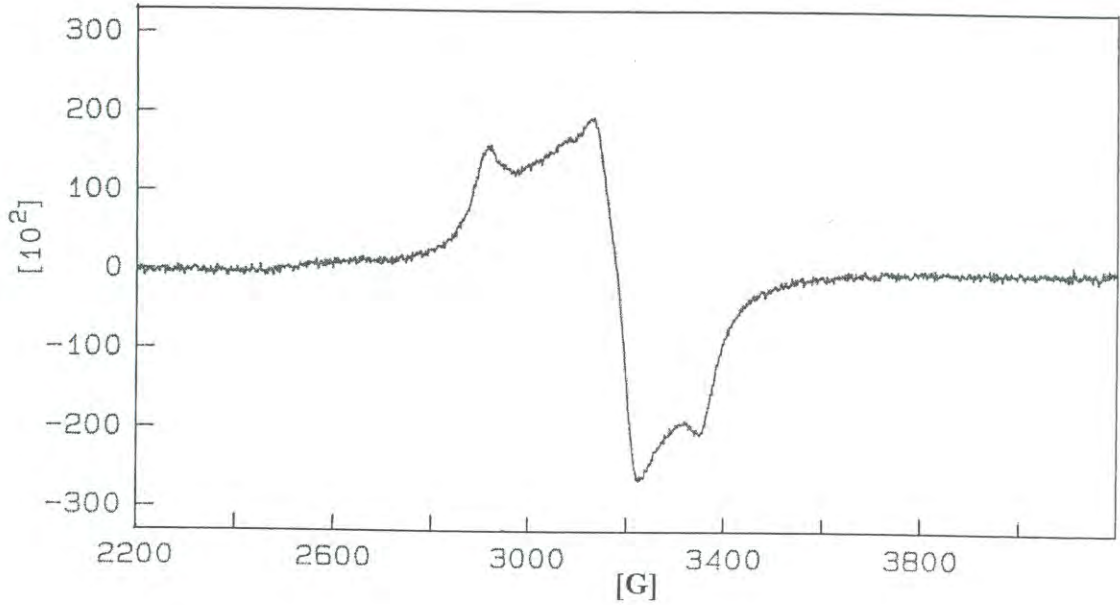


Figura 35. Espectros obtenidos de los estudios de resonancia del espín electrónico (RSE) llevados a cabo en muestras molidas de la sal de Chevrel.

componentes g se determinaron por simulación computacional del espectro de RSE observado. Aún cuando la intensidad en la región g_{\parallel} presenta discrepancias entre el espectro observado y el calculado, los valores de los tres componentes g se determinaron inequívocamente como lo muestra la tabla 3. El estudio de rayos-X muestra la presencia de dos tipos de átomos de cobre con diferentes geometrías de coordinación: unos que presentan geometría de coordinación 6 con simetría D_{2h} y otros con geometría de coordinación tetrahédrica distorsionada. Se piensa que el átomo de cobre coordinado con seis átomos de oxígeno es un átomo paramagnético en estado de Cu(II) y el coordinado con cuatro átomos de oxígeno está en estado de Cu(I) diamagnético. Los factores g obtenidos son razonables con los iones Cu^{2+} predichos con simetría D_{2h} y los ejes de g pueden ser definidos a lo largo del enlace Cu-O.

La susceptibilidad magnética determinada χ_g fue de 3.71×10^{-6} emu g^{-1} a 295 K. La susceptibilidad atómica χ_A por cada sitio paramagnético es obtenida por la siguiente ecuación:

$$\chi_A = PM \times \chi_g + \chi_{dia} \quad (4.3)$$

donde PM es el peso molecular por cada unidad paramagnética y χ_{dia} es la susceptibilidad diamagnética molar de los componentes diamagnéticos, SO_3^{2-} y H_2O . A partir de χ_A , se puede calcular el momento magnético μ (en unidad de Magnetón Bohr) del ion paramagnético por la siguiente ecuación:

$$\mu \text{ (BM)} = [3kT\chi_A/N]^{1/2} \quad (4.4)$$

donde k es la constante de Boltzmann y N es el número de Avogadro. Si se asume que todos los átomos son magnéticamente equivalentes en la sal de Chevreul, entonces el PM es 128.9 y la χ_{dia} es 38×10^{-6} emu/mol para el $Cu(SO_3)_{2/3}(H_2O)_{2/3}$, y por lo tanto χ_A es igual a 516×10^{-6} emu/mol. A partir de este valor y utilizando la

Tabla 3. Resultados obtenidos en la determinación de los valores de los factores g y distancias Cu-O para el octaedro distorsionado $[\text{Cu}(\text{O-S})_4(\text{OH}_2)_2]$ en el sulfito de cobre de valencia mixta.

Parámetros	Valores $[\text{Cu}(\text{O-S})_4(\text{OH}_2)_2]$
g_x	2.056
g_y	2.168
g_z	2.363
Cu-O _x (Å)	1.924 ^b
Cu-O _y (Å)	2.034 ^b
Cu-O _z (Å)	2.467 ^b

^b Ref. [30]

ecuación (4. 4) se calculó que el valor del momento magnético es de 1.10 BM. Los estudios de rayos-X de la sal de Chevreul sugieren la formulación de $\text{Cu}^{2+}(\text{Cu}^+)_2(\text{SO}_3^{2-})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ sobre las bases de las geometrías de coordinación alrededor de los iones metálicos. Si esta fórmula es válida, el PM por ion paramagnético es 386.7 y la χ_{dia} es igual a 102×10^{-6} emu/mol y, por lo tanto, la susceptibilidad magnética de cada Cu^{2+} obtenida es de 1537×10^{-6} emu/mol, lo cual da un momento magnético de 1.90 BM por cada ion Cu^{2+} paramagnético. El momento magnético de un ion paramagnético con un espín total S está dado por la ecuación:

$$\mu \text{ (BM)} = g_p[S(S + 1)]^{1/2} \quad (4. 5)$$

El valor g_p varía dependiendo de la geometría de coordinación de ion Cu^{2+} y puede ser asumido como igual al promedio de los tres componentes g del RSE: $g_p = [(g_x^2 + g_y^2 + g_z^2)/3]^{1/2}$. Puesto que un átomo de cobre en su estado Cu(II) tiene la configuración electrónica d^9 con $S = 1/2$, el momento magnético es calculado que sea igual a 1.90 BM por el uso del valor g_p . Este valor de momento magnético teórico concuerda con el valor experimental basado de la formula $\text{Cu}^{2+}(\text{Cu}^+)_2(\text{SO}_3^{2-})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ y por lo tanto, soporta esta la fórmula asumida. En este compuesto no ocurre interconversión de valencia entre Cu(I) y Cu(II) a la frecuencia de RSE y la interacción entre los iones Cu^{2+} , a las temperaturas estudiadas, es mucho más débil que la energía térmica. Esta conclusión es consistente con los resultados del espectro de XPS.

Los espectros de reflectancia difusa electrónica tomados a las muestras en polvo mostraron los mismos resultados. En la figura 36 se observa el espectro electrónico, en donde se puede observar dos bandas bien definidas a 785 y 425 nm con una relación de absorbancia relativa $A_{785}:A_{425}$ de aproximadamente 1:2.3. La banda a

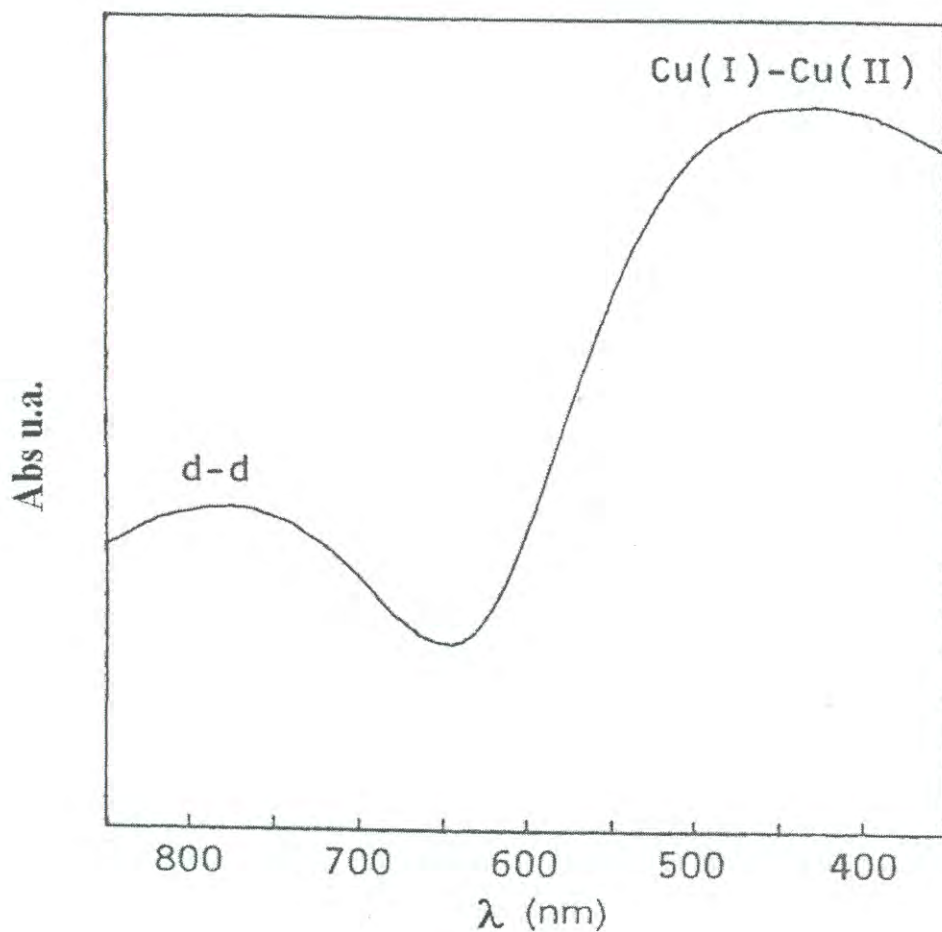


Figura 3 6. Espectros de reflectancia difusa e electrónica tomados a las muestras en polvo en la región del espectro que abarca de los 900 a los 350 nm. La banda a 785 nm es asignable a la transición d-d del cobre(II), y la banda a 485 nm a la transición intervalencia entre cobre(I) y cobre(II).

785 nm es producida por transiciones d-d de los iones Cu^{2+} . La banda a 425 nm es atribuida a una transición intervalencia entre iones Cu^+ con coordinación tetrahedral $[\text{Cu}_{\text{tet}}(\text{I})]$ y iones Cu^{2+} con coordinación octahedral $[\text{Cu}_{\text{oct}}(\text{II})]$; obviamente esta transición es la responsable del intenso color rojo de las sales obtenidas. La energía de 23500 cm^{-1} correspondiente a la banda de los 425 nm corresponde a la diferencia de energía entre el estado basal $\text{Cu}_{\text{oct}}(\text{II})$ $\text{Cu}_{\text{tet}}(\text{I})$ y el estado excitado $\text{Cu}_{\text{oct}}(\text{I})$ $\text{Cu}_{\text{tet}}(\text{II})$. Esta transición de intervalencia es explicable que ocurra a través de un puente de iones sulfito donde un enlace $\text{Cu}_{\text{oct}}\text{-O-Cu}_{\text{tet}}$ fuerte es formado con distancias interatómicas $r(\text{Cu}_{\text{oct}}\text{-O}) = 2.034 \text{ \AA}$ y $r(\text{Cu}_{\text{tet}}\text{-O}) = 2.140 \text{ \AA}$ [30]. La energía de interacción intervalencia de 23500 cm^{-1} es muy grande cuando se compara con la energía térmica a temperatura ambiente y consecuentemente un electrón desapareado es localizado sobre un centro Cu^{2+} a temperatura ambiente como se mostró por su espectro de RSE y el momento magnético.

Los estudios de espectroscopía de infrarrojo arrojaron el espectro de infrarrojo mostrado en la figura 37. Las bandas vibracionales de los iones SO_3^{2-} que fueron observadas son: una banda muy intensa a 1024 cm^{-1} , una intensa a 910 cm^{-1} y de intensidad media a $976, 858, 690$ y 631 cm^{-1} . En esta región del infrarrojo, el ion SO_3^{2-} con simetría C_{3v} muestra tres bandas a $967 (A_1)$, $933 (E)$ y $620 (A_1) \text{ cm}^{-1}$ [37]. La coordinación del ion SO_3^{2-} provoca que las bandas vibracionales de los átomos de azufre se desplacen a frecuencias más altas y que las bandas de los átomos de oxígeno se desplacen a frecuencias menores [37]. En las sales de Chevreul sintetizadas, todos los iones SO_3^{2-} son cristalográficamente equivalentes y todos los átomos de cada ion sulfito coordinan con uno o dos iones cobre. Esta coordinación enlazante provoca desplazamientos irregulares de las bandas vibracionales.

En conclusión, las sales de Chevreul sintetizadas por reducción de CuSO_4 con NaHSO_3 mostraron propiedades magnéticas y espectroscópicas reproducibles. Además, puede concluirse que los estados de valencia de los átomos de cobre están

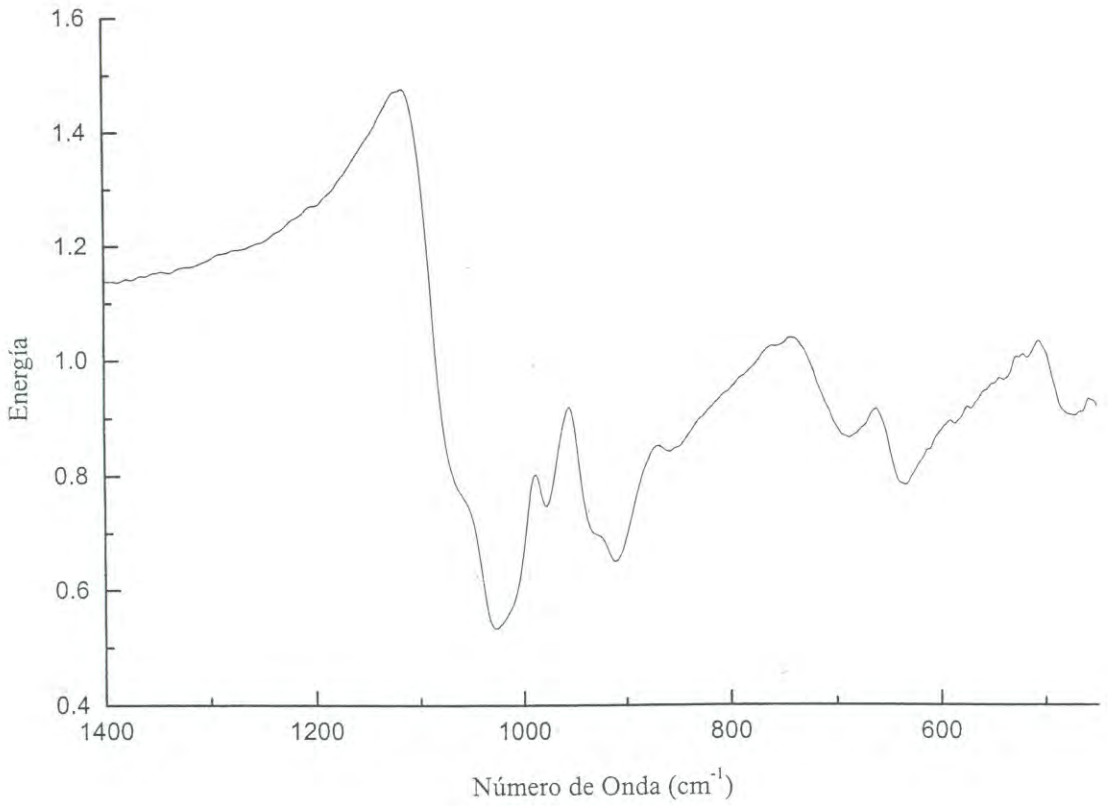


Figura 37. Espectros de infrarrojo observado para la sal de Chevreul en polvo y obtenido en el módulo de reflectancia difusa bajo atmósfera de nitrógeno.

tanto en estado de Cu(I) como en estado Cu(II) y esto fue confirmado consistentemente por medio de estudios de XPS, momentos magnéticos y espectroscopía de resonancia del espín electrónico. Entre los átomos de cobre de los dos estados de valencia ocurre una transición de intervalencia con una energía de 23500 cm^{-1} lo que provoca el característico color rojo intenso de las sales de Chevreul.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo en el depósito de películas de sulfuro de cobre, puede desprenderse que la selección de un quelato de cobre(II) con una constante de formación adecuada, junto a una fuente lenta de iones sulfuro, es un factor determinante para el control de la reacción y, por lo tanto, para la obtención de películas homogéneas de sulfuros de cobre sobre las superficies de sustratos plásticos.

Los resultados obtenidos mediante estudios de difracción de rayos-X y de calorimetría diferencial de barrido a los polvos, mostraron que, dependiendo de la temperatura a la cual se lleve a cabo la reacción de formación de sulfuro de cobre, se obtienen productos cristalinos (30 °C) o amorfos (10 °C). Además, se determinó que la síntesis de CuS amorfo y su tratamiento térmico posterior, produce CuS de mayor cristalinidad que el CuS sintetizado a 30 °C. Estas observaciones muestran que el CuS obtenido a partir del calentamiento del CuS amorfo, tiene una cristalinidad más elevada que el CuS preparado directamente por la reacción en solución. A partir de las mediciones que pudieron llevarse a cabo, tanto a polvos como a películas, se puede inferir que los resultados en cuanto a cristalinidad son válidos para las películas. Así, la formación de CuS amorfo seguido de un tratamiento térmico, es un nuevo método para la fabricación de sulfuros metálicos de alta calidad.

Por otro lado, cuando los diferentes sulfuros de cobre, (tanto los obtenidos directamente de los baños de reacción como los obtenidos mediante el tratamiento térmico posterior) fueron sometidos a tratamientos químicos con soluciones de AgNO_3 , se obtuvieron productos con composiciones prácticamente idénticas, pero

con diferencias al ser utilizadas como electrodos ion selectivos para cuantificaciones de iones Cu^{2+} . Analizando los resultados obtenidos para el $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ proveniente de la película de CuS amorfo con posterior tratamiento térmico ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10C}$) y tomando en cuenta que los otros $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ no siguen la ecuación de Nernst con relación a las diferentes concentraciones de iones Cu^{2+} , puede concluirse que la capacidad de estos materiales como sensores de iones Cu^{2+} está más relacionada a sus propiedades físicas, tales como el contacto entre las partículas de CuS y Ag_2S en la capa conductora, que a sus propiedades químicas tales como su composición química.

Además, las imágenes obtenidas mediante SEM de la película de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS10C}$ muestran que el material presenta una elevada uniformidad, lo que podría ser la explicación de la buena capacidad como sensor de iones Cu^{2+} y de la baja resistividad eléctrica de superficie que presenta con relación a las otras películas de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$. La explicación de las diferencias entre los diferentes productos obtenidos es que la síntesis de CuS amorfo seguido por un tratamiento térmico produce películas de buena calidad de CuS (covelita) cristalino. La alta cristalinidad de dichas películas hace que la velocidad de reacción de las películas de sulfuro de cobre con los iones Ag^+ sea lenta, lo cual provoca la formación de una película uniforme de $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$. Esto es benéfico para la sensibilidad del electrodo a los iones Cu^{2+} .

Con relación a los estudios de transferencia de electrones entre iones metálicos con valencias diferentes, se llevaron a cabo estudios sobre complejos de valencia mixta formados por sulfitos de cobre conocidos como sales de Chevreul. La sal de Chevreul se sintetizó mediante la reducción de CuSO_4 con NaHSO_3 . Todos los materiales obtenidos bajo las diferentes condiciones fueron cristales de un intenso color rojo y reproducen todas las propiedades magnéticas y espectroscópicas.

Los estudios de XPS muestran evidencias de que la reducción del CuSO_4 con NaHSO_3 no se ve acompañada por el depósito de cobre metálico ni de azufre elemental sobre la superficie del producto. El método de síntesis empleado en este trabajo da un producto más puro que el obtenido por el método ya conocido, donde se utiliza SO_2 como reductor.

También pudo observarse que el uso de acetato de cobre(II) en lugar del sulfato de cobre(II), produce un sólido verde-amarillo a temperatura ambiente. La naturaleza del contra ion (acetato o sulfato) que regula el pH del sistema de reacción es uno de los factores a considerar en el control de la composición de los productos obtenidos.

Las sales de Chevreul sintetizadas por reducción de CuSO_4 con NaHSO_3 mostraron propiedades magnéticas y espectroscópicas reproducibles. Además, puede concluirse que los estados de valencia de los átomos de cobre están, tanto en estado de Cu(I) como en estado Cu(II) y esto fue confirmado consistentemente por medio de estudios de XPS, momentos magnéticos y espectroscopía de resonancia del espín electrónico. Entre los átomos de cobre de los dos estados de valencia ocurre una transición de intervalencia con una energía de 23500 cm^{-1} lo que provoca el característico color rojo intenso de las sales de Chevreul.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Turton, *The Physics of Solids*, 1st ed. Oxford University Press, Oxford, 2000.
2. V. Vlack, *Elements of Materials Science*, 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1964.
3. T.L. Chu, S.S. Chu, N. Schultz, C. Wang y C.Q. Wu. "Solution-grown cadmium sulfide films for photovoltaic devices". *J. Electrochem. Soc.* 1992, **139**, 2443.
4. M.L. Steigerwald y L.E. Brus. "Semiconductor crystallites: a class of large molecules" *Acc. Chem. Res.* 1990, **23**, 183.
5. P.C. Rieke y S.B. Bentjen. "Deposition of cadmium sulfide films by decomposition of thiourea in basic solutions". *Chem. Mater.* 1993, **5**, 43.
6. N.C. Sharma, R.C. Kaintla, D.K. Pandya y K.L. Chopra. "Electroless deposition of semiconductor films". *Thin Solid Films.* 1979, **60**, 55.
7. M.T.S. Nair y P. K. Nair. "Chemical bath deposition of Cu_xS thin films and their prospective large area applications". *Semicond. Sci. Technol.* 1989, **4**, 191.
8. T. Yamamoto, Y. Tanaka, E. Kubota y K. Osakada. "Deposition of copper sulfide on the surface of poly(ethylene terephthalate) and poly(vinyl alcohol) films in the aqueous solution to give electrically conductive films" *Chem. Mater.* 1993, **5**, 1352.
9. A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed. Oxford University Press, Oxford, 1986.
10. P. K. Nair, V. M. García, A. M. Fernández, H. S. Ruiz y M. T. S. Nair. "Optimization of chemically deposited Cu_xS solar control coatings" *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1991, **24**, 441.

11. I. Grozdanov, C. K. Barlingay, S. K. Dey, M. Ruistov y M. Naajdoski. "Experimental study of the copper thiosulfate system with respect to thin-film deposition". *Thin Solid Films*. 1994, **250**, 67.
12. K.M. Gadave y C.D. Lokhande. "Formation of Cu_xS films through a chemical bath deposition process". *Anal. Chimi. Acta*. 1977, **89**, 287.
13. H. Fjellvåg, F. Grønvold, S. Stølen, A.F. Andresen, R. Müller-Käfer y A. Simon. "Low-temperature structural distortion in CuS ". *Z. Kristallogr.* 1988, **184**, 111.
14. S. Djurle. "X-ray study of the Cu-S system". *Acta Chem. Scand.* 1958, **12**, 1415.
15. P. K. Nair, M.T.S. Nair, V. M. García, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez y M. E. Rincón. "Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications". *Solar Energy Mater.* 1998, **52**, 313.
16. P. K. Nair y M. T. S. Nair, H.M.K.K. Pathirana, R.A. Zingaro y E.A. Meyers. "Structure and composition of chemically deposited thin films of bismuth sulfide and copper sulfide: effect on optical and electrical properties". *J. Electrochem. Soc.* 1993, **140**, 754.
17. B. Rezing, S. Duchemin y F. Guastavino. "Evaporated layers of cuprous sulfides: Technology and methods of characterization". *Sol. Energy Mater.* 1979, **6**, 53.
18. J. George y K.S. Joseph. "Amorphous films of CuS ". *Solid State Communications*, 1983, **48**, 601.
19. H.S. Randhawa, R.F. Bunshah, D.G. Brock, B.M. Basol y O.M. Staffsudd. "Preparation of Cu_xS thin films by activated reactive evaporation technique". *Sol. Energy Mater.* 1982, **6**, 445.
20. A.M. Kressin, V.V. Doan, J.D. Klein y M.J. Sailor. "Synthesis of stoichiometric cadmium selenide films via sequential monolayer electrodeposition". *Chem. Mater.* 1991, **3**, 1015.

21. K.L. Choppra y S.R. Das. *Thin Film Solar Cells*. 1° Ed. Plenum Press, New York, 1983.
22. K.L. Choppra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya y A.P. Thakoor, en "*Physics of Thin Films*", Vol. 12, eds. G. Hass, M.H. Francombe y J.L. Vossen, Academic Press, New York, 1982.
23. K.L. Choppra y I. Kaur. *Thin Film Device Applications*. 1° Ed., Plenum Press, New York, 1983.
24. H.M.K.K. Pathirana, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, P.K. Nair y M.T.S. Nair. *Surface Modification Technologies VI*, Edited by The Minerals, Metals & Materials Society, 1993.
25. L. Huang, P. K. Nair, M.T.S. Nair, R.A. Zingaro y E.A. Meyers. "Interfacial diffusion of metal atoms during air annealing of chemically deposited ZnS-CuS and PbS-CuS thin films". *J. Electrochem. Soc.* 1994, **141**, 2536.
26. M.Inoue, C. Cruz-Vazquez, M.B. Inoue y Q. Fernando. "Electroconducting transparent films of amorphous cooper sulfide on polyethylene substrate" *J. Mater. Chem.* 1992, **7**, 761.
27. M.Inoue, C. Cruz-Vazquez, M.B. Inoue, K.W. Nebesny y Q. Fernando. "New electroconducting transparent films: amorphous copper sulfide and its iodine-doped derivative". *Synth. Met.* 1993, **55-57**, 3748.
28. I. Grozdanov y M. Naajdoski. "Optical and electrical properties of copper sulfide films of variable composition" *J. Solid State Chem.* 1995, **114**, 469.
29. E.H.E. Pites (Ed.), Gmelin's Handbook, Aufl.System No. 60, vol. 8, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1958, p. 484.
30. P. Kierkegaard y B. Nyberg. "The crystal structure of $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ". *Acta Chem, Scand.* 1965, **19**, 2189.
31. P. Brant y Q. Fernando. "The x-ray photoelectron spectrum of a mixed valence compound of copper". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, **40**, 235
32. B. Nyberg y P. Kierkegaard. "The crystal structure of ammonium copper(I) sulfite". *Acta Chem, Scand.* 1968, **22**, 14.

33. M. Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. 2nd ed. Academic Press, New York, 2001.
34. R.L. Belford, A.M. Maurice y M.J. Nilges. *Program QPOW*, University of Illinois, Urbana, 1990.
35. P.W. Selwood. *Magnetochemistry*, 2nd ed. Interscience, New York, 1956.
36. D.C. Frost, A. Ishitami y C.A. McDowell. "X-ray photoelectron spectroscopy of copper compounds". *Mol. Phys.* 1972, **24**, 861.
37. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed. Wiley, New York, 1986. p. 257.

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS

H. Grijalva, M. Inoue, S. Boggavarapu and P. Calvert, "Amorphous and Crystalline Copper Sulfides, CuS", *Journal of Materials Chemistry*, 6 (1996) 1157.

M. Inoue, H. Grijalva, M.B. Inoue and Q. Fernando, "Spectroscopic and Magnetic Properties of Chevreul's Salt, a Mixed Valence Copper Sulfite " $\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Inorganica Chimica Acta* 295 (1999) 125.

H. Grijalva and M. Inoue, "Chemical Bath fabrication of CuS/Ag₂S-mixed Solid Films", *Journal of Materials Chemistry*, 10 (2000) 531.