

TESIS DEFENDIDA POR  
**Oscar Eugenio Jaime Acuña**  
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

---

Dr. Oscar Raymond Herrera  
Director del Comité

---

Dr. Humberto Villavicencio García  
Miembro del Comité

---

Dr. Vitalii Petranovskii Afanasieva  
Miembro del Comité

---

Dr. José de Jesús Paniagua Michel  
Miembro del Comité

---

Dra. Laura Viana Castrillón  
Coordinador del programa de  
posgrado en Física de Materiales

---

Dr. David H. Covarrubias Rosales  
Director de Estudios de Posgrado

19 de noviembre de 2010.

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DE ENSENADA**



---

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS  
EN FÍSICA DE MATERIALES**

---

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
SEMICONDUCTORAS Y/O CATIONICAS EN ZEOLITAS SINTÉTICAS TIPO  
MOR PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

Oscar Eugenio Jaime Acuña

Ensenada, Baja California, México, noviembre del 2010.

**RESUMEN** de la tesis de Oscar Eugenio Jaime Acuña, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California. Noviembre de 2010.

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
SEMICONDUCTORAS Y/O CATIONICAS EN ZEOLITAS SINTÉTICAS TIPO  
MOR PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Oscar Raymond Herrera  
Director de Tesis

Este trabajo reporta el crecimiento de zeolitas tipo mordenita (MOR) por síntesis directa, así como el crecimiento de nanocúmulos semiconductores del sistema ternario  $Cd_xZn_yS$  crecidos en las zeolitas sintéticas mediante la sulfuración con  $H_2S$ . Los análisis de composición química, morfología y estructura fueron realizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión (MET) y barrido (MEB), espectroscopia de dispersión de energía, espectroscopia de plasma inducido, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y adsorción física. La difracción de rayos X mostró la fase correspondiente a la mordenita bien definida; La espectroscopia de dispersión de energía nos mostró la composición química de la matriz y el porcentaje en peso relativo de Cd, Zn y S. MET y MEB mostraron una morfología de granos en forma de discos ovalados con un empaquetamiento de mordenitas en forma de agujas crecidas en la dirección (001) con diámetro promedio de 70 nm. La espectroscopia de emisión de plasma nos indicó la estequiometría real de los compuestos desarrollados en este trabajo, mientras que la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X nos indicó que ambientes químicos tienen los diferentes elementos que contiene nuestro material. Esta serie de resultados nos permitió proponer la estructura de los nanocúmulos semiconductores que se han crecido sobre la superficie volumétrica de las mordenitas sintetizadas.

Por otro lado, se llevaron a cabo mediciones de las propiedades ópticas espectrales; algunos resultados notables son los corrimientos en los bordes de absorción en los espectros de UV-Vis de las muestras con respecto a los de ZnS y CdS en bulto, los efectos de confinamiento cuántico observado en los espectros de fotoluminiscencia, así como el carácter protónico de los nanocompuestos mostrado en espectroscopia de infrarrojo. Los efectos anteriores nos indican que los nanocompuestos desarrollados son altamente fotoactivos y que son fuertes candidatos a usarse en procesos fotocatalíticos.

**Palabras Clave:** zeolitas, nanopartículas, semiconductores, fotocatalisis.

**ABSTRACT** of the thesis presented by Oscar Eugenio Jaime Acuña as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in Materials Physics. Ensenada, Baja California, México. November, 2010.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SEMICONDUCTOR AND/OR  
CATIONIC NANOPARTICLES ON SYNTHETIC MORDENITE-TYPE ZEOLITES  
FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS**

The growth and optical spectra properties of mordenite-type zeolites by direct synthesis and semiconductor nanoclusters of the ternary  $Cd_xZn_yS$  system growth by treatment in hydrogen sulphide flow, is reported. Compositional, morphological and structural studies were realized by XRD, SEM, TEM, energy dispersive spectroscopy (EDS), induced coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and surface area and pore size distribution. XRD shows well-crystallized mordenite and the absence of secondary phases; EDS gives us the chemical composition of the matrix host and the relative weight percent of Cd, Zn and S. TEM and SEM show the disc-shaped grain morphology made by needle-shaped mordenite crystals growth in (001) with average diameters of 70 nm. ICP-OES shows a real stoichiometry of our compounds. XPS gives us as the chemical environments of different ions containing in our material and we propose a cluster formation within the channels and surface of mordenite from these results.

On the other hand, were carried out measurements of spectral optical properties; some results are the shifts of absorption edges in the UV-Vis spectra of the samples with respect to those of ZnS and CdS in bulk, the quantum confinement effects observed in the spectra of photoluminescence, and protonic nature of the nanocomposite was showed in infrared spectroscopy. The above effects indicate that the nanocomposites are highly photoactive developed and are strong candidates to be used in photocatalytic processes.

**Keywords:** zeolite, nanoparticles, semiconductor, photocatalysis.

## Dedicatorias

A Karla (pascualita).

A mi familia: Armida (má), Leslie (les), Armida (vieja), Raymundo<sup>+</sup> (viejo), Sonia (tía sonia), Mundo, Mario, Esther, Sonia (sonia chica), María José (mariajo), Emilio, Ana Cecilia (anaceci) y mis primos (Pablo, Javier, Sandra, Mariana y Andrea).

A todos.

## Agradecimientos

Al Dr. Oscar Raymond Herrera por su amistad, dirección, apoyo y confianza durante todo este tiempo.

Al comité de tesis conformado por Dr. Humberto Villavicencio, Dr. Vitalii Petranovskii y Dr. Jesús Paniagua Michel, por su tiempo dedicado en los avances de tesis y en la revisión de este trabajo, así como sus observaciones y su apoyo en el desarrollo del mismo.

Al personal académico y técnico del CICESE y CNyN-UNAM:

Dr. Roberto Machorro por sus horas de apoyo, enseñanza y discusión en óptica.

Dr. Jesús A. Díaz y Dr. Felipe Castellón por su apoyo y enseñanzas.

M.C. Eric Flores por su apoyo técnico en el laboratorio de catálisis.

M.C. Eloisa Aparicio por su apoyo técnico en difracción de rayos X.

M.C. Francisco Ruiz por su apoyo en las mediciones del microscopio de transmisión electrónica.

Lic. Juan Antonio Peralta, Fis. Jorge Palomares y Lic. Margot Sainz responsables del laboratorio de computo.

Ing. Israel Gradilla por su apoyo técnico en las mediciones del microscopio electrónico de barrido.

M.C. Mario E. Vega por su apoyo técnico y dedicación en las mediciones de ICP-AES.

Alejandro Tizado y Enrique Medina por su apoyo técnico en el desarrollo de instrumentos y arreglos.

Al personal administrativo del CICESE y CNyN-UNAM de quienes siempre he recibido un trato cordial.

A mis profesores por sus enseñanzas durante esta etapa.

Al CoNaCyT por su apoyo económico.

A mis amigos y compañeros de Ensenada empezando por los de generación (Luis Tijuana, Luis Puebla, Jorge Carlos, Paola Góngora, Karina Chávez, Ana Misquez), a los pokerianos (Mariana, Fátima, Mapache, Raptor, Miguel, Belman, Chicali, Yocu, Aldo, Druiler), a los que me soportaron en experimentos (Carlos Rodríguez, Aldo, Noemí, Miguel), a los nachos, al puebla, al javi y a la rosy.

A mis amigos de Aguas (todos).

A mi familia.

## CONTENIDO

	Página
<b>Resumen español</b> .....	i
<b>Resumen inglés</b> .....	ii
<b>Dedicatorias</b> .....	iii
<b>Agradecimientos</b> .....	iv
<b>Contenido</b> .....	vi
<b>Lista de figuras</b> .....	viii
<b>Lista de tablas</b> .....	xiii
<b>Capítulo I. Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo II. Hipótesis de investigación y objetivos</b> .....	11
II.1. Hipótesis.....	11
II.2. Objetivo general.....	11
II.2.1. Objetivos específicos.....	12
<b>Capítulo III. Técnicas y procedimientos experimentales</b> .....	13
III.1. Mordenitas.....	13
III.2. Síntesis de zeolitas tipo mordenita.....	16
III.3. Obtención de nanopartículas semiconductoras.....	16
III.4. Descripción de las muestras obtenidas.....	17
III.5. Caracterización de los nanocompuestos.....	18
III.5.1. Caracterización estructural, morfológica y fisicoquímica.....	18
III.5.1.1. Difracción de rayos X (DRX).....	19
III.5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	23
III.5.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	25
III.5.1.4. Espectroscopia de dispersión de energía.....	28
III.5.1.5. Espectroscopia de emisión de plasma.....	29
III.5.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	31
III.5.1.7. Adsorción física de gases.....	34
III.5.2. Caracterización óptica espectral.....	35
III.5.2.1. Espectrofotometría UV-VIS.....	36
III.5.2.2. Espectroscopia infrarroja (IR).....	37
III.5.2.3. Fotoluminiscencia (FL).....	41

## CONTENIDO (continuación)

	Página
<b>Capítulo IV. Resultados y discusión.....</b>	<b>45</b>
IV.1. Caracterización de las mordenitas sintetizadas.....	45
IV.2. Caracterización de las mordenitas sulfuradas .....	52
IV.2.1. Estructura de las nanopartículas semiconductoras.....	59
IV.3. Semiconductores.....	59
IV.4. Respuesta óptica espectral de los nanocompuestos.....	69
<b>Conclusiones.....</b>	<b>81</b>
<b>Literatura citada.....</b>	<b>83</b>
<b>Apéndice A. Tarjeta cristalográfica de la mordenita.....</b>	<b>86</b>
<b>Apéndice B. Productos desarrollados.....</b>	<b>87</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Histograma de publicaciones en procesos fotocatalíticos (ScienceDirect. 2009).....	2
2	Proceso esquematizado de fotocatalisis, se observan procesos en metales y en moléculas orgánicas (Jaramillo-Páez et al. 2006).....	4
3	Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor a 0 K (R. Candal et al. 2001).....	5
4	Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia y de algunas parejas REDOX (R. Candal et al. 2001).....	6
5	Patrón de difracción para CdS y ZnS soportados en mordenita (F. Iacomí. 2003).....	8
6	Comparación de difractogramas experimentales de rayos X entre NaMORD sintética y el difractograma calculado según patrón ICSD 86445 (O. Raymond, et.al. 2003).....	9
7	Comparación de difractogramas experimentales de rayos X entre NaMORD sintética y los diferentes intercambios (O. Raymond, et.al. 2003).....	9
8	Estructura de la mordenita, se muestra la celda unidad con las direcciones correspondientes (Baerlocher, 2010).....	13
9	Vista de la mordenita en dirección (001), se destacan los radios de los canales que se encuentran en esta dirección (Baerlocher, 2010).....	14
10	Los diferentes sitios catiónicos en la mordenita (Baerlocher, 2010).....	15
11	Esquema del sistema utilizado para sulfurar las zeolitas.....	17
12	Representación gráfica de la ley de Bragg.....	20
13	Esquema de un detector con geometría Bragg-Bretano, este tiene la particularidad de que el detector gira $2\theta_B$ y la muestra gira $\theta_B$ .....	22
14	Ejemplo de resultados obtenidos del experimento de DRX, el difractograma corresponde a un cristal de Rutilo ( $TiO_2$ en forma tetragonal).....	22

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
15	Esquema de una columna de un microscopio electrónico de transmisión.....	24
16	a) Patrón de difracción de electrones de una muestra de Si referida al eje de zona [110], b) imagen de alta resolución de los planos cristalinos de la misma muestra de Si.....	25
17	Esquema de una columna de un microscopio electrónico de barrido.....	27
18	Ejemplo de resultados obtenidos en la microscopía electrónica de barrido, se observan polvos de mordenita (micrografía correspondiente a la muestra 25Cd5Zn sintetizada para este trabajo).....	28
19	Diagrama de bandas que representa las transiciones energéticas, donde 0 representa el estado basal; a y b, representan excitación; c, ionización; d, ionización/excitación; e, emisión de la especie iónica y f, g y h, emisiones atómicas.....	30
20	Representación gráfica del proceso físico involucrado en el experimento de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	32
21	Esquema de la geometría utilizada en los equipos de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	33
22	Ejemplo de espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para una muestra de GaAs.....	34
23	Principio físico que se encuentra en el experimento de reflectancia difusa.....	36
24	Representación gráfica de una vibración de estiramiento.....	37
25	Representación gráfica de una vibración de deformación.....	38
26	Ejemplo de una molécula diatómica, nótese que ambos extremos tienen la misma configuración y masa.....	38
27	Representación de una molécula con más de dos átomos involucrados, se presentan diferentes tipos de vibración: (a), estiramiento simétrico; (b), estiramiento asimétrico; (c), deformación simétrica.....	40
28	El estado excitado $E_2$ es el estado al que llega un enlace que ha absorbido un fotón de radiación electromagnética de igual frecuencia o energía al del enlace en cuestión. $E_1$ representa la energía de la frecuencia de vibración normal del enlace.....	41

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
29	Ejemplo de: (a) estado excitado triplete y (b) estado excitado singulete .....	42
30	Representación esquemática de los estados de los espines de los electrones para un estado fundamental, un estado singulete y un estado triplete respectivamente.....	43
31	Comparación entre los patrones de difracción de rayos x, entre el correspondiente a la muestra sintetizada 5Cd (línea negra) y el patrón correspondiente a la tarjeta ISCD 68445 (línea roja). A mayor ángulo las reflexiones pierden intensidad pero conservan la correspondencia entre ambas muestras (recuadro derecha-arriba).....	46
32	Micrografía representativa de MET donde se muestra la morfología de agujas obtenida en las muestras sintetizadas en este trabajo.....	47
33	Micrografía representativa de MEB donde se muestra la morfología general de los polvos de los materiales desarrollados en este trabajo.....	47
34	Micrografía representativa de MEB perteneciente a la muestra 20Cd10Zn.....	48
35	Micrografías representativas de zeolitas sin sulfurar sintetizadas en este trabajo.....	50
36	Difracción de electrones de un cristal de mordenita, muestra 10Cd20Zn.....	51
37	Patrón de difracción de la muestra 10CdS; se identifican algunos picos correspondientes a cúmulos del semiconductor.....	54
38	Comparación entre los diferentes patrones de difracción de las muestras sintetizadas y aquellas sulfuradas.....	54
39	Micrografía obtenida por MEB de la muestra 20Cd10Zn-S.....	55
40	Micrografías de zeolitas a) 20Cd10Zn-S y b) 25Cd5Zn-S alojando nanocúmulos semiconductores.....	55
41	Micrografía representativa de la muestra I-10Cd20Zn-S donde se aprecian los nanocúmulos semiconductores (zonas oscuras) crecidos por intercambio iónico.....	56
42	Espectro general de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, se pueden apreciar los picos característicos de los elementos que conforman el sistema I-10Cd20Zn-S.....	60

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
43	Espectros de alta resolución para las muestras 20Cd10Zn-S y I-10Cd20Zn-S correspondientes a los elementos: a) Cd, b) Zn y c) S.....	61
44	Espectros de alta resolución para las muestras 20Cd10Zn-S y I-10Cd20Zn-S correspondientes a los elementos: a) Al y b) Na.....	62
45	Esquema de los niveles de energías correspondientes a algunos tipos de estados de defectos. Las figuras muestran efectos de confinamiento y tamaño. Los pares de aceptores y donadores están etiquetados como $E_d$ y $E_a$ , y la separación entre ellos como $r$ . La figura describe los estados de la superficie de todo el nanocúmulo (Raymond et.al., 2007).....	63
46	Difracción de electrones de un nanocúmulo semiconductor correspondiente a la muestra 20Cd10Zn-S.....	64
47	Esquema de la nanopartícula semiconductor la cual se considera formada por nanocúmulos de ZnS rodeados de átomos de Cd oxidados y/o sulfurados.....	65
48	Comparación del comportamiento conductivo entre un semiconductor intrínseco, un superconductor y un conductor metálico en función de la temperatura (McKelvey, 1966).....	66
49	Gráfico de bandas para (a) un semiconductor de tipo $n$ y (b) un semiconductor de tipo $p$ .....	68
50	Esquema de (a) un semiconductor tipo $n$ , donde un átomo dopante se une a la estructura y dona un electrón; (b) semiconductor tipo $p$ , donde la impureza aporta estados por encima de la valencia que producen huecos electrónicos.....	68
51	Resultados de absorbancia por reflectancia difusa en el espectro UV-Vis para los nanocompuestos sintetizados.....	70
52	Primera derivada de los espectros de UV-Vis, los puntos de inflexión se llevaron a incidir en la energía para calcular el $E_g$ .....	71
53	Espectros de absorción en la representación de la función Kubelka-Munk.....	72
54	Espectros de infrarrojo para las muestras con nanocúmulos semiconductores.....	74

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
55	Espectros de emisión para todas las muestras sulfuradas, longitud de onda de excitación 250 nm (4.97 eV).....	77
56	Denotación de la componente de 236 nm (5.25 eV) obtenida por emisión, extraído de la figura 55.....	79
57	Espectros de excitación para todas las muestras sulfuradas, ventana de 250 nm (4.97 eV).....	79

## LISTA DE TABLAS

TABLA		Página
I	Energía de la banda prohibida para cúmulos de $Cd_xS_y$ utilizando cálculos de correlación con optimización de geometría (V. Gurin, 1998).....	7
II	Energía de la banda prohibida para cúmulos de $Zn_xS_y$ utilizando cálculos de correlación con optimización de geometría (V. Gurin, 1998).....	7
III	Notación de las muestras sintetizadas y las soluciones que les dieron origen.....	17
IV	Resultados de los porcentajes atómicos obtenidos por espectroscopia de dispersión de energía para las muestras sintetizadas.....	49
V	Resultados de espectroscopia de plasma inducido para las muestras de mordenita sintetizadas.....	49
VI	Valores del área superficial obtenidos para las muestras sintetizadas.....	52
VII	Resultados de espectroscopia de dispersión de energía para las muestras de mordenitas sulfuradas. ....	57
VIII	Resultados de espectroscopia de plasma inducido para las muestras de mordenitas sulfuradas.....	58
IX	Valores del área superficial y volumen del poro obtenidos para las muestras sulfuradas.....	59
X	Valores del $E_g$ en eV obtenidos a partir de la derivada de los puntos de inflexión y la función Kubelka-Munk.....	73
XI	Comparación de los resultados obtenidos en espectroscopias de infrarrojo reportados por cinco autores de los valores de número de onda para diferentes vibraciones (todos en $cm^{-1}$ ).....	75

# Capítulo I

---

## Introducción

---

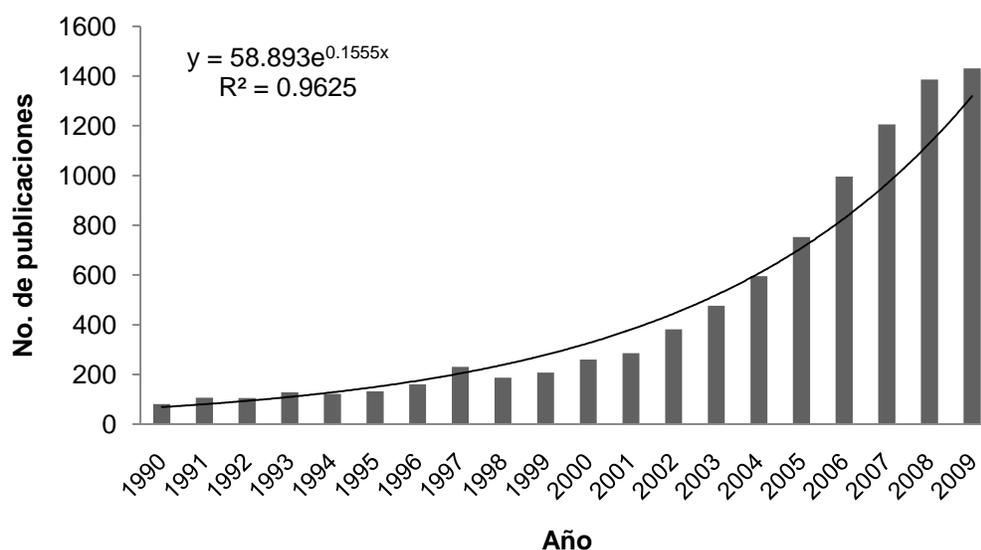
La fotocatalisis es un claro ejemplo de los procesos sostenibles, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un valor medioambiental importante y significativo (Ollis, 1991; Blanco et al., 1996).

La fotocatalisis puede definirse como aceleración de una fotorreacción por la presencia de un catalizador. El catalizador se activa por la absorción de luz, que acelera el proceso llevando al catalizador a un estado excitado de mayor energía.

Una de las primeras publicaciones sobre estos procesos de degradación de contaminantes en fase acuosa aparece a mediados de la década de los setenta (Carey et al., 1976). Desde entonces, un análisis histórico de la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas residuales permite identificar cuatro etapas claramente diferentes.

En una primera etapa con escasas publicaciones, aproximadamente entre 1976 y 1985, y donde no se vislumbraban aplicaciones concretas. La segunda etapa, de mediados de la década de los 80 y hasta los primeros años de la década de los 90, coincide con una creciente preocupación e inquietud de la comunidad científica internacional sobre temas medioambientales; en ella se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua (Al-Ekabi et al., 1988; Hussain et al., 1988). El éxito de las primeras experiencias da lugar a una incorporación masiva de grupos de investigación al estudio del tema.

La tercera etapa, que se puede enmarcar entre mediados y finales de la década de los 90, es una especie de antítesis de la etapa anterior. Se registra una profusión de resultados contradictorios, y los estudios de investigación básica y de sus aplicaciones generaron un debate sobre las posibilidades reales de aplicación del proceso. Y finalmente, la cuarta etapa, en la que nos encontramos actualmente, se caracteriza por una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología asociada, enfocada en aquellas aplicaciones iniciales que parecen más prometedoras (véase figura 1).



**Figura 1.** Histograma de publicaciones en Fotocatálisis (ScienceDirect. 2009).

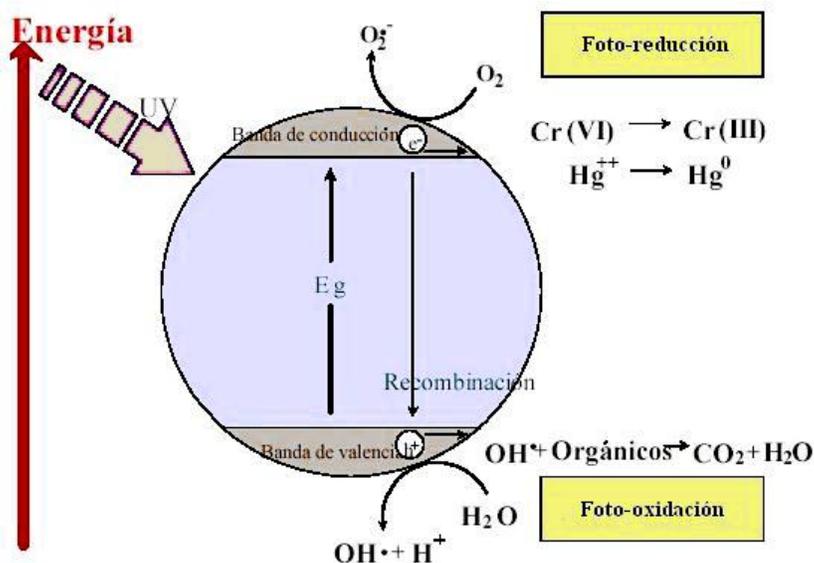
Ya no se cree que el proceso de fotocatálisis, tal y como se conoce y se define en la actualidad, pueda ser algo universal, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva.

El panorama académico actual de los procesos fotocatalíticos parece ser alentador para desarrollar investigación tanto básica como aplicada, pero no se debe dejar de lado el impacto económico de los posibles desarrollos a partir de estos procesos.

Como ya se dijo el panorama es amplio y debido a esto se han desarrollado investigaciones con aplicaciones potenciales para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes no biodegradables. Dentro de este marco, la experiencia acumulada en estos últimos años (Blanco et al., 2000) muestra que el proceso de fotocátalisis puede ser aplicado, entre otros, al tratamiento de fenoles, compuestos orgánicos clorados, productos farmacéuticos, compuestos preservadores de la madera, residuos de la limpieza de tanques portuarios, eliminación de iones metálicos, plaguicidas, entre otros.

Dentro de las aplicaciones potenciales antes mencionadas cabe señalar algunos procesos, entre los más estudiados, como serían la fotocátalisis por materiales metálicos, por materiales semiconductores, fotólisis del agua en el UV de vacío, UV/peróxido de hidrógeno, etc. Es precisamente en los dos primeros donde se encuentra el interés del trabajo de esta tesis, ya que los grupos de investigación se han enfocado a catalizadores de óxidos metálicos soportados en vidrio y han descuidado otro tipo de semiconductores y de matrices. De allí el objetivo de probar con sulfuros soportados en zeolitas y poder así influir en el desarrollo de nuevos compuestos para el proceso de la fotocátalisis.

Esta tesis no tendría un buen cimiento sin alguna teoría que verificara los resultados que se pretenden; de este modo, la teoría de bandas constituye una explicación del comportamiento de los materiales semiconductores y esta intenta verificarse experimentalmente en los semiconductores utilizados en fotocátalisis (véase figura 2) (Jaramillo-Páez et al., 2006).

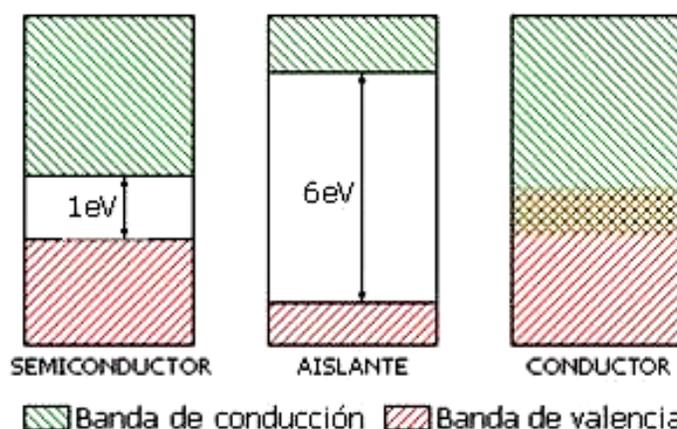


**Figura 2.** Proceso esquematizado de fotocatalisis, se observan procesos en metales y en moléculas orgánicas (Jaramillo-Páez et al., 2006).

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional, por tanto, el solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos es una banda de energía prohibida.

Para el fin que se persigue con la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan la brecha de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles

desocupados más bajos (en inglés, highest occupied molecular orbital, HOMO, y lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) (véase figura 3) (Candal et al., 2001).

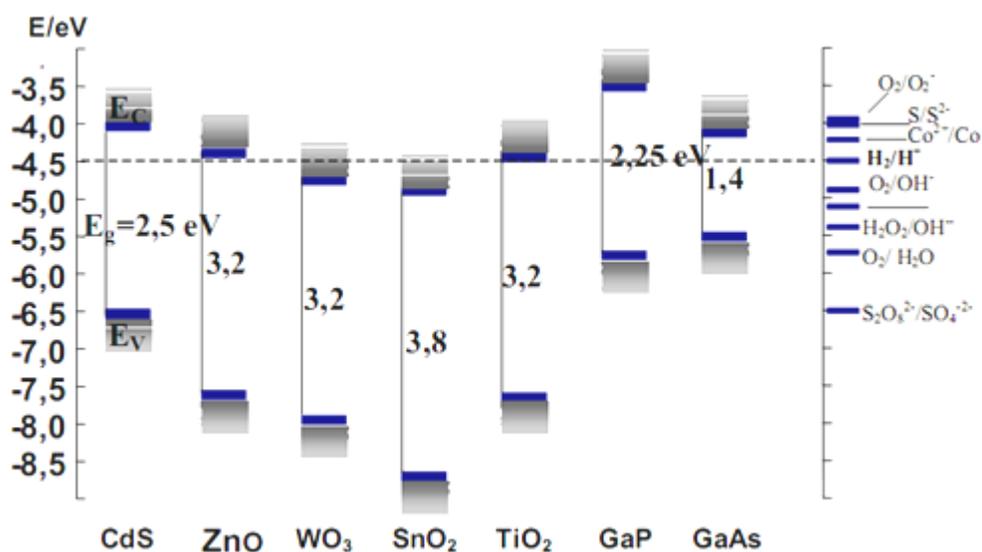


**Figura 3.** Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor a 0 K (Candal et al., 2001).

La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida o brecha ( $E_g$ ). Para los semiconductores  $E_g$  es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar con luz los electrones de la banda de valencia a la de conducción. De esta forma, la absorción de fotones de energía mayor que  $E_g$  (fotoexcitación), promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia. Sobre esta base se sustentan procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogéneas.

La figura 4 muestra esquemáticamente el potencial de oxidación y reducción (REDOX) correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores, tomando como referencia una solución que contiene la pareja ( $H^+/1/2H_2$ )

en condiciones normales. También se muestran los potenciales REDOX de algunas parejas usuales en solución acuosa (Candal et al., 2001).



**Figura 4.** Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia en algunas parejas REDOX respecto a una solución que contiene la pareja ( $H^+/\frac{1}{2}H_2$ ) en condiciones normales (Candal et al., 2001).

El potencial de reducción de los huecos generados en la banda de valencia en los semiconductores de banda prohibida ancha es termodinámicamente adecuado para oxidar cualquier molécula orgánica. Al mismo tiempo, el potencial REDOX del electrón promovido a la banda de conducción es también termodinámicamente adecuado para reducir oxígeno u otros oxidantes moderados. Esta propiedad es la base del fenómeno de la fotocatalisis. Normalmente, la oxidación directa de los compuestos orgánicos por los oxidantes disueltos en el agua es muy lenta, a pesar de ser termodinámicamente factible. En la superficie del semiconductor, esta reacción se desdobra en dos semireacciones, la

oxidación del compuesto orgánico por el hueco, y la reducción del oxidante por el electrón (Candal et al., 2001).

V. Gurin (1998), utilizando cálculos de primeros principios con el método Hartree-Fock-Roothaan para sistemas de capas cerradas, encuentra que las energías de la bandas prohibidas para los cúmulos de  $\text{Cd}_x\text{S}_y$  and  $\text{Zn}_x\text{S}_y$  ( $x, y \leq 6$ ) son similares con los reportados experimentalmente (véase tabla I y II).

**Tabla I.** Energía de la banda prohibida para cúmulos de  $\text{Cd}_x\text{S}_y$  utilizando cálculos de correlación con optimización de geometría (V. Gurin, 1998).

Cluster	HOMO, eV	LUMO, eV	BE, eV
$\text{Cd}_2\text{S}_2$	-8.357	-1.809	1.728
$\text{Cd}_4\text{S}_4$	-8.382	-0.890	1.583

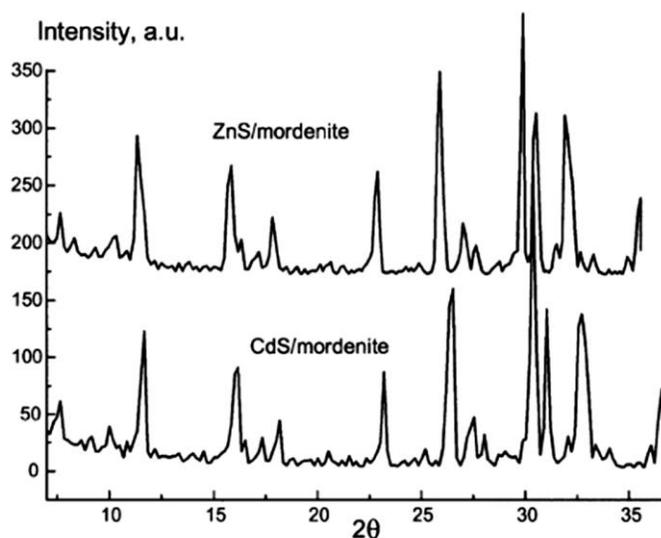
**Tabla II.** Energía de la banda prohibida para cúmulos de  $\text{Zn}_x\text{S}_y$  utilizando cálculos de correlación con optimización de geometría (V. Gurin, 1998).

Cluster	HOMO, eV	LUMO, eV	BE, eV
$\text{Zn}_4\text{S}_4$	-5.851	+5.312	3.47
$\text{Zn}_4\text{S}_6^{4-}$	+12.96	+25.43	4.11

Por otro lado, F. Iacomi (2003) propone la formación de semiconductores como CdS y ZnS en matrices zeolíticas tipo mordenita sintetizadas por el método hidrotermal y encuentra que no hay cambios en el patrón de difracción de rayos X entre sus dos sistemas (véase figura 5).

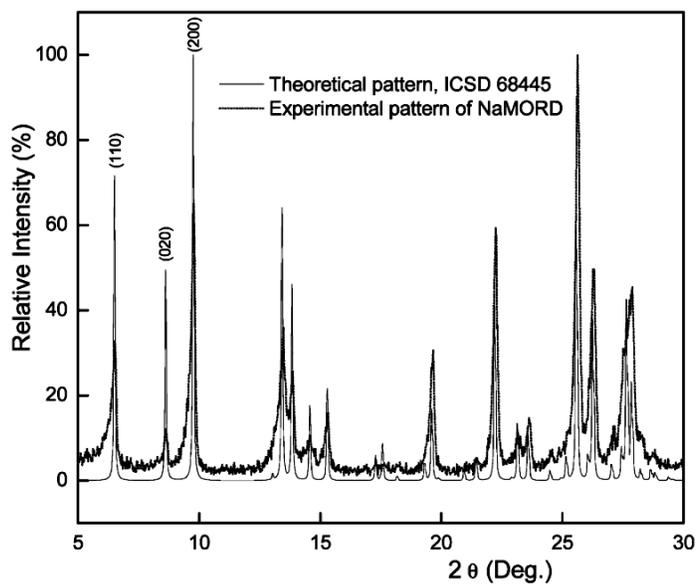
Pero al comparar lo reportado por O. Raymond et al. (2003) observamos que en realidad existe un corrimiento en el difractograma de rayos X de las muestras de F. Iacomi (véase figura 6) con respecto al patrón de la zeolita sódica descrito por el archivo 68445 de la base ISCD.

La diferencia entre estos dos autores es debida probablemente a que la técnica hidrotermal deposita una cantidad considerable del material semiconductor en la superficie, así como una dispersión baja del mismo en los canales internos de la zeolita, mientras que O. Raymond et al. (2003) presentan un método de síntesis tipo Sol-Gel seguida de una sulfuración con  $H_2S$ . Los difractogramas resultantes de los materiales crecidos por O. Raymond no presentan corrimientos considerables entre ellas y el patrón de ISCD 68445 (véase figura 6 y 7).

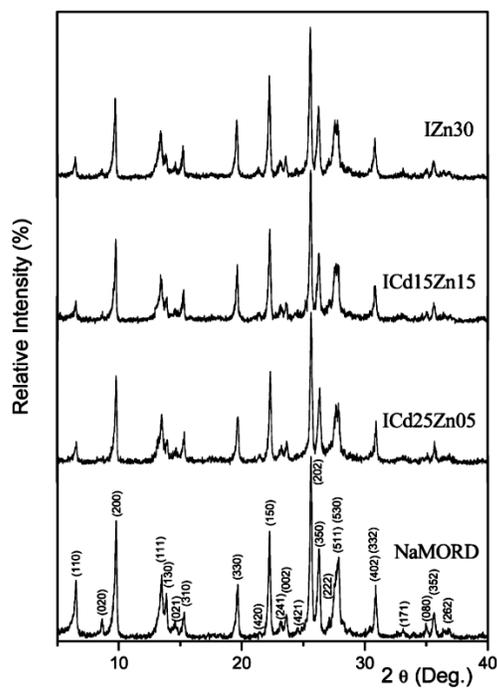


**Figura 5.** Patrón de difracción para CdS y ZnS soportados en mordenita (Iacomi, 2003).

Los resultados anteriores dejan claro la viabilidad del experimento, y muestran como método principal para caracterizar el material sintetizado a la difracción de rayos X, cabe mencionar que no es la única reportada, pero sí constituye el primer filtro para la obtención del compuesto deseado.



**Figura 6.** Comparación de difractogramas experimentales de rayos X entre NaMORD sintética y el difractograma calculado según patrón ICSD 68445 (Raymond et al., 2003).



**Figura 7.** Comparación de difractogramas experimentales de rayos X entre NaMORD sintética y los diferentes intercambios (Raymond et.al., 2003).

Basado en lo anteriormente expuesto y apoyado en revisiones de la base de datos del Instituto mexicano de la propiedad industrial (IMPI) se nos presenta una oportunidad de incidir en este tema en dos vertientes muy importantes, por un lado, incidir en el problema que hasta ahora se ha generado al crecer este tipo de materiales con los cationes y semiconductores deseados dentro de ellos y, por otro lado, la oportunidad de insertar un producto provechoso para los procesos fotocatalíticos industriales.

## Capítulo II

---

### Hipótesis de investigación

---

#### II.1. Hipótesis

Con los antecedentes presentados anteriormente se plantea la siguiente hipótesis de investigación:

**La fabricación de los nanomateriales que se obtendrán a partir de la síntesis controlada de zeolitas nanoestructuradas, así como el crecimiento igualmente controlado de nanopartículas semiconductoras en la superficie volumétrica de las zeolitas sintéticas permitirá insertar nuevos materiales fotocatalíticos que podrán ser aplicados en el tratamiento de aguas, la biotecnología, la producción de hidrógeno, entre otras.**

#### II. 2. Objetivo general

- El objetivo principal del presente trabajo es la obtención y caracterización estructural, óptica y de las propiedades físico-químicas de nanocompuestos basados en nanopartículas catiónicas y/o semiconductoras crecidas en matrices zeolíticas sintetizadas tipo mordenita con fines a ser aplicados en fotocatalisis.

## II. 2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar zeolitas tipo mordenita (MOR) con cationes seleccionados (Cd, Zn y bimetálicos  $Cd_xZn_y$ ) empleando una variante de Sol-Gel en autoclaves a temperatura controlada.
- Sintetizar nanopartículas semiconductoras en las cavidades de las zeolitas mediante tratamientos termoquímicos en presencia de  $H_2S$ .
- Realizar la caracterización composicional, morfológica y estructural de los nanocompuestos empleando las técnicas estándares como la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido, la microscopía electrónica de transmisión, entre otras.
- Caracterizar la respuesta óptica espectral de los nanocompuestos.
- Caracterizar el comportamiento fisicoquímico de los nanocompuestos.
- Escribir y someter a proceso de patentamiento el método de síntesis de estos materiales.

## Capítulo III

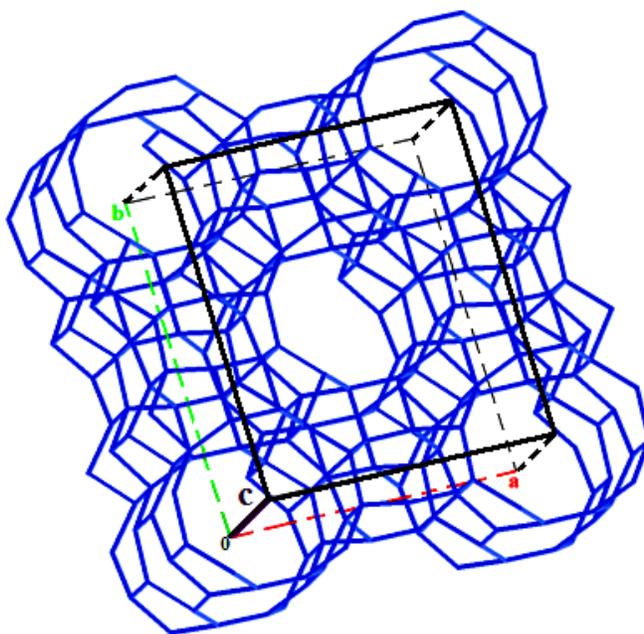
---

### Técnicas y procedimientos experimentales

---

A continuación se describen los procesos y técnicas para la obtención de los nanocompuestos de nanopartículas catiónicas y/o semiconductoras en la superficie volumétrica de zeolitas sintéticas tipo mordenita obtenidas en este trabajo.

#### III. 1. Mordenita.

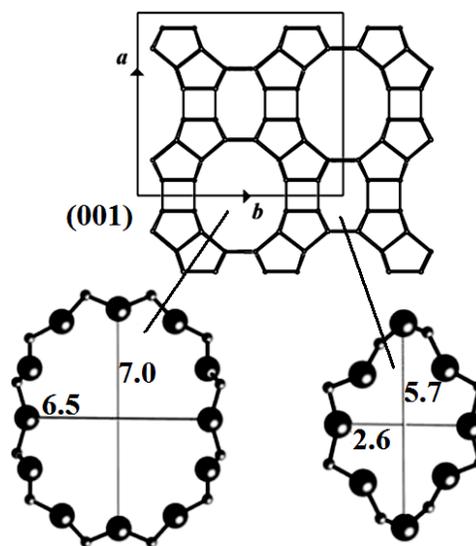


**Figura 8.** Estructura de la mordenita, se muestra la celda unidad con las direcciones correspondientes (Baerlocher, 2010).

La mordenita (véase fig. 8) es un cristal con estructura ortorrómbica y con morfología fibrosa. La composición química de su celda unitaria corresponde a:



Los parámetros de red son:  $a = 1.80$  nm;  $b = 2.52$  nm;  $c = 0.750$  nm y al ser una estructura ortorrómbica los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son de  $90^\circ$ . La mordenita presenta un sistema bidimensional de canales. A lo largo del eje  $c$  [001], se encuentra el canal principal de dimensiones de  $6.5 \times 7.0$  Å constituido por doce oxígenos; así como el canal secundario, el cual se constituye de 8 oxígenos con una dimensión de  $2.6 \times 5.7$  Å (véase fig. 9). Se identifica otro tipo de canales truncados de ocho miembros a lo largo del eje  $b$ .

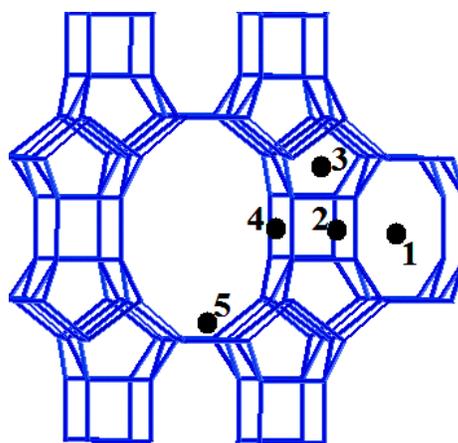


**Figura 9.** Vista de la mordenita en dirección (001), se destacan los radios de los canales que se encuentran en esta dirección (Baerlocher, 2010).

Una característica importante de la mordenita es que contiene cationes compensadores de carga (para el caso representado es el sodio); estos cationes se

encuentran enlazados al enrejado cristalino por interacciones electrostáticas y son responsables de una buena cantidad de propiedades de estos materiales como la capacidad de intercambio iónico, capacidad catalítica, entre otras.

La mordenita contiene cinco sitios catiónicos característicos (veáse fig. 10) aunque, aceptando lo propuesto por Wichterlova y colaboradores (2001), los sitios más accesibles serán los sitios 1, 5 y en menor medida el etiquetado con el número 4.



**Figura 10.** Los diferentes sitios catiónicos en la mordenita (Baerlocher, 2010).

Según la hipótesis de este trabajo se tendrá la capacidad de sintetizar mordenitas en donde el catión compensador será introducido a la matriz desde la formación, esto previo a la cristalización del material. Para los sistemas que se pretenden sintetizar existe la probabilidad de que los nanocúmulos semiconductores crezcan a partir de los cationes que ocuparán los diferentes sitios dentro del enrejado, esto se debe a que el sistema semiconductor se formará a partir del catión compensador de carga (efecto de confinamiento). Cabe mencionar que una vez formado el sistema semiconductor dentro del enrejado la zeolita compensará la carga mediante cationes  $H^+$  en forma protónica.

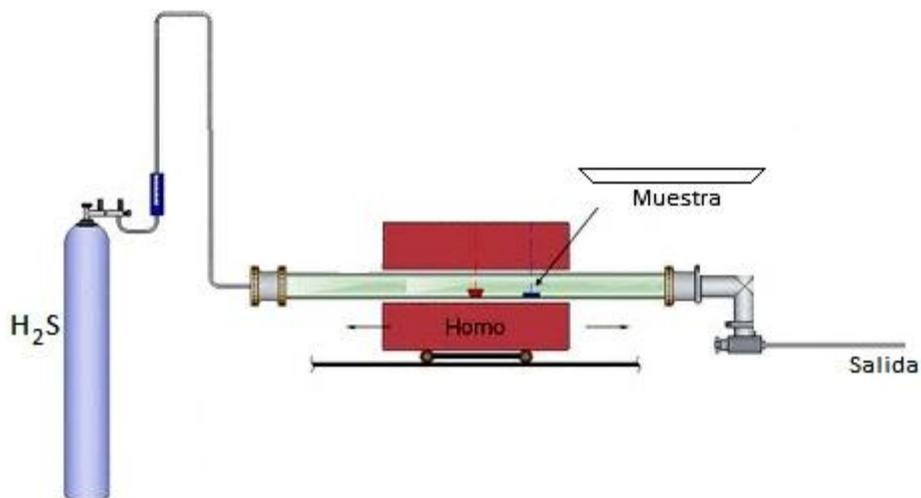
### **III.2. Síntesis de zeolitas tipo mordenita.**

Para la síntesis de las zeolitas se empleó una variante del método Sol-Gel. Se comenzó con una solución acuosa formada por  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  hasta alcanzar las relaciones molares estables; del mismo modo se adicionaron soluciones de sales como cloruros y sulfatos de los diferentes cationes seleccionados (Cd y Zn), este proceso fue sometido a una regulación del pH para asegurar la obtención.

Una vez terminadas las soluciones se vertieron en una cápsula de teflón situada dentro de una autoclave de acero inoxidable, la cual, herméticamente cerrada, fue sometida a tratamientos térmicos con tiempo y temperaturas definidos (160 °C y 48 h) . Una vez concluido el tiempo designado, el compuesto resultante se lavó con agua desionizada seguido de un proceso de filtrado, esto para eliminar en lo más posible compuestos indeseados en las cavidades y/o superficie de la zeolita. Posteriormente se secó, envasó e identificó.

### **III. 3. Obtención de nanopartículas semiconductoras.**

Los nanocompuestos semiconductores fueron obtenidos a partir de las zeolitas anteriormente sintetizadas. Las zeolitas fueron sometidas a tratamientos termoquímicos en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  para obtener nanopartículas semiconductoras en base a sulfuros de las especies metálicas incorporadas en la síntesis de las mordenitas (Cadmio y Zinc para este trabajo). Cabe señalar que se utilizó un horno tubular (ver figura 11) y las condiciones de temperatura, tiempo y flujo de  $\text{H}_2\text{S}$  fueron controladas.



**Figura 11.** Esquema del sistema utilizado para sulfurar las zeolitas.

### III. 4. Descripción de las muestras obtenidas.

A partir de los procedimientos anteriores se obtuvieron muestras de zeolitas con diferentes cationes a partir de soluciones con diferentes concentraciones de las sales del catión seleccionado, tal como se muestra en la tabla III.

**Tabla III.** Notación de las muestras sintetizadas y las soluciones que les dieron origen.

Mordenitas sintetizadas	Mordenitas sulfuradas	Solución
5Cd	5CdS	5 ml de CdCl <sub>2</sub>
10Cd	10CdS	10 ml de CdCl <sub>2</sub>
15Cd	15CdS	15 ml de CdCl <sub>2</sub>
20Cd	20CdS	20 ml de CdCl <sub>2</sub>
30Cd	30CdS	30 ml de CdCl <sub>2</sub>
25Zn	25ZnS	25 ml de ZnSO <sub>4</sub>
25Cd5Zn	25Cd5Zn-S	25 ml de CdCl <sub>2</sub> y 5 ml de ZnSO <sub>4</sub>
20Cd10Zn	20Cd10Zn-S	20 ml de CdCl <sub>2</sub> y 10 ml de ZnSO <sub>4</sub>

Cabe mencionar que los compuestos reportados en este trabajo fueron sintetizados en nuestros laboratorios, sin embargo el proceso de síntesis no es incluido por estar en proceso de patentamiento.

Para fines de esta tesis se consideran como muestras sintetizadas, mordenitas sintetizadas y/o catiónicas a las zeolitas que contienen el catión compensador seleccionado y no han sido sometidas a ningún proceso de sulfuración.

### **III. 5. Caracterización de los nanocompuestos.**

Las muestras fueron caracterizadas por diferentes técnicas que se han dividido en dos grandes grupos:

- Caracterización estructural, morfológica y fisicoquímica.
- Caracterización óptica espectral.

#### **III. 5. 1. Caracterización estructural, morfológica y fisicoquímica.**

Los nanocompuestos fueron caracterizados estructuralmente mediante la difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro marca Phillips X'pert con radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Este análisis permitió conocer la fase cristalina de los compuestos.

La microscopía electrónica de transmisión (MET) se llevó a cabo por medio de un microscopio JEOL-2010 con un voltaje acelerador de 200 keV, esta técnica mostró la dispersión de las nanopartículas en la matriz zeolítica, así como un análisis estructural y morfológico de las nanopartículas semiconductoras.

Se utilizó también un microscopio electrónico de barrido JEOL-5300 en su modo de imagen de electrones secundarios y análisis químico por dispersión de energía.

El análisis químico fue complementado con la espectroscopia de emisión con fuente de plasma de inducción para obtener resultados mucho más precisos de la composición de las muestras.

Por otro lado se realizó una caracterización fisicoquímica mediante la técnica de adsorción física de gases en un equipo de la firma Micromeritics GEMINI 2360 para conocer el área superficial de las muestras.

Apoyados en la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X fueron fisicoquímicamente caracterizados los nanocúmulos semiconductores obtenidos en las matrices de mordenita.

### **III. 5. 1. 1. Difracción de rayos X (DRX).**

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas que se producen cuando una partícula cargada con suficiente energía cinética, se desacelera rápidamente. Un tubo de rayos X tienen una fuente de electrones y dos electrodos metálicos, se establece un voltaje alto entre los dos electrodos (decenas de miles de voltios), los electrodos van al ánodo chocando a gran velocidad con energías:

$$E = e \cdot V = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2)$$

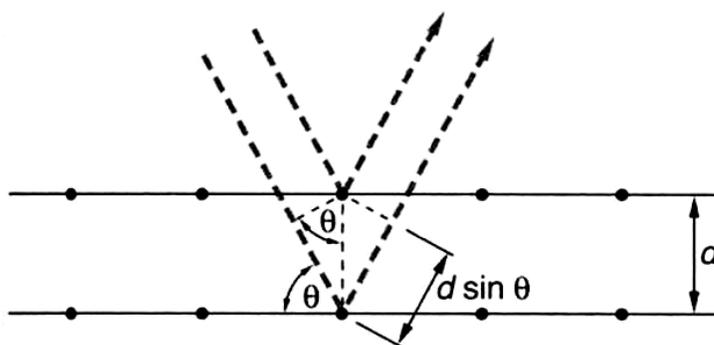
donde  $e$  es la carga del electrón  $-1.6 \times 10^{-19}$  C,  $V$  el voltaje,  $m$  la masa del electrón  $9.11 \times 10^{-28}$  g, y  $v$  la velocidad justo antes del impacto.

La mayor parte de la energía cinética se convierte en calor, solo menos de un 1% se transforma en rayos X; analizados estos rayos X se comprueba que son una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de la intensidad con la longitud de onda depende del voltaje del tubo. Otro tipo de radiación es la continua que está constituida por rayos de muchas longitudes de onda, esto es debido a la desaceleración que sufren los electrones al golpear el ánodo, no todos los electrones sufren la misma desaceleración, unos paran del todo, otros son desviados, los que son completamente desacelerados comunicarán la máxima energía. Los electrones desviados tienen menor energía y mayor longitud de onda (Kaufmann, 2003).

La interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma longitud de onda que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).
- Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas de estas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar máximos de difracción (Kaufmann, 2003).



**Figura 12.** Representación gráfica de la ley de Bragg.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda:

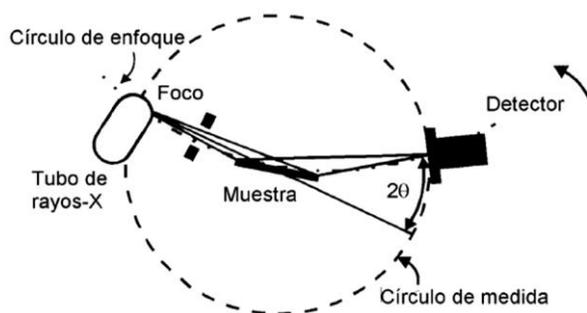
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

Esta relación se conoce como ley de Bragg (véase fig. 12) y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción. Aunque físicamente no es un proceso de reflexión los términos planos de reflexión y rayo reflejado se usan con frecuencia para referirse a los planos de difracción o rayos difractados respectivamente.

En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados (Kaufmann, 2003).

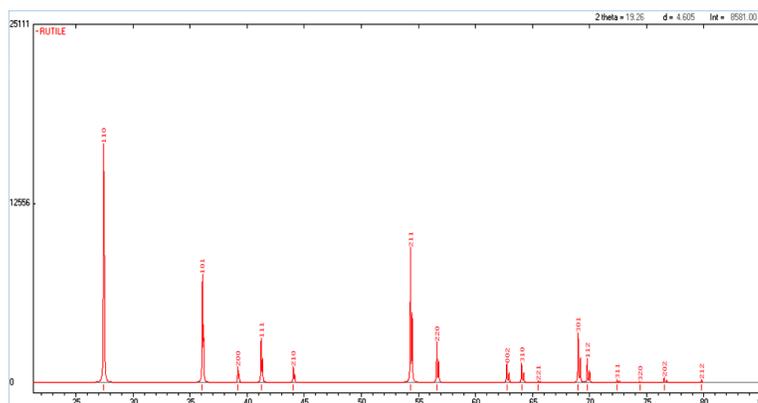
La dispersión de rayos X por un átomo es la resultante de la dispersión por cada uno de sus electrones. El factor de dispersión atómico ( $f$ ), de un átomo es por tanto proporcional al número de electrones que posee ese átomo. La diferencia de fase en la onda generada por dos electrones origina una interferencia parcialmente destructiva; el efecto neto de interferencia entre los rayos dispersados por todos los electrones en el átomo origina un descenso gradual en la intensidad dispersada al aumentar el ángulo  $2\theta_B$ . La amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unidad; de nuevo la suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas (Kaufmann, 2003).

Para el análisis realizado se utilizó un equipo con geometría Bragg-Bretano. Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman. En la geometría Bragg-Bretano la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra (ver figura 13).



**Figura 13.** Esquema de un detector con geometría Bragg-Bretano, este tiene la particularidad de que el detector gira  $2\theta_B$  y la muestra gira  $\theta_B$ .

La antes mencionada ley de Bragg explica cómo interpretar los resultados de un experimento en este equipo. De forma resumida se puede decir que cuando un haz de rayos X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. La mayor parte de las ondas de los fotones dispersados interfieren y se anulan. En ciertas direcciones, sin embargo, los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados y este a su vez a un difractograma o patrón de dispersión (ver figura 14).



**Figura 14.** Ejemplo de resultados obtenidos del experimento de DRX, el difractograma corresponde a un cristal de Rutilo ( $\text{TiO}_2$  en forma tetragonal).

### **III. 5. 1. 2. Microscopía electrónica de transmisión (MET).**

Un microscopio electrónico de transmisión funciona con un haz de electrones generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas (todo ello al alto vacío ya que los electrones son absorbidos por el aire). Los electrones atraviesan la muestra y la amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla.

El poder de resolución depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo (la que producen la primera imagen). Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización.

La imagen viene dominada por la presencia de átomos pesados ya que el factor de dispersión de los electrones varía con el número atómico. También es importante recordar que la imagen que se graba es la proyección de la estructura a lo largo de la dirección del haz, lo que conlleva problemas a la hora de la interpretación de las imágenes. No hay una forma directa de reconstruir la estructura tridimensional de un material a partir de una proyección determinada a lo largo de un eje. Por esto, los métodos para obtener las estructuras de compuestos a partir de imágenes MET se basan en la comparación entre las imágenes observadas y las calculadas mediante un modelo estructural, para ciertos tamaños o espesores de cristal y condiciones de focalización dadas.

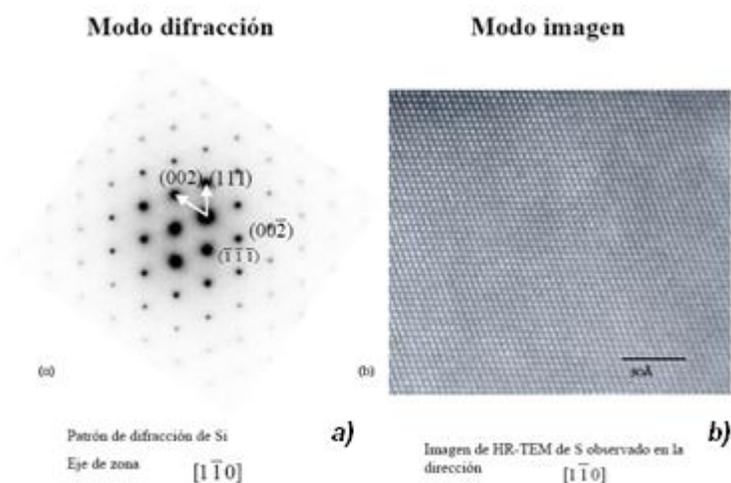
El contraste que se observa en las micrografías de MET se debe a las diferencias en el potencial electrostático en el cristal. Otra limitación de la técnica MET es que muchos materiales no sobreviven a las condiciones que existen en la cámara del microscopio: a) alto vacío y b) impacto de los electrones acelerados. Por otro lado, algunos electrones que atraviesan la muestra son dispersados elásticamente (difractados), de esta manera se consiguen difractogramas que pueden ser muy útiles para indexar y conocer, de esta forma, la dirección que se observa en determinado cristal.

Las lentes de objetivo concentran el haz sobre la muestra y finalmente las lentes de proyección se encargan de expandir el haz reflejado hacia la pantalla. Los aumentos del MET vienen dados por la razón de las distancias entre la muestra y el plano imagen del objetivo (ver figura 15).



**Figura 15.** Esquema de una columna de microscopio electrónico de transmisión.

El sistema de visualización en un MET consiste en una pantalla para observación directa por el operador y opcionalmente en un sistema de registro de imágenes (películas o monitores). El equipo permite dos formas de trabajo: difracción de electrones e imagen (véase figura 16).



**Figura 16.** a) Patrón de difracción de electrones de una muestra de Si referida al eje de zona  $[1\bar{1}0]$ , b) imagen de alta resolución de los planos cristalinos de la misma muestra de Si.

La forma en que el microscopio mide la difracción en modo de imagen es debido a los dos tipos de interacción posible la elástica y la inelástica (Kaufmann, 2003). En la elástica no se transfiere energía del electrón a la muestra y tiene dos caminos pasar a través de la muestra sin ninguna interacción o es dispersado por el potencial positivo debido a la nube electrónica. En la interacción inelástica se transfiere energía del electrón incidente a la muestra. Esta transferencia generará diferentes señales como plasmones. Estas señales son aprovechadas por las espectroscopias de electrones analíticas (Kaufmann, 2003).

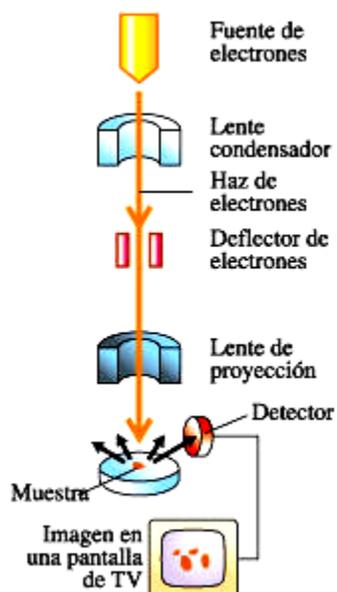
### III. 5. 1. 3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un haz delgado de electrones acelerados con energías de unas decenas de KeV ( $\sim 30$  keV) sobre la muestra. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de  $1 \text{ mm}^2$  de la muestra y la imagen en la pantalla es de  $100 \text{ mm}^2$ , ésta ha sido ampliada 100 veces. Si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste (Kaufmann, 2003).

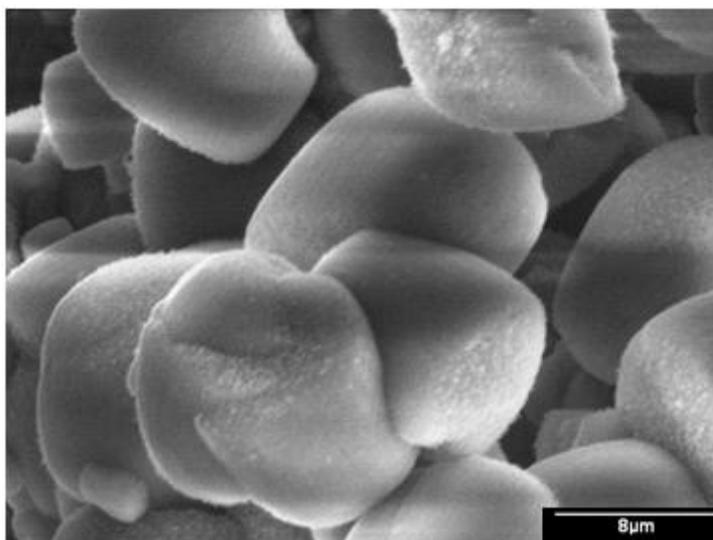
Esta técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones (véase figura 17). Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.



**Figura 17.** Esquema de una columna de microscopio electrónico de barrido.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra los electrones secundarios son los que permiten crear una imagen de la superficie de la muestra.

Los electrones secundarios son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. La intensidad de las emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra (véase figura 18).



**Figura 18.** Ejemplo de resultados obtenidos en la microscopía electrónica de barrido, se observan cristales de mordenita (micrografía correspondiente a la muestra 25Cd5Zn sintetizada para este trabajo).

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra (Kaufmann, 2003).

### **III. 5. 1. 4. Espectroscopia de dispersión de energía.**

Es una técnica conjunta a un microscopio electrónico de barrido y es resultado de la interacción de un haz de electrones con un sólido. El bombardeo del espécimen con electrones produce la emisión de rayos X característicos cuya energía depende del elemento presente.

Estos rayos X se pueden detectar y ordenar en función de sus energías mediante el uso de cristales monocromadores o de un detector de estado sólido de dispersión en energía; de la intensidad de esos picos se puede determinar la relación atómica y por tanto la composición de la fase estudiada (Kaufmann, 2003).

### **III. 5. 1. 5. Espectroscopia de emisión de plasma inducido.**

La técnica de espectroscopia de emisión de plasma inducido posee un gran número de aplicaciones dado su carácter multielemental, permitiendo el análisis de casi todos los elementos químicos en muestras diversas, limitada únicamente por la necesidad de emplear muestras en estado líquido. Así esta técnica presta un servicio indiscutible para el análisis de cualquier muestra en este estado o aquellas muestras sólidas cuyo procedimiento de disolución cuantitativa sea posible. La espectroscopia de plasma inducido se basa en la producción y detección de espectros de línea emitidos durante el proceso de relajación radiativa de electrones que sufren transiciones entre niveles excitados superiores y niveles excitados inferiores. Esos electrones pertenecen a las órbitas externas de los átomos y se llaman electrones ópticos (Nölte, 2003).

Los espectros de líneas son específicos de cada elemento y la adecuada selección de una línea y su aislamiento por medio de un sistema dispersivo permite al analista verificar la presencia de ese elemento y determinar su concentración.

Un espectrómetro de emisión atómica mediante plasma de argón inducido consiste en una fuente de radiación, un sistema de presentación y/o introducción de la muestra, un sistema óptico dispersivo, un detector y la correspondiente electrónica para la adquisición, procesamiento y edición de resultados.

Cada elemento de la tabla periódica tiene un determinado número de electrones igual a su número atómico. Los electrones tienen la posibilidad de estar localizados en capas y subcapas alrededor del núcleo de acuerdo con la teoría cuántica. La teoría cuántica asume que la energía electromagnética es emitida o absorbida en valores discretos, lo que significa que la energía es discontinua (Nölte, 2003). Al absorber energía, el electrón es

promovido a estados energéticos superiores y cuando regresa al estado fundamental o inferior, ocurre la des-excitación radiativa, por des-excitación o por procesos colisionales. En el caso de la des-excitación radiativa, hay emisión de radiación electromagnética. Si la transición ocurre entre el nivel superior  $E_m$  y el nivel inferior  $E_k$ , la radiación emitida tiene una frecuencia  $\nu$  dada por:

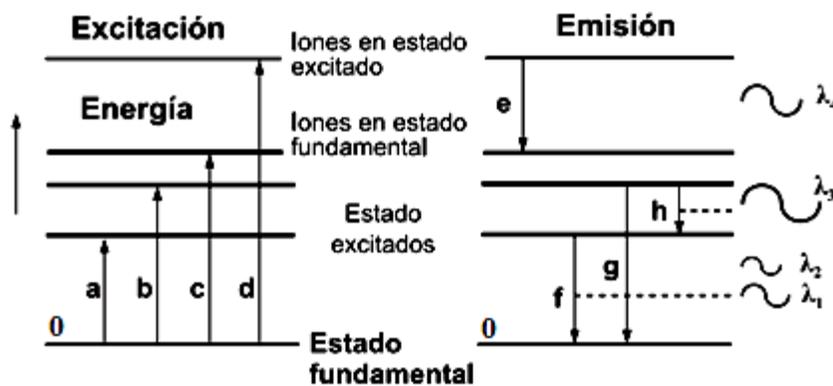
$$h\nu = E_m - E_k \quad (4)$$

donde  $h$  es la constante de Planck.

En espectroscopia de emisión atómica, la longitud de onda,  $\lambda$ , se usa habitualmente en vez de la frecuencia  $\nu$ , siendo:

$$\lambda = c / \nu \quad (5)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz.



**Figura 19.** Diagrama de bandas que representa las transiciones energéticas, donde 0 representa el estado basal; a y b, representan excitación; c, ionización; d, ionización/excitación; e, emisión de la especie iónica y f, g y h, emisiones atómicas.

Se debe hacer notar que las transiciones correspondientes a un electrón que retorna al estado fundamental se denominan transiciones de resonancia y dan origen a líneas de resonancia (ver figura 19). De acuerdo con las reglas de selección y posibles estados excitados, cada elemento de la tabla periódica puede exhibir un conjunto de líneas (espectro) que es específico para ese elemento. De este modo, es posible realizar un análisis cuantitativo si la intensidad de la línea puede ser relacionada con la concentración de las especies emisoras. La intensidad de la línea es proporcional a:

- La diferencia de energía entre el nivel superior,  $E_m$ , y el nivel inferior,  $E_k$ , de la transición.
- La población de electrones en el nivel superior,  $E_m$ .
- El número de transiciones posibles entre  $E_m$  y  $E_k$  por unidad de tiempo. Este valor es expresado por la probabilidad de transición  $A$ , definido por Einstein.

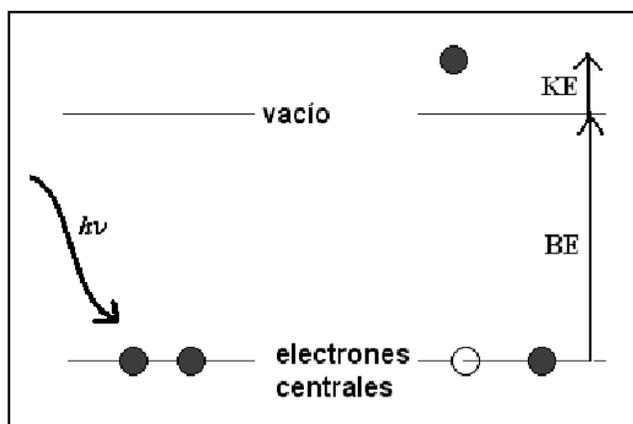
De esta manera, la intensidad es proporcional a:

$$I \sim E_m - E_k \times A \times nm \quad (6)$$

En la espectroscopia de emisión atómica la fuente de excitación tiene realmente dos roles: el primer paso consiste en la atomización de la muestra a ser analizada, con el propósito de obtener átomos libres usualmente en el estado fundamental; el segundo consiste en la excitación de los átomos a estados de energía superiores (Nölte, 2003).

### III. 5. 1. 6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

Experimentalmente se utiliza una fuente de radiación casi monocromática de rayos X, que se hace incidir en la muestra. Cada fotón incidente es absorbido por un átomo del material, que se ioniza y emite un electrón de las capas centrales del átomo (ver fig. 20). La distribución de las energías cinéticas de estos electrones emitidos puede ser medida, obteniéndose un espectro del número de electrones emitidos en función de la energía cinética.



**Figura 20.** Representación gráfica del proceso físico involucrado en el experimento de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

Este proceso puede sintetizarse de la siguiente manera:



donde  $A$  es la energía de los electrones en el átomo, y  $h\nu$  es la energía de los fotones incidentes. Si conocemos la energía cinética de los electrones emitidos, la conservación de energía requiere que:

$$KE = h\nu - (E_{A^+} - E(A)) \quad (8)$$

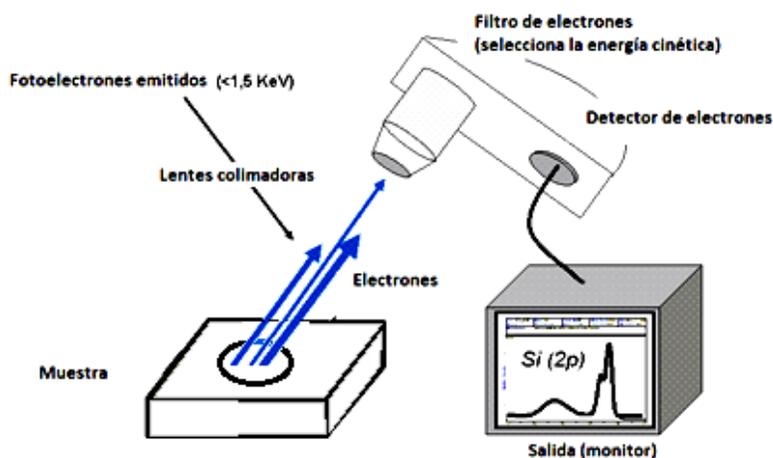
donde  $KE$  es la energía cinética de los electrones emitidos, mientras que el término entre paréntesis representa la diferencia en energía entre los átomos ionizados y los átomos neutros la cual es denominada como energía de enlace (Binding Energy,  $BE$ ) del electrón. Esta última expresión generalmente se escribe como:

$$KE = h\nu - BE \quad (9)$$

La energía  $BE$  de los picos de un espectro particular, es característica para cada elemento. Las áreas de los picos del espectro pueden usarse (con apropiados factores de sensibilidad) para determinar la composición de los materiales en la

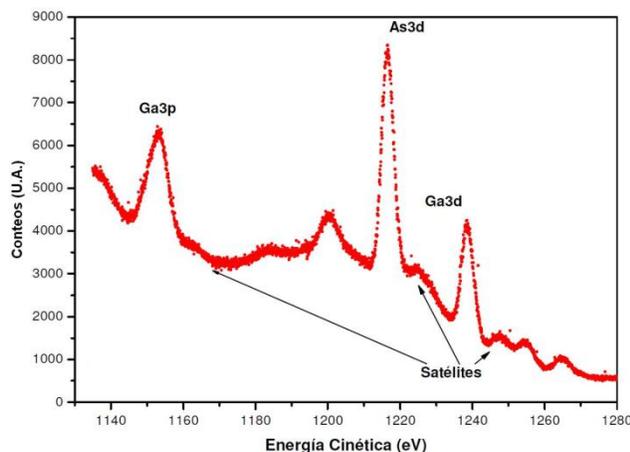
superficie. Asimismo, el estado de oxidación del átomo afecta el espectro, produciéndose desplazamientos en las posiciones de los picos (Kaufmann, 2003).

La técnica utiliza como fuentes de excitación las líneas  $K_{\alpha 1,2}$  del Mg o Al que tienen energías características de 1253.6 y 1486 eV, respectivamente. Se utiliza un tubo de rayos-X como los estudiados en el tema dedicado a los métodos difractométricos. Mediante un detector adecuada se logra medir la energía cinética de los fotoelectrones una vez que salen de la superficie de la muestra (ver figura 21).



**Figura 21.** Esquema de la geometría utilizada en los equipos de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

Las aplicaciones más importantes de esta técnica se basan en el hecho de que la interacción de los fotoelectrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas ( $\leq 1.5 \text{ keV}$ ) por lo que son detenidos muy fácilmente. Solo electrones emitidos o que han interaccionando en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados y reportados (ver figura 22). Por esto, la técnica es estrictamente superficial (tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra).



**Figura 22.** Ejemplo de espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para una muestra de GaAs.

### III. 5. 1. 7. Adsorción física de gases

El área superficial y el volumen específicos son una medición que determina la cantidad total de espacio disponible en los sólidos; en catálisis es importante, ya que es un parámetro al que se le atribuye la dispersión de la fase activa. El área superficial de las muestras se puede determinar por medio de la adsorción de  $N_2$  a su temperatura de ebullición ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Se aplicó la ecuación de BET (Brunauer-Emmett-Teller) en el intervalo de linealidad de la isoterma de adsorción, a presiones relativas  $p/p_0$  de 0.05 a 0.3, donde  $p$  es la presión de vapor y  $p_0$  la presión de saturación de  $N_2$ . Para ampliar la comprensión de la técnica, brevemente se presentan los principios fundamentales, en los que se basan los resultados presentados por el equipo de análisis.

La ecuación de BET viene expresada por:

$$\frac{p}{V(p-p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \left( \frac{C-1}{V_m C} \right) \frac{p}{p_0} \quad (10)$$

donde  $V$  es la cantidad de gas adsorbido a la presión de trabajo,  $p$  la presión atmosférica en Torr,  $p_0$  la presión de saturación a la temperatura de adsorción en Torr,  $C$  la constante de velocidad de adsorción relacionada exponencialmente con la energía de adsorción en unidades arbitrarias (u.a.), y  $V_m$  el volumen ocupado por la monocapa.

La variable en el equipo es la cantidad de gas adsorbido, por lo que los demás parámetros como volumen de la monocapa y constante de velocidad de adsorción se pueden calcular una vez que el equipo proporciona la forma lineal de la ecuación de BET.

### **III. 5. 2. Caracterización óptica espectral.**

Las respuestas ópticas de los nanocompuestos fueron caracterizadas por varios métodos, comenzando con la Espectrofotometría UV-VIS la cual se realizó mediante un espectrofotómetro Varian CARY-300 que permite entre otras, encontrar las brechas que poseen los materiales sintetizados en este trabajo.

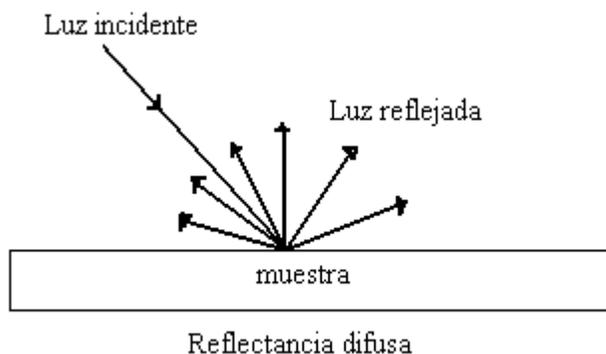
Se utilizó también la técnica de espectroscopia infrarroja (IR) la cual se realizó mediante un espectrómetro Nicolet FTIR spectrometer 6700 con accesorio de reflectancia difusa para conocer las vibraciones de red y poder así observar la conformación de interacciones químicas dentro y fuera del enrejado zeolítico del enrejado.

Por otro lado fue utilizada la técnica de fotoluminiscencia mediante el espectrofotómetro HITACHI F-4500 FL con el cual pudimos observar las respuestas de emisión y excitación de gran importancia para determinar las potencialidades fotocatalíticas.

### III. 5. 2. 1. Espectrofotometría UV-VIS

Un criterio para definir las propiedades ópticas de los nanocompuestos objetos de este estudio es la absorción óptica. En este caso se midió absorción óptica por reflectancia difusa (ver figura 23).

De acuerdo al modelo Kubelka-Munk se considera que la muestra es opaca y está formada por un material homogéneo. Al ir penetrando la luz en el material, parte de la luz es absorbida, otra parte es dispersada por la superficie de manera aleatoria en todas direcciones.

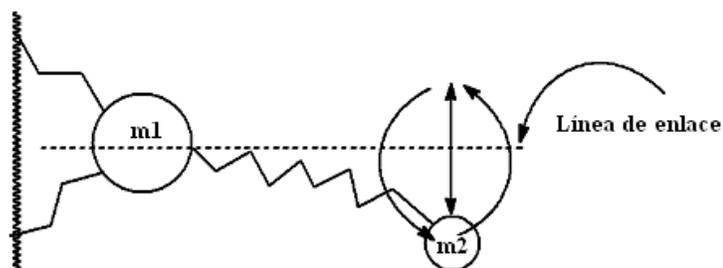


**Figura 23.** Principio físico que se encuentra en el experimento de reflectancia difusa.

La reflectancia difusa se define como el cociente entre el total de la luz reflejada y el total de la luz incidente. El modelo más extensamente utilizado para describir la relación entre la reflectancia ( $R$ ) y la concentración ( $C$ ), es la función de Kubelka-Munk ( $F(R)$ ), que puede ser expresada según la ecuación:

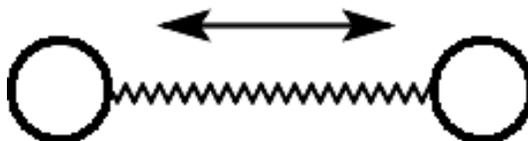
$$F(R) = \frac{1-R^2}{2R} = \epsilon \times C \times R, \quad (11)$$





**Figura 25.** Representación gráfica de una vibración de deformación.

Una molécula diatómica como la de la figura 26, solo poseerá un modo de vibración que será el de estiramiento a lo largo del enlace. La deformación no existe ya que correspondería a una rotación antes que a una vibración (Kaufmann, 2003).



**Figura 26.** Ejemplo de una molécula diatómica, nótese que ambos extremos tienen la misma configuración y masa.

Si la molécula tiene más de dos átomos, los posibles modos de vibración aumentan de manera considerable, en dependencia a los grados de libertad, llegando a  $(3n-5)$  para los modos en moléculas lineales. Para moléculas no lineales más complejas, se esperan  $(3n-6)$  modos vibracionales, donde  $n$  es el número de átomos o moléculas que forman la estructura. Sin embargo, no todas ellas serán activas al infrarrojo, sólo son activos aquellos modos en los que el momento dipolar asociado a uno de los enlaces varíe su posición

relativa con la vibración. Aquel modo vibracional que implique el movimiento simétrico será, por lo tanto, inactivo al infrarrojo (Kaufmann, 2003).

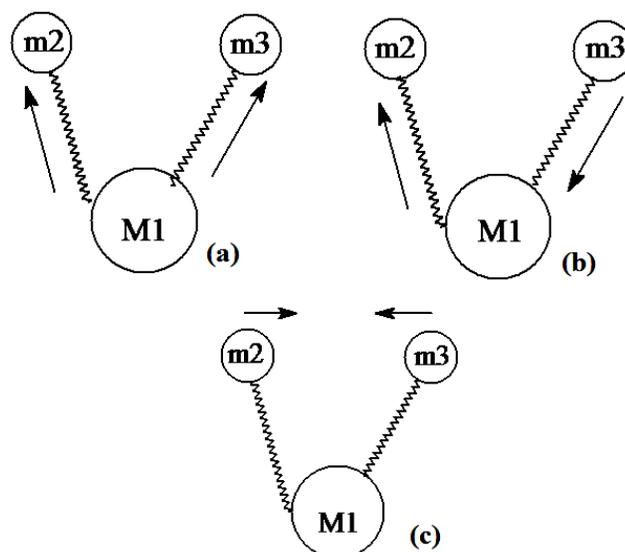
Como se puede notar de lo anterior, las vibraciones moleculares son en realidad, el resultado de la contribución de todos los átomos que la componen. Sin embargo, con el propósito de simplificar los cálculos, es posible analizar algunas vibraciones moleculares como si en ellas interviniesen solo unos pocos átomos. Si se observa la vibración de un enlace individual en una molécula poliatómica cualquiera, una aproximación muy útil y simple, es aquella que considera a ambos átomos involucrados, como si se movieran al igual como lo hacen dos partículas en un oscilador armónico, es decir, como dos partículas unidas por un resorte.

Es posible predecir de esta manera en una forma cualitativa y bastante aceptable, la frecuencia de vibración del enlace expresado en  $\text{cm}^{-1}$ , calculando la expresión:

$$f = \pi \cdot \left( \frac{1}{2} \cdot C \right) \cdot \left( \frac{k}{MR} \right)^{1/2} \quad (12)$$

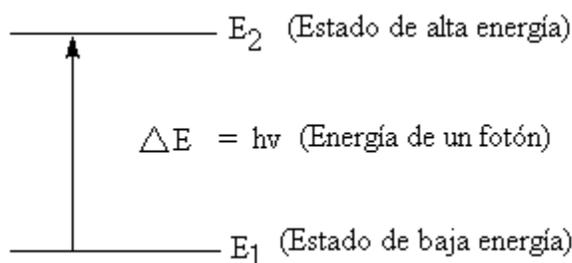
donde  $MR = (m_1 \cdot m_2) / (m_1 + m_2)$  que expresada en gramos es la masa reducida;  $m_1$  y  $m_2$  son las masas atómicas también en gramos de los dos átomos involucrados.  $C$  es la velocidad de la luz  $3 \times 10^{10}$  cm/s y  $k$  es una constante que representa físicamente la resistencia del resorte (enlace) al estiramiento o constante de fuerza del resorte según la ley de Hooke (Kaufmann, 2003).

Cuando hay más de dos átomos involucrados en una molécula, pueden encontrarse distintos modos de vibración, algunos simétricos y otros asimétricos como se muestra en la figura 27.



**Figura 27.** Representación de una molécula con más de dos átomos involucrados, se presentan diferentes tipos de vibración: (a), estiramiento simétrico; (b), estiramiento asimétrico; (c), deformación simétrica.

Las frecuencias de la oscilación simétrica son de menor energía que las asimétricas. Si sobre uno de estos enlaces que tiene una frecuencia de vibración característica se hace incidir radiación infrarroja de la misma frecuencia, este enlace absorberá esa radiación y se traducirá en que la distancia de enlace crecerá, haciendo que ambos átomos se alejen más de lo normal, es decir vibran a una distancia promedio mayor a la distancia de enlace. Esto último se traduce en que el enlace ha pasado entonces a otro estado de alta energía que está cuantizado, que se llama estado excitado, como puede verse abajo en el diagrama de la figura 28.



**Figura 28.** El estado excitado  $E_2$  es el estado al que llega un enlace que ha absorbido un fotón de radiación electromagnética de igual frecuencia o energía al del enlace en cuestión.  $E_1$  representa la energía de la frecuencia de vibración normal del enlace.

Es una condición importante, que el enlace esté formado por átomos de diferente electronegatividad para que tanto el centro de carga positivo como el centro de carga negativo del enlace no coincidan. De esa manera, este enlace tendrá momento dipolar. Así la variación del momento dipolar definido como el producto de la variación de la distancia  $r$  entre las cargas del dipolo que lo forman y su carga ( $q$ ), al ser excitado, hace que el fenómeno de intercambio de energía sea posible entre este y la radiación electromagnética. Cuanto mayor sea el cambio en el momento dipolar del enlace provocado por la excitación, mayor será la intensidad de la absorción.

Muchas moléculas diatómicas como el  $O_2$ , por ejemplo, que están constituidas por átomos cuyas electronegatividades son idénticas, no presentan actividad en la región del infrarrojo medio puesto que no tienen momento dipolar (Kaufmann, 2003).

### III. 5. 2. 3. Fotoluminiscencia.

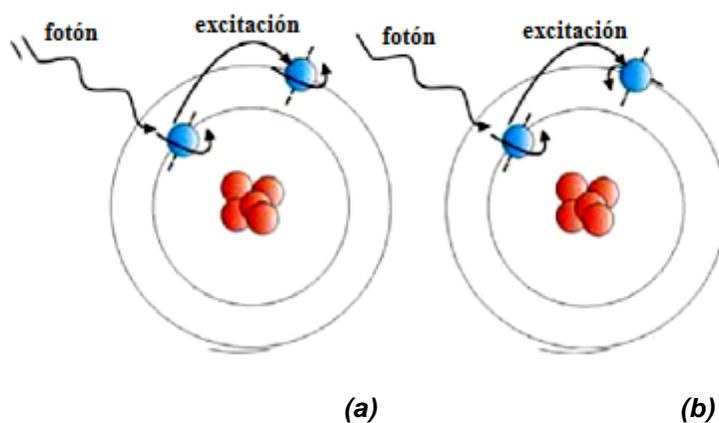
Luminiscencia es el término genérico usado para describir la emisión de radiación electromagnética después de una previa absorción de energía. Esta energía absorbida provoca la excitación de electrones a estados energéticos más altos que, después de un intervalo de tiempo, retornan a su estado de mínima energía, emisión espontánea, disipando

la energía extra ya sea en forma de fonones, aumento de temperatura del material, o en forma de una transición radiativa con un fotón de energía expresada por la ecuación:

$$h\nu = E_{exc} - E_{edo.base} \quad (13)$$

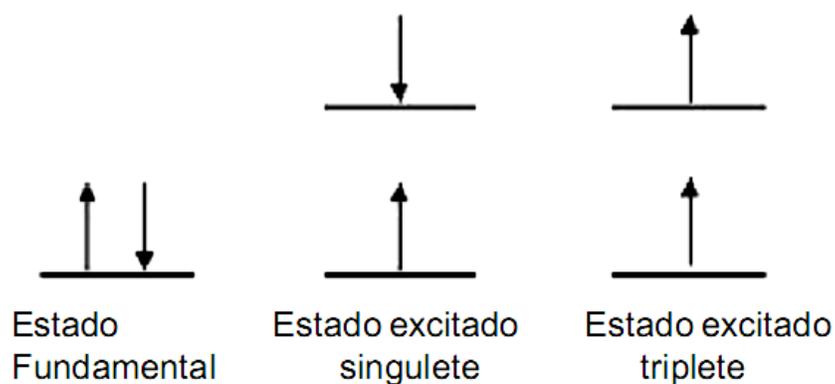
De acuerdo al origen de la excitación, el proceso luminiscente puede ser designado como fotoluminiscencia cuando se utilizan fotones para realizarlo (puede ser luz visible o UV). El fenómeno luminiscente puede también clasificarse de acuerdo con la duración de la emisión después de la excitación. Cuando la excitación se suspende, siempre existe un decaimiento exponencial de la luz emitida. El proceso luminiscente se denomina fluorescencia cuando el tiempo para que la intensidad inicial de emisión decaiga de su valor original a  $1/e$  (donde  $e$  es la carga del electrón) es del orden de  $10^{-3}$  s o menor. Cuando este tiempo es de segundos, o aún de horas entonces el fenómeno luminiscente se denomina fosforescencia (Perkowitz, 1993).

La emisión luminiscente involucra transiciones entre estados electrónicos característicos de la sustancia radiante. Cuando un átomo absorbe energía, ocurre una transición electrónica desde un estado fundamental a un estado excitado, resultando en una nueva configuración electrónica, figura 29.



**Figura 29.** Ejemplo de: (a) estado excitado triplete y (b) estado excitado singulete.

Cuando una molécula o un conjunto de átomos en un cristal es excitado los electrones pueden acceder a orbitales moleculares desocupados de más alta energía, y de acuerdo a las diferentes configuraciones posibles, se pueden formar diversos estados excitados. Si los electrones toman la misma orientación y dirección del spin como en el estado fundamental, el spin resultante es cero y el estado excitado es llamado singulete (ver figura 29 (b)). Si el spin tiene un valor total igual a uno, el estado excitado se denomina triplete (véase figura 29 (a)). Para cada estado singulete excitado (E1, E2, E3, etc.), existe un estado triplete correspondiente (T1, T2, T3, etc.) (Ver figura 30). Por lo general los estados tripletes ocasionan fosforescencia porque tardan más en llegar a su estado fundamental, y los singuletes ocasionan fluorescencia. Durante las transiciones electrónicas de los sistemas luminescentes, se crean pares de electrón-hueco, que constituyen excitaciones elementales denominadas excitones, asociadas a los estados singuletes y tripletes (Perkowitz, 1993).



**Figura 30.** Representación esquemática de los estados de los espines de los electrones para un estado fundamental, un estado singulete y un estado triplete respectivamente.

Dependiendo del grado de deslocalización, los excitones son clasificados en dos tipos: excitones de Frenkel y excitones de Wannier-Mott. Los excitones de Frenkel corresponden a un par electrón-hueco localizado sobre una molécula orgánica simple y su

radio es comparable al tamaño de la molécula, típicamente inferior a 5 Å. El excitón de Frenkel es considerado como una partícula neutra que puede difundir desde un sitio a otro, con capacidad de polarizar la red que lo rodea con su campo eléctrico local y generar cuasipartículas de tipo polarón (Cabriales-Gómez, 2004).

Los excitones de Wannier-Mott son típicos en semiconductores inorgánicos, en donde la energía de ligadura coulombica es más fuerte comparada a los excitones de Frenkel y el radio excitónico oscila entre 40 y 100 Å, dependiendo del tamaño de la red cristalina. En sólidos con enlazamientos de Van der Waals, el acoplamiento intermolecular es débil y como consecuencia, las transiciones excitónicas son típicamente del orden de los 100 meV solamente.

## Capítulo IV

---

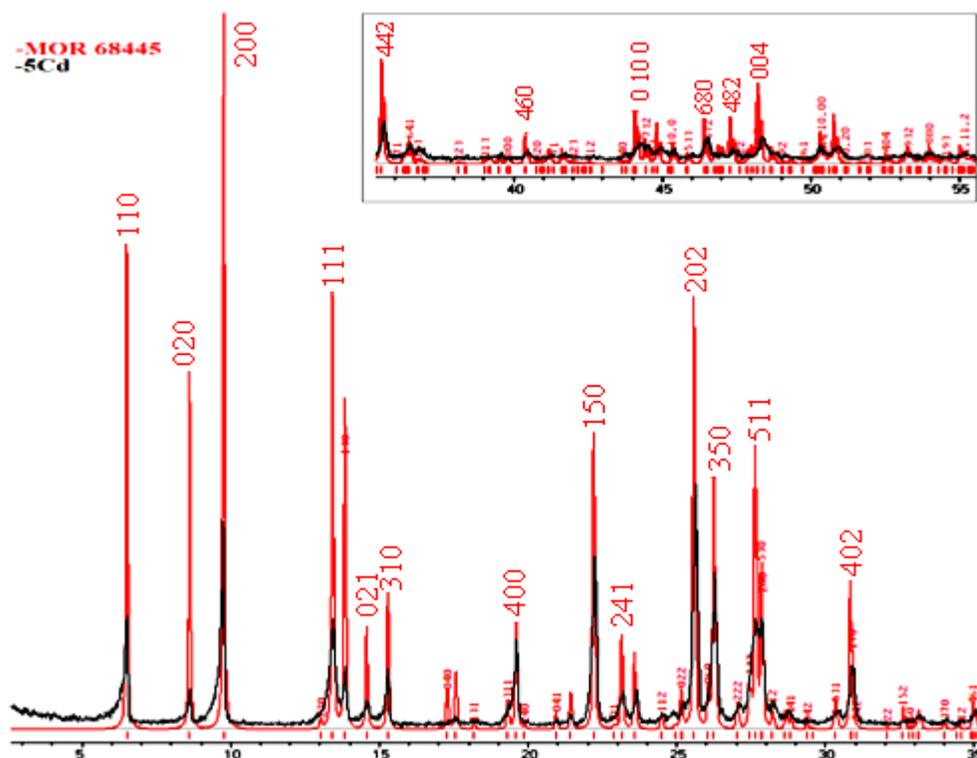
### Resultados y discusión

---

#### IV.1. Caracterización de las mordenitas sintetizadas.

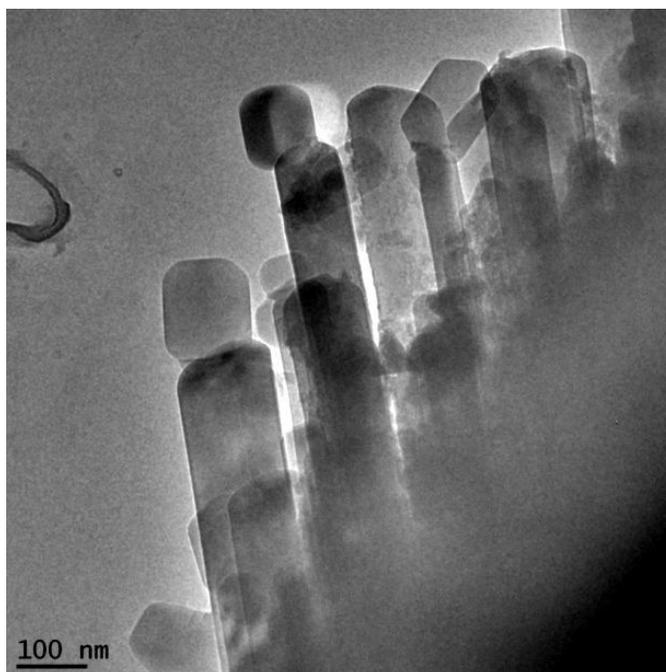
En la figura 31 se superponen los patrones de DRX de una zeolita de referencia correspondiente a la tarjeta de la base ICSD de número 68445 que en lo adelante llamaremos MOR68445 y el de la muestra 5Cd sintetizada para este trabajo.

Se puede ver en la Figura 31, que la correspondencia entre las posiciones angulares de las reflexiones de ambos patrones es excelente. De aquí se concluye que la muestra sintetizada para el desarrollo de este trabajo es una zeolita tipo mordenita (MOR) de buena calidad cristalina. La reflexión principal en el patrón de la muestra 5Cd corresponde a planos cristalográficos (202); mientras que en el patrón de la zeolita de referencia la citada reflexión es la de los planos (200).

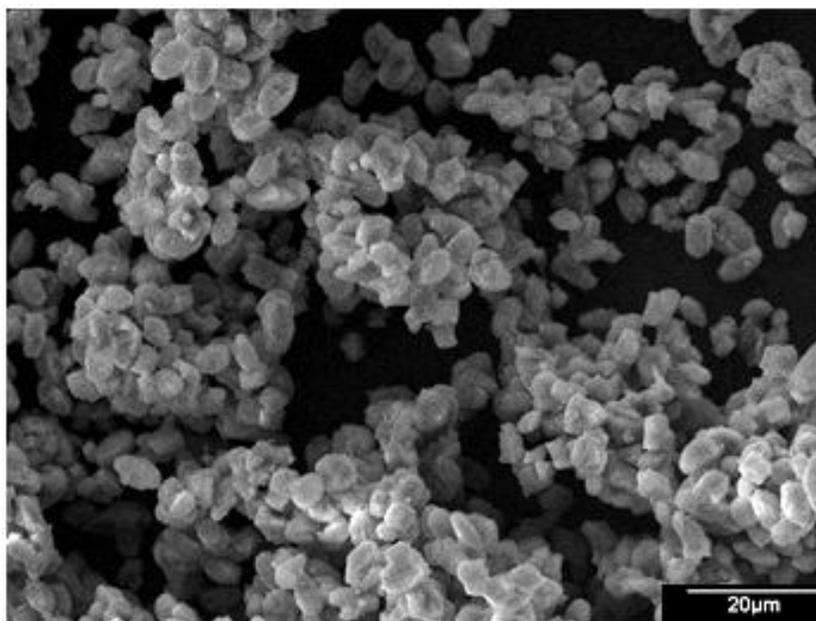


**Figura 31.** Comparación entre los patrones de difracción de rayos x, entre el correspondiente a la muestra sintetizada 5Cd (línea negra) y el patrón correspondiente a la tarjeta ICSD 68445 (línea roja). A mayor ángulo las reflexiones pierden intensidad pero conservan la correspondencia entre ambas muestras (recuadro derecha-arriba).

Es conocido que la forma típica de los cristales zeolíticos tipo MOR, de baja relación Si/Al, es la de las agujas (Breck, 1974). La imagen de MET de la figura 32 muestra que los cristales de las mordenitas sintetizadas en este trabajo tienen forma de aguja y que tienen medidas promedio de 3  $\mu\text{m}$  de largo por 0.07  $\mu\text{m}$  de diámetro.

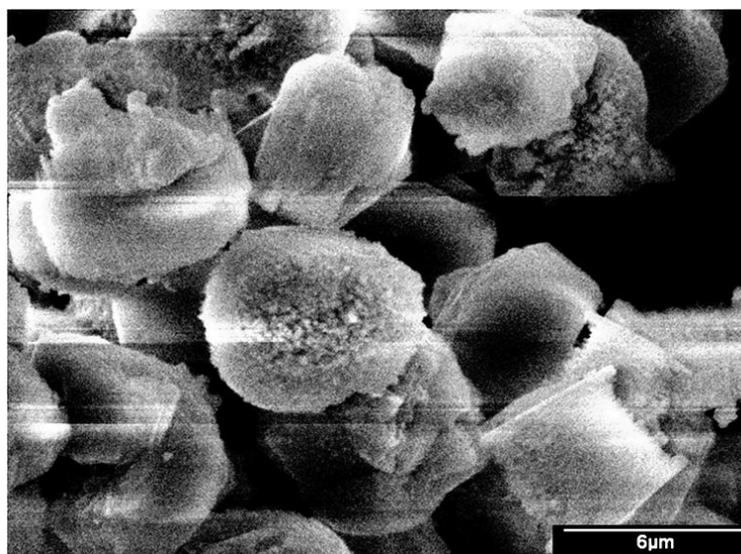


**Figura 32.** Micrografía representativa de MET donde se muestra la morfología de agujas obtenida en las muestras sintetizadas en este trabajo.



**Figura 33.** Micrografía representativa de MEB, donde se muestra la morfología general de los polvos de los materiales desarrollados en este trabajo.

Por otro lado, la microscopía electrónica permitió observar la morfología de los materiales los cuales se conforman de empaquetamientos con forma de disco de cristales con características de agujas las cuales crecen paralelas a la dirección cristalográfica  $c$  (ver figura 33 y 34).



**Figura 34.** Micrografía representativa de MEB perteneciente a la muestra 20Cd10Zn.

Por medio de la espectroscopia de dispersión de energía se descartó cualquier tipo de contaminación y se obtuvo un análisis cualitativo de la concentración en porcentajes atómicos de los diferentes elementos que componen los materiales desarrollados en este trabajo. Aunque los resultados de la tabla IV muestren divergencia con lo esperado a partir de la estequiometría teórica debemos de recordar que el error de este instrumento es casi del 1% y que el resultado que se muestra es correspondiente a la zona donde el haz de electrones haya incidido.

**Tabla IV.** Resultados de los porcentos atómicos obtenidos por espectroscopia de dispersión de energía para las muestras sintetizadas.

% Atómicos								
	5Cd-S	10Cd-S	15Cd-S	20Cd-S	30Cd-S	25Zn-S	25Cd5Zn-S	20Cd10Zn-S
<b>O</b>	65	66	66	65	66	66	66	66
<b>Na</b>	2	2	2	3	3	1	1	1
<b>Al</b>	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Si</b>	28	27	26	27	26	27	26	26
<b>Cd</b>	< 1	< 1	< 1	< 1	1	0	< 1	1
<b>Zn</b>	0	0	0	0	0	1	1	< 1

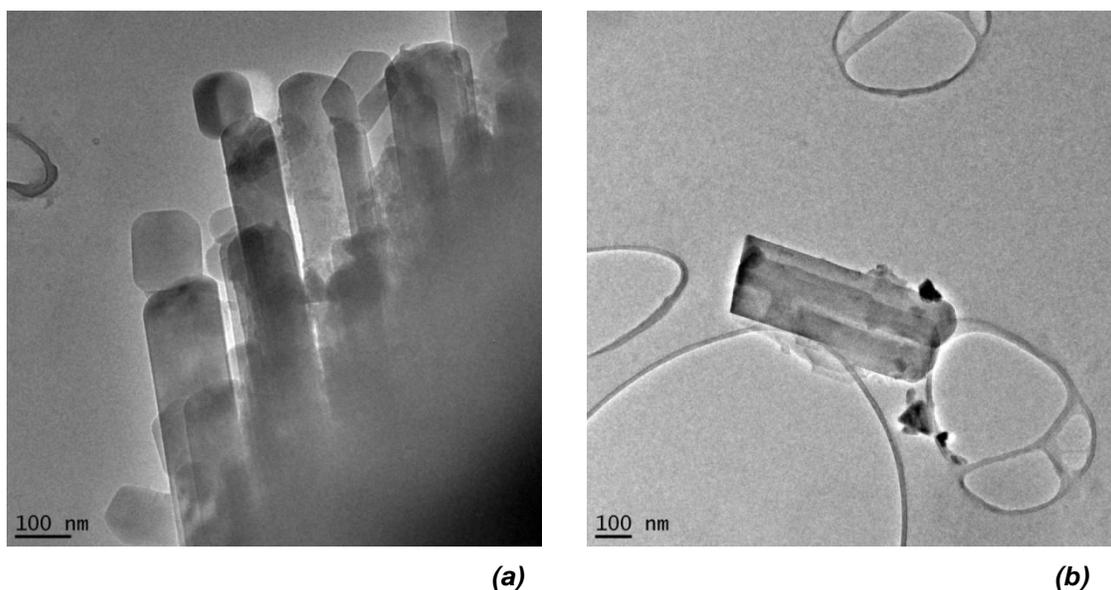
Debido a los resultados obtenidos de la espectroscopia de dispersión de energía se determinó el empleo del análisis de la espectroscopia de plasma inducido para realizar un análisis cuantitativo más preciso de los elementos presentes en nuestras muestras. La digestión de las muestras se llevó a cabo por medio del método  $\text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{H}_3\text{BO}_3$  y después del análisis se obtuvieron los resultados que se reportan en la tabla V. Mismos que corroboran lo descrito por espectroscopia de dispersión de energía en porcentaje atómico, esto permitió conocer las relaciones de Si/Al presentes en cada muestra, las cuales oscilaron entre 5 y 7.

**Tabla V.** Resultados de espectroscopia de plasma inducido para las muestras de mordenita sintetizadas.

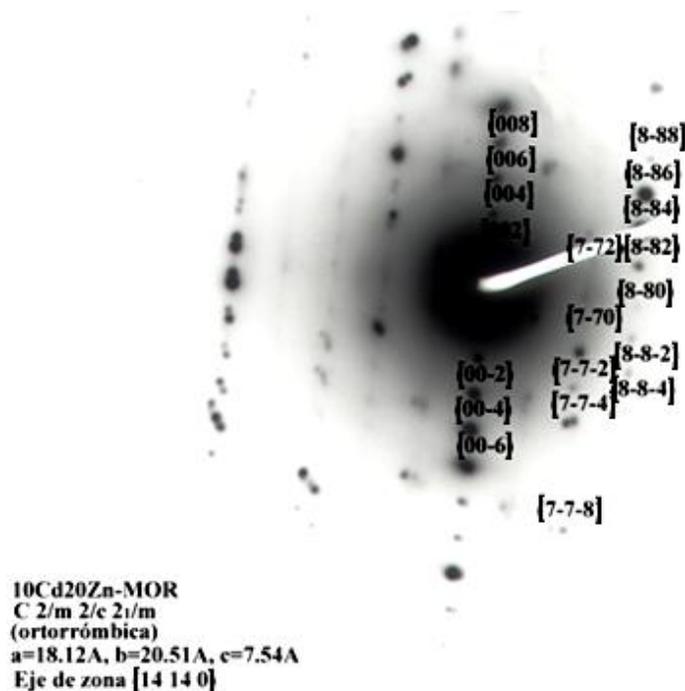
% Atómico								
	NaMOR	5Cd	15Cd	20Cd	30Cd	25Zn	25Cd5Zn	20Cd10Zn
<b>Si</b>	27.04	28.26	26.3	25.78	26.57	31.6	25.35	26.15
<b>Na</b>	0.35	0.33	0.36	0.37	0.35	0.39	0.4	0.36
<b>Zn</b>	0	0	0	0	0	1.45	0.35	0.65
<b>Al</b>	5	4.79	5.13	5.1	5.03	4.3	5.37	4.64
<b>Cd</b>	0	0.32	1.25	2.01	2.38	0	1.91	1.44
<b>O</b>	67.6	66.29	66.97	66.73	65.67	62.27	66.62	66.76
<b>Si/Al</b>	5	6	5	5	5	7	5	6

El resultado de la relación Si/Al es congruente con la morfología presentada ya que es conocido que mordenitas de bajas relaciones ( $<10$ ) presentan morfología de agujas (S. Khemaissia. 2007). Otro detalle que se debe resaltar es que el comportamiento estequiométrico observado conduce a pensar que las muestras están quedando protonadas.

Por otro lado, se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión en modo de baja resolución para obtener imágenes que permitieran tener información del crecimiento de las zeolitas sintetizadas. Los resultados se pueden observar en las figuras 35 (a) y 35 (b). En ambos incisos de la figura 35 se puede corroborar lo predicho por el análisis de MEB. Se observa el crecimiento en forma de agujas con mayor detalle. Así también, se llevó a cabo la difracción de electrones para una de las agujas de una muestra sin sulfurar.



**Figura 35.** Micrografías representativas de zeolitas sin sulfurar sintetizadas en este trabajo.



**Figura 36.** Difracción de electrones de un cristal de mordenita, muestra 10Cd20Zn.

En cuanto al resultado de la difracción de electrones para la zeolita sintetizadas con Cd y Zn (véase fig. 36) se observó que se trata de una estructura de tipo ortorrómbica con parámetros de red  $a=18.12 \text{ \AA}$ ,  $b= 20.51 \text{ \AA}$  y  $c=7.54 \text{ \AA}$ , lo cual es consistente con los resultados obtenidos de los experimentos de DRX, así como con los presentados por otros autores. Las variaciones encontradas en los valores de los parámetros de red han sido mínimas respecto a los obtenidos por DRX así que se pueden considerar despreciables.

Una vez caracterizada la estructura y morfología de las mordenitas se procedió a un análisis de área superficial, esto con el fin de conocer la capacidad de alojamiento de otras sustancia en los canales de la misma. Los resultados del análisis de área superficial se encuentran en la tabla VI.

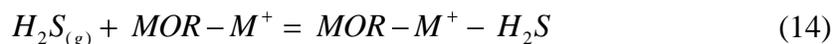
**Tabla VI.** Valores del área superficial obtenidos para las muestras sintetizadas.

Muestra	(m <sup>2</sup> /g)
<b>5Cd</b>	230
<b>10Cd</b>	21
<b>15Cd</b>	268
<b>20Cd</b>	115
<b>30Cd</b>	241
<b>25Zn</b>	226
<b>25Cd5Zn</b>	192
<b>20Cd10Zn</b>	273

Estos resultados fueron obtenidos a partir de isothermas de adsorción con el modelo BET y está demostrado por especialistas en el tema de adsorción (Malherbe, 1989) que cuando los experimentos se llevan a cabo con moléculas de N<sub>2</sub> a la temperatura de 78 K y en un intervalo de presión entre 760 y 1x10<sup>-3</sup> Torr, los resultados que se derivan de la aplicación del modelo de BET a superficies porosas tienen un 20% de error relativo respecto al valor real. En general los resultados de las áreas superficiales son consistentes con lo reportado en la literatura, aunque la muestra 10Cd presentó un comportamiento diferente por causas no comprendidas hasta el momento.

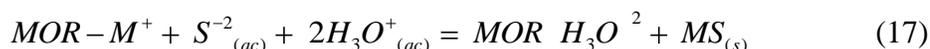
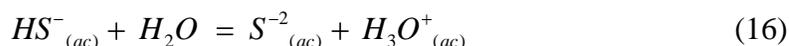
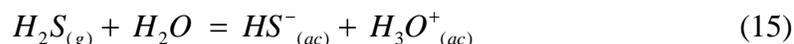
## IV.2. Caracterización de las mordenitas sulfuradas.

A cada una de las mordenitas sintetizadas con diferentes cationes se le hizo pasar un flujo de H<sub>2</sub>S según la ecuación:



De este modo, se promueve un proceso de difusión y adsorción física mediante intercambio de electrones entre las moléculas de H<sub>2</sub>S y los átomos de la matriz.

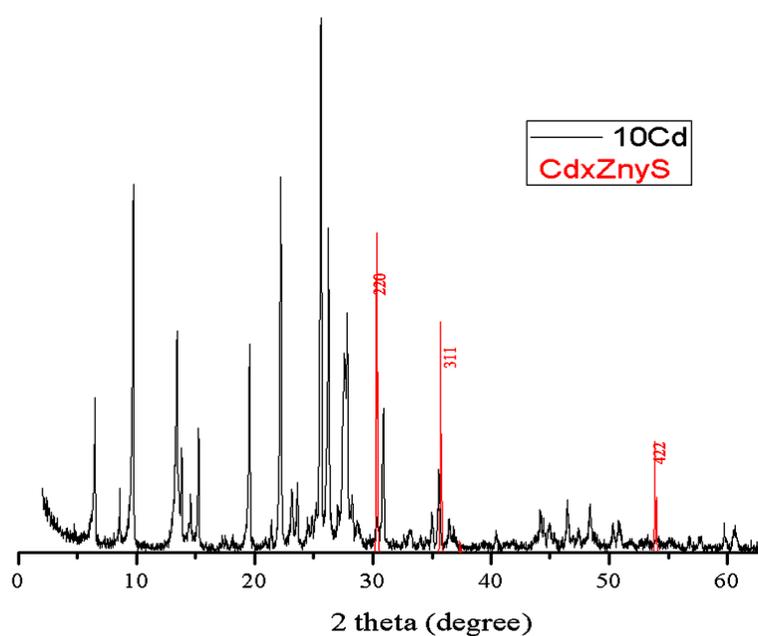
El mecanismo propuesto para la formación de los nanocúmulos semiconductores comienza cuando el compuesto  $MOR-M^+ - H_2S$  se pone en contacto con la humedad de la atmósfera y desencadena las siguientes reacciones:



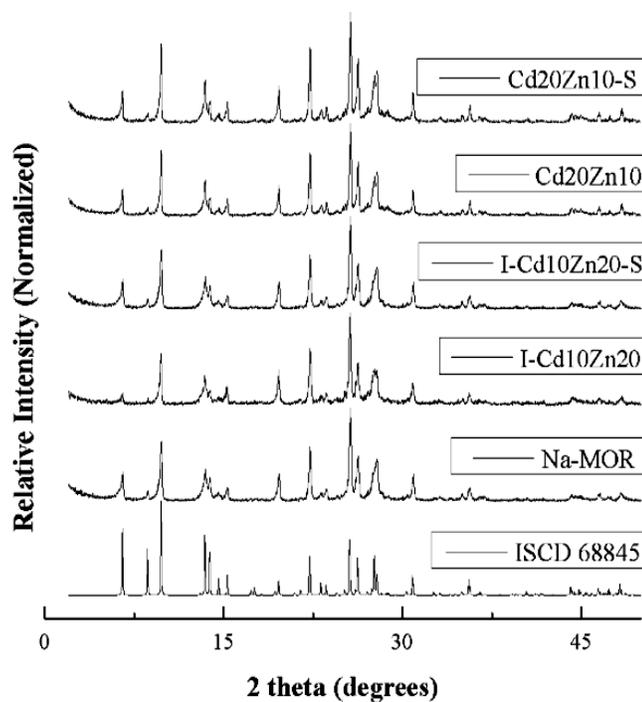
De modo que, después de esta reacción, el catión  $H_3O^+$  pasa a ser en gran medida el catión compensador de la carga eléctrica negativa de la matriz MOR y, por consiguiente, está atado fuertemente a ella. Mientras que el catión, que ya no es compensador de la carga eléctrica negativa de dicha matriz, puede moverse dentro de la cavidad zeolítica con cierta libertad para formar el semiconductor. Un indicador de la formación del nanocúmulo semiconductor en las mordenitas con el Cd es el cambio de color que se observó; del blanco característico de las zeolitas sintetizadas estas se tornaron con tonalidades amarillas de diferentes intensidades según la concentración de Cd, lo anterior es un indicador irrestricto de la formación del CdS.

Una vez formado el semiconductor se realizó el análisis de DRX (figura 37) y en él se observa un ensanchamiento de los picos debido principalmente a que los cristales de la mordenita son agujas de diámetros nanométricos. Para el caso de las muestras sintetizadas en este trabajo los picos representativos se encuentran aproximadamente en  $2\theta_B$  igual a  $30.3^\circ$ ,  $35.7^\circ$ ,  $53.8^\circ$ , los cuales corresponden a los planos (220), (311) y (422) de la fase cúbica de grupo espacial  $F\bar{4}3m$ .

En la figura 38 se hace una comparación entre muestras sintetizadas y aquellas sulfuradas corroborando que la estructura cristalina no se ve afectada con la formación de los nanocúmulos semiconductores en la superficie y el enrejado de la zeolita.

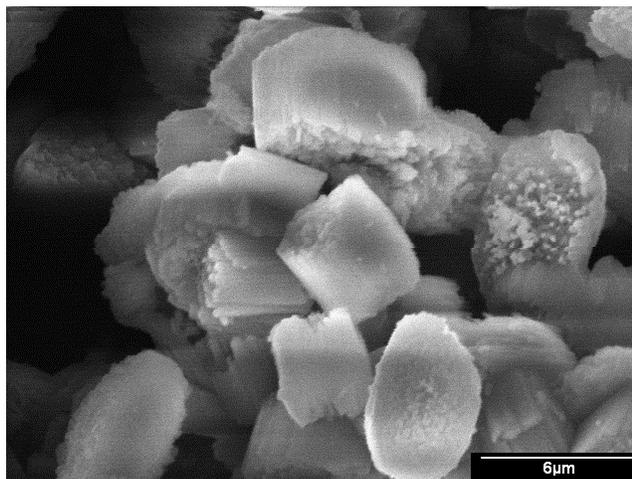


**Figura 37.** Patrón de difracción de la muestra 10CdS; se identifican algunos picos correspondientes a cúmulos del semiconductor.

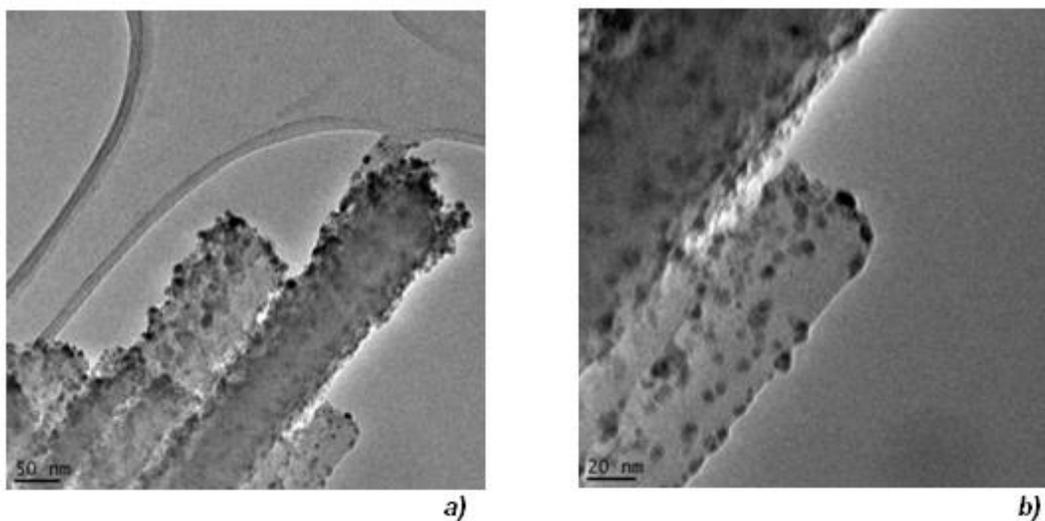


**Figura 38.** Comparación entre los diferentes patrones de difracción de las muestras sintetizadas y aquellas sulfuradas.

Por su parte, a través de la microscopía electrónica de barrido pudimos observar que la morfología de la mordenita se conservaba (ver figura 39) aunque no fue posible observar el crecimiento de los cúmulos semiconductores.



**Figura 39.** Micrografía obtenida por MEB de la muestra 20Cd10Zn-S.

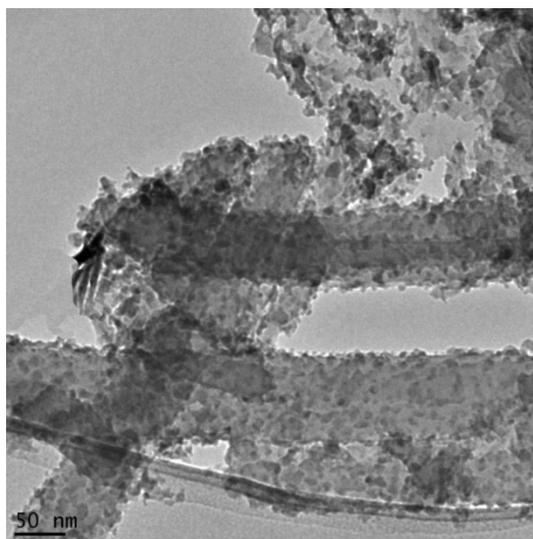


**Figura 40.** Micrografías de zeolitas *a)* 20Cd10Zn-S y *b)* 25Cd5Zn-S alojando nanocúmulos semiconductores.

En cambio, por microscopía electrónica de transmisión se reveló que el crecimiento de los nanocúmulos semiconductores en general fue homogéneo entre las muestras obtenidas por síntesis directa, esto deja ver que en los sistemas hay homogeneidad y repetitividad en los experimentos.

En cuanto a las figuras 40 *a)* y 40 *b)*, es claro el crecimiento de los nanocúmulos semiconductores en la superficie de los cristales de zeolita. En ambas figuras se observa que los cúmulos semiconductores presentan un tamaño promedio de 15 nm y una buena distribución en toda la extensión de los cristales de las zeolitas sintetizadas.

En la figura 41 se observa la muestra I-10Cd20Zn-S que corresponde a una zeolita sódica sintetizada e intercambiada con soluciones de Cd y Zn en la cual se le crecieron los cúmulos semiconductores de la misma forma que las anteriores.



**Figura 41.** Micrografía representativa de la muestra I-10Cd20Zn-S donde se aprecian los nanocúmulos semiconductores (zonas oscuras) crecidos por intercambio iónico.

El tamaño promedio de los nanocúmulos en la muestra I-10Cd20Zn-S es de 10 nm y al compararla con la figura 40 *b*) se nota una mayor incorporación del nanocúmulo semiconductor dentro de los canales de la zeolita.

En la siguiente tabla se presentan los porcentos atómicos obtenidos mediante la espectroscopia de dispersión de energía de los elementos químicos que conforman a cada uno de los materiales desarrollados en este trabajo.

**Tabla VII.** Resultados de espectroscopia de dispersión de energía para las muestras de mordenitas sulfuradas.

	% Atómicos							
	5Cd-S	10Cd-S	15Cd-S	20Cd-S	30Cd-S	25Zn-S	25Cd5Zn-S	20Cd10Zn-S
<b>Si</b>	28	27	26	27	26	27	26	26
<b>Na</b>	2	2	2	3	3	1	1	1
<b>Zn</b>	0	0	0	0	0	1	1	< 1
<b>Al</b>	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Cd</b>	< 1	< 1	< 1	< 1	1	0	< 1	1
<b>S</b>	1	2	2	2	2	3	3	3
<b>O</b>	65	66	66	65	66	66	66	66

Los resultados obtenidos por espectroscopia de dispersión se compararon con los obtenidos por espectroscopia de plasma inducido (tabla VIII). Los resultados son muy similares en cuanto a las relaciones de Si/Al, estas oscilan entre 5 y 7 al igual que en las muestras catiónicas.

**Tabla VIII.** Resultados de espectroscopia de plasma inducido para las muestras de mordenitas sulfuradas.

% Atómico									
	5Cd-S	10Cd-S	15Cd-S	20Cd-S	30Cd-S	25Zn-S	25Cd5Zn-S	20Cd10Zn-S	I-10Cd20Zn-S
<b>Si</b>	27.24	26.61	25.29	24.08	24.77	27.8	24.99	25.41	18.82
<b>Na</b>	0.31	0.33	0.35	0.34	0.33	0.38	0.38	0.34	0.24
<b>Zn</b>	0	0	0	0	0	1.41	0.34	0.63	9.52
<b>Al</b>	4.67	4.65	4.96	4.8	4.81	4.2	5.34	4.61	3.91
<b>Cd</b>	0.33	0.71	1.21	1.92	2.31	0	1.87	1.45	7.30
<b>S</b>	1.18	1.01	1.12	1.08	1.0	1.11	1.05	1.21	1.55
<b>O</b>	66.05	65.56	65.97	66.67	65.47	63.47	64.24	64.77	56.64
<b>Si/Al</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>5</b>

Otro efecto importante se encuentra al comparar las muestras semiconductoras bimetalicas, intercambiadas y sintetizadas donde se nota una mayor incorporación de los cationes en los canales zeolíticos de las muestras intercambiadas (afinidad al Zn), este efecto se puede relacionar con lo expuesto por O. Raymond y colaboradores en 2007 donde hacen referencia al confinamiento cuántico de las nanopartículas semiconductoras y un crecimiento en las cavidades de la zeolita. A diferencia de la intercambiada la sintetizada tiene una relación mayor de Si/Al.

Una vez caracterizada la estructura y morfología de las muestras sulfuradas se procedió al análisis del área superficial (ver tabla IX).

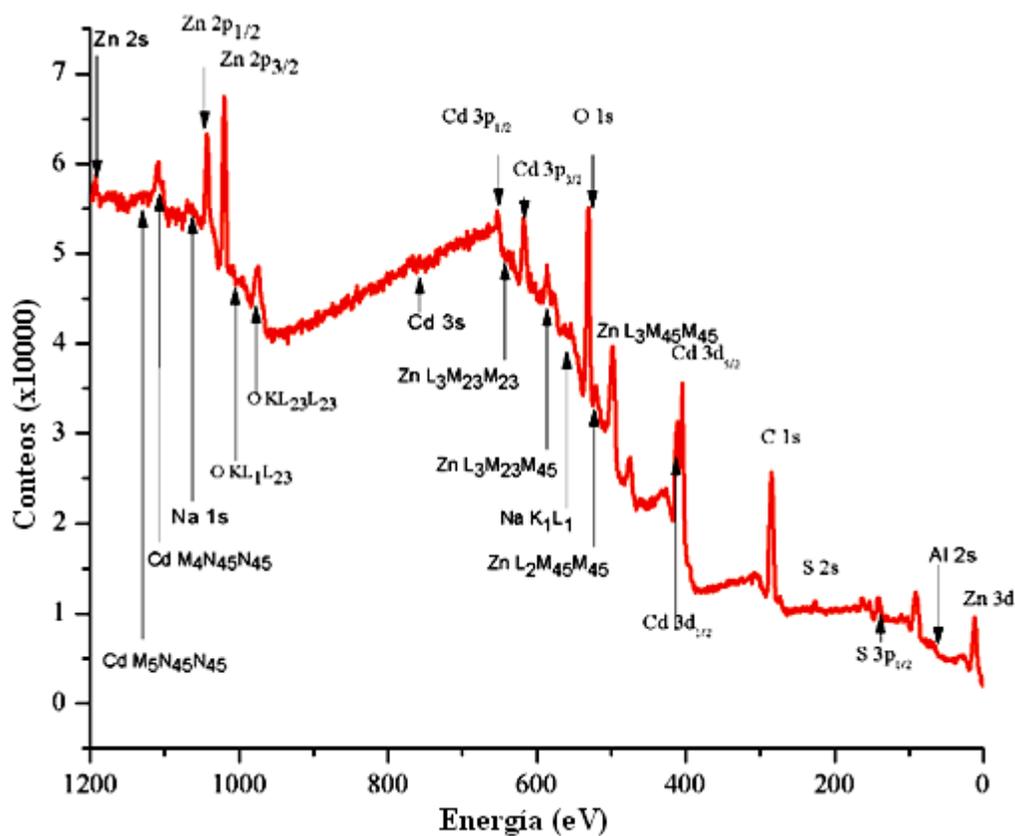
**Tabla IX.** Valores del área superficial y volumen del poro obtenidos para las muestras sulfuradas.

Muestras	(m <sup>2</sup> /g) sulfurada	(cc/g) sulfuradas
<b>5CdS</b>	34	12
<b>10CdS</b>	8	3
<b>15CdS</b>	18	6
<b>20CdS</b>	32	11
<b>30CdS</b>	40	13
<b>25ZnS</b>	17	6
<b>25Cd5Zn-S</b>	32	10
<b>20Cd10Zn-S</b>	35	8

La disminución de las áreas superficiales en estos materiales sugiere la incorporación del material semiconductor a la matriz zeolítica. Cabe mencionar que esta disminución en el área superficial de las mordenitas significa que los nanocúmulos semiconductores se están alojando dentro de los canales de la zeolita.

#### **IV.2.1. Estructura de las nanopartículas semiconductoras.**

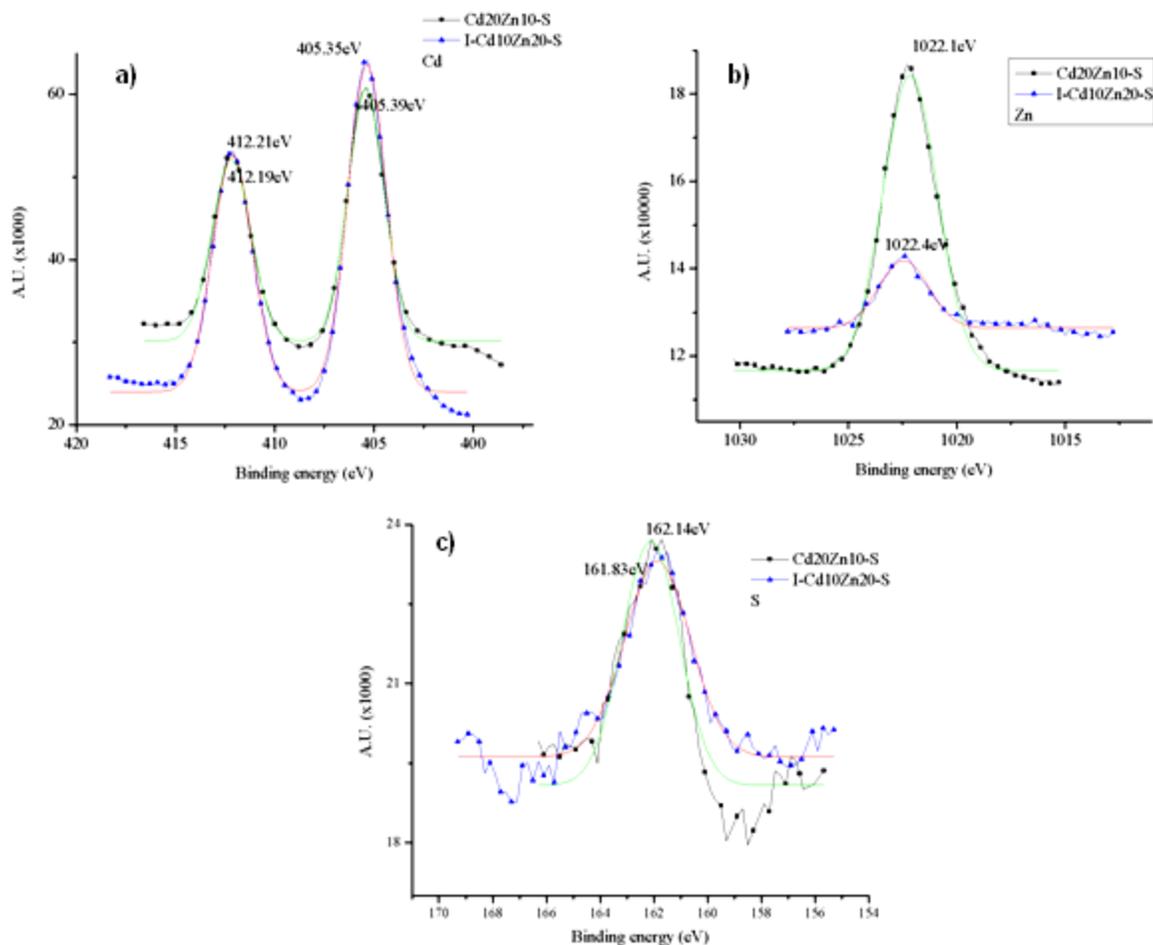
Mediante la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se realizó un estudio de la estructura de las nanopartículas semiconductoras de dos muestras una intercambiada (I-10Cd20Zn-S) y una sintetizada (20Cd10Zn-S). En la figura 42 se muestra el espectro general obtenido por esta técnica del nanocompuesto I-10Cd20Zn-S donde se identifican los picos característicos de los elementos que constituyen el sistema.



**Figura 42.** Espectro general de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, se pueden apreciar los picos característicos de los elementos que conforman el sistema l-10Cd20Zn-S.

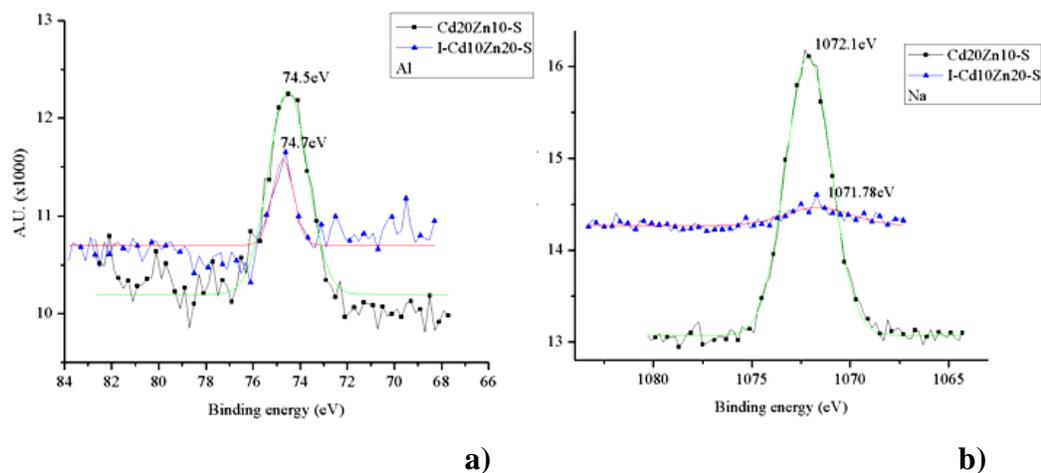
Por otro lado, de los resultados de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en modo de alta resolución se observa una banda centrada en 405 eV que corresponde a un traslapamiento entre la energía del enlace del CdS y el CdO<sub>2</sub>. También se observa que para el Zn se presenta un pico en 1022 eV, el cual corresponde al sulfuro de Zn. Los resultados anteriores presentan un acercamiento a lo predicho en el modelo empírico de Raymond y colaboradores en 2007.

Hay que notar que las bandas de los diferentes ambientes químicos son demasiado cercanas así que se recurrió a la ventana de alta resolución del azufre encontrando para ambos un valor de 162.4 eV, lo que permite asegurar que el azufre se encuentra formando sulfuros. (Véase figura 43).



**Figura 43.** Espectros de alta resolución para las muestras 20Cd10Zn-S e I-10Cd20Zn-S correspondientes a los elementos: a) Cd, b) Zn y c) S.

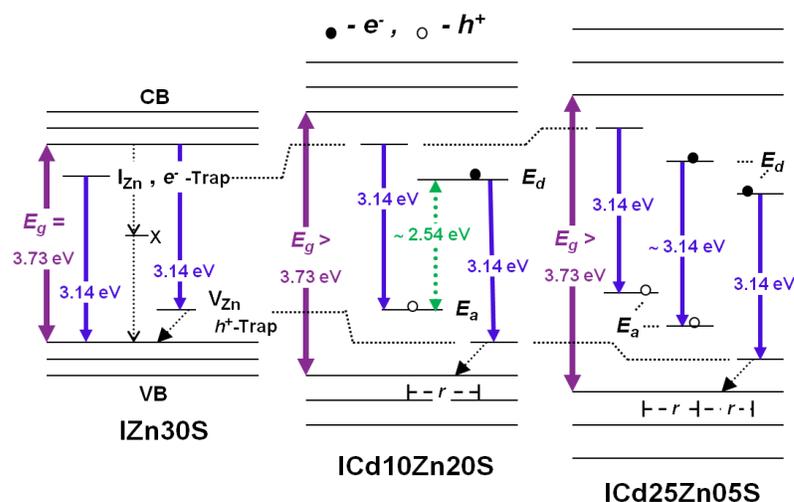
Mientras las posiciones de los picos del Zn y del S en los espectros de la figura 43 b) y 43 c) corresponden a la formación de ZnS; para el Cd no es posible asegurar sus configuraciones ya que los picos de óxido y sulfuro se traslapan según los reportes para ambos conjuntos. Una tendencia notoria es la afinidad en I-10Cd20Zn-S a formar óxidos con el Cd, mientras que en 20Cd10Zn-S hay un corrimiento al sulfuro. Por otro lado se observa que para Al y Na (figura 44) no hay diferencia entre los ambientes químicos de ambas muestras.



**Figura 44.** Espectros de alta resolución para las muestras 20Cd10Zn-S e I-10Cd20Zn-S correspondientes a los elementos: a) Al y b) Na.

Algunas conclusiones parciales son que, salvo ligeras diferencias en el estado de oxidación del Cd dependiendo del método de crecimiento, el análisis de los resultados obtenidos por la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X permiten inferir que la estructura de las nanopartículas puede ser descrita como nanocúmulos esencialmente de ZnS rodeados por átomos de Cd oxidados y/o sulfurados, así como que el tipo de interacción del enrejado zeolítico con el cúmulo pueden ser de dos tipos: de forma electrostática y/o mediante enlaces iónicos.

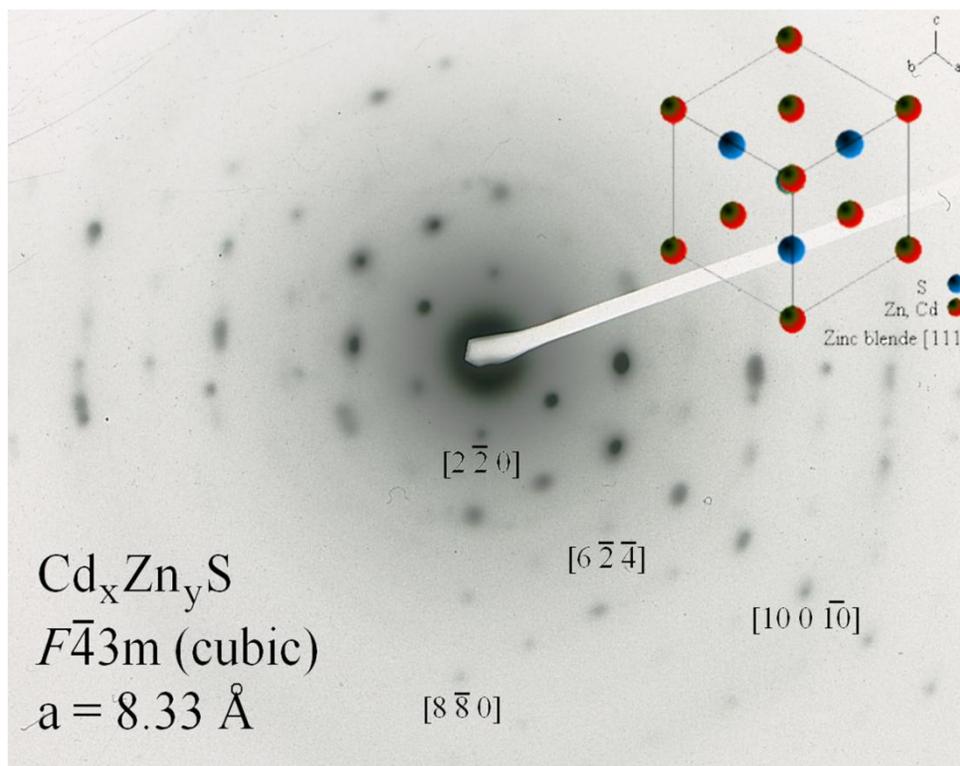
Lo anterior se corresponde con lo reportado por Raymond y colaboradores (2007) los cuales propusieron que el clúster está formado por un núcleo de sulfuro de zinc, rodeado por una mezcla de óxidos y sulfuros de cadmio, y lo explicaron mediante un diagrama de bandas (véase figura 45).



**Figura 45.** Esquema de los niveles de energías correspondientes a algunos tipos de defectos de estado. Las figuras muestran efectos de confinamiento y tamaño. Los pares de aceptores y donadores están etiquetados como  $E_d$  y  $E_a$ , la separación entre ellos como  $r$ . La figura describe los estados de la superficie de todo el nanocúmulo (Raymond et.al., 2007).

Basados en los resultados y en lo expuesto en la literatura se puede proponer que habrá algunos fenómenos deseables como efectos de tamaño y de confinamiento cuántico que resultarán en un aumento de  $E_g$  del material debido al confinamiento y un aumento en las transiciones radiativas por efecto de tamaño.

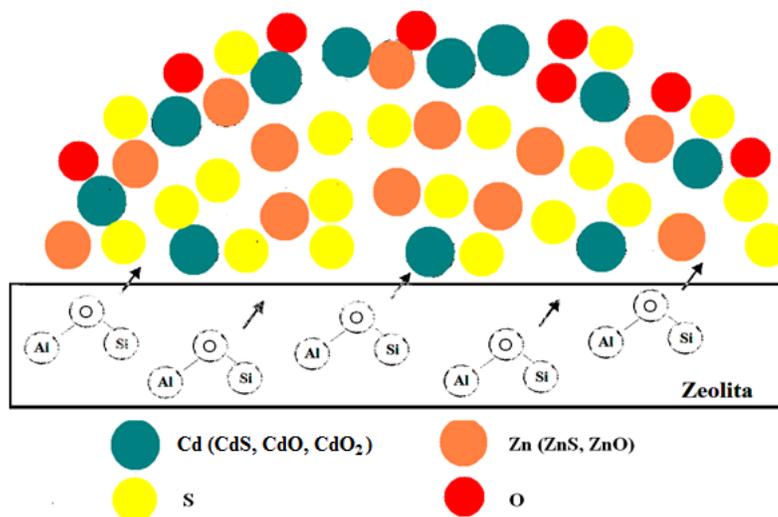
Por otro lado, se llevó a cabo un estudio por difracción de electrones para uno de los nanocúmulos semiconductores alojados en la mordenita; el resultado se puede observar en la figura 46.



**Figura 46.** Difracción de electrones de un nanocúmulo semiconductor correspondiente a la muestra 20Cd10Zn-S.

A partir de la difracción de electrones se pudo determinar la estructura de los nanocúmulos semiconductores. Como se aprecia en la figura 46, los nanocúmulos exhiben una estructura con simetría cúbica correspondiente al grupo espacial  $F\bar{4}3m$ . Uno de los aspectos importantes de esta simetría es la fácil sustitución de los átomos en la red, lo cual concuerda perfectamente con los resultados de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en cuanto a la presencia de óxidos y sulfuros de cadmio y zinc en el nanocúmulo.

Con fundamento en los resultados anteriores y lo propuesto por O. Raymond y colaboradores en 2007 se propone que el nanocúmulo semiconductor está formado esencialmente por un núcleo de ZnS rodeado por óxidos y sulfuros de cadmio (véase figura 47).



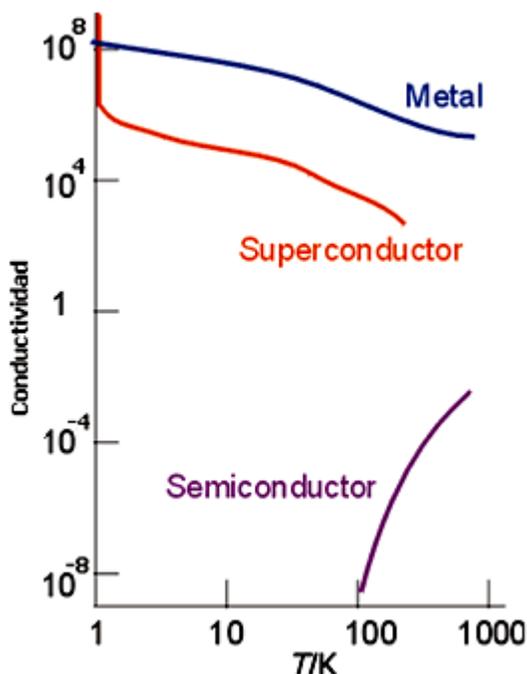
**Figura 47.** Esquema de la nanopartícula donde suponemos se forma de nanocúmulos de ZnS rodeados de átomos de Cd oxidados y/o sulfurados.

### IV. 3. Semiconductores.

Los semiconductores presentan un diagrama de bandas similar al de los sólidos aislantes pero con una separación entre las bandas de valencia y de conducción menor de 3.0 eV. La característica principal de un semiconductor es que su conductividad eléctrica aumenta con la temperatura. A la temperatura ambiente, los semiconductores presentan conductividades eléctricas intermedias entre la de los metales y aquella de los aislantes (McKelvey, 1966).

Los semiconductores se pueden clasificar en intrínsecos y extrínsecos. En un semiconductor intrínseco la separación entre la banda de valencia y la de conducción es tan pequeña que a temperatura ambiente algunos electrones de valencia pasan a ocupar niveles de energía de la banda de conducción. La ocupación de estos niveles introduce portadores de carga negativa en la banda de conducción y la aparición de huecos positivos en la de valencia, proceso conocido como generación de pares electrón–hueco, y como resultado, el sólido es conductor. Un semiconductor intrínseco a la temperatura ambiente presenta,

generalmente, una menor conductividad que un metal pues existen pocos electrones y huecos positivos que actúan como portadores. A medida que aumenta la temperatura aumenta la población de los niveles en la banda de conducción y el número de portadores se hace mucho mayor, por lo que la conductividad eléctrica también aumenta (véase fig. 48).



**Figura 48.** Comparación del comportamiento conductivo entre un semiconductor intrínseco, un superconductor y un conductor metálico en función de la temperatura (McKelvey, 1966).

Un semiconductor extrínseco es aquel en el que se introducen pequeñas cantidades de una impureza en un material dieléctrico o aislante con el objeto de aumentar la conductividad eléctrica del material a la temperatura ambiente. A este proceso se le conoce como dopado. Así, por ejemplo, el número de portadores negativos (electrones) puede aumentar si se dopa el material con átomos de un elemento que tenga más electrones de valencia que el que compone dicho material semiconductor. El nivel de dopado no debe de

ser muy alto (<1%) para que sea efectivo. Los semiconductores extrínsecos se dividen en tipo *p* y tipo *n* (McKelvey, 1966).

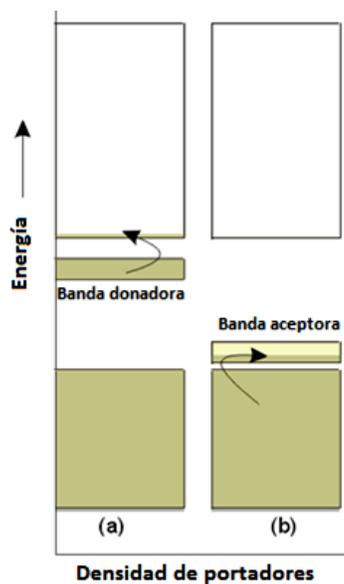
Los semiconductores tipo *n* (ver fig. 49 y 50) se obtienen llevando a cabo un proceso de dopado añadiendo un cierto tipo de átomos al aislante para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso negativas o electrones). Este tipo de agente dopante es también conocido como donador ya que cede algunos de sus electrones. El propósito del dopaje tipo *n* es el de producir abundancia de electrones portadores en el material. Para ayudar a entender cómo se produce el dopaje tipo *n* considérese el caso del silicio (Si). Los átomos del silicio tienen una valencia atómica de cuatro, por lo que se forma un enlace covalente con cada uno de los átomos de silicio adyacentes. Si un átomo con cinco electrones de valencia, tales como los del grupo VA de la tabla periódica (ej. fósforo (P), arsénico (As) o antimonio (Sb)), se incorpora a la red cristalina en el lugar de un átomo de silicio, entonces ese átomo tendrá cuatro enlaces covalentes y un electrón no enlazado. El electrón extra da como resultado la formación de electrones libres, el número de electrones en el material supera ampliamente el número de huecos; en ese caso los electrones son los portadores mayoritarios y los huecos son los portadores minoritarios (McKelvey, 1966).

Por su parte, un semiconductor tipo *p* (ver fig. 49 y 50) se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor (como el Boro) que aumentan el número de portadores de carga libres, en este caso positivos o huecos. Cuando el material dopante es añadido, éste libera los electrones más débilmente vinculados de los átomos del semiconductor (McKelvey, 1966).

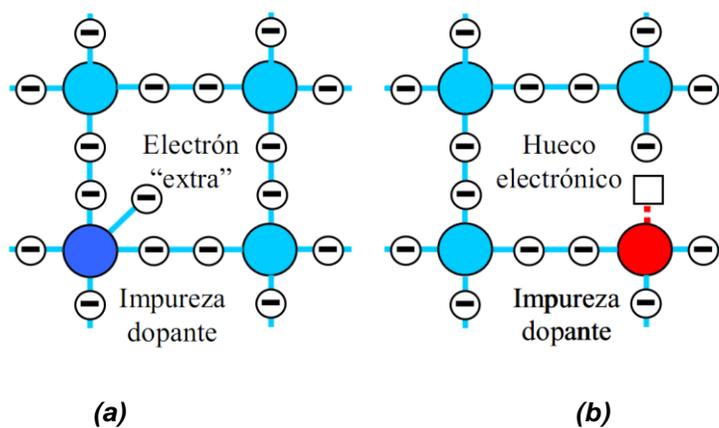
En la mayoría de los sólidos semiconductores inorgánicos la luminiscencia está asociada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores, como es el caso de los metales de transición.

Cuando se lleva a cabo la unión física de dos semiconductores, uno tipo *p* y otro tipo *n*, los electrones de los átomos dopantes son atraídos al potencial positivo mientras que los huecos fluyen en sentido contrario dirigiéndose al potencial negativo formándose la juntura *pn*. Un efecto de esta unión es que al encontrarse los electrones del material *n* con

los huecos del material  $p$  estos se recombinan y pueden producir transiciones radiativas o no radiativas (McKelvey, 1966).



**Figura 49.** Gráfico de bandas para (a) un semiconductor de tipo  $n$  y (b) un semiconductor de tipo  $p$ .



**Figura 50.** Esquema de un semiconductor tipo  $n$  (a), donde un átomo dopante se une a la estructura y dona un electrón; semiconductor tipo  $p$  (b), donde la impureza aporta estados por encima de la valencia que producen huecos electrónicos.

La reacción que produce un par electrón-hueco, se puede expresar mediante la ecuación :

$$E \rightarrow n + p, \quad (18)$$

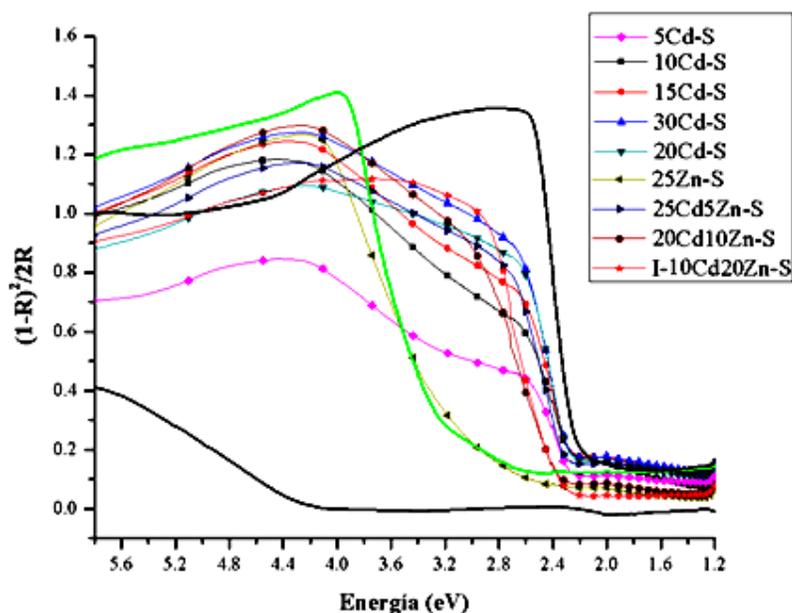
Donde  $E$  es la energía entregada,  $n$  el electrón que pasa a la banda de conducción, y  $p$  el hueco generado en la banda de valencia. Ya que todos los materiales son más estables cuando reducen su energía, los pares electrón-hueco se recombinarán tarde o temprano expresado en la ecuación:

$$n + p \rightarrow E, \quad (19)$$

Donde el excitón es convertido en un cuanto de luz  $E = h\nu$  (McKelvey, J.P. 1966).

#### **IV.4. Respuesta óptica espectral de los nanocompuestos.**

En la figura 51 se muestran para su comparación los espectros de muestras de polvos puros (bulto) de ZnS y CdS, el de una mordenita sódica y la de todos los nanosistemas desarrollados para este trabajo. Es evidente al hacer la comparación que todos los espectros que corresponden a a los nanocompuestos desarrollados tienen un comportamiento intermedio entre los dos sulfuros en bulto.



**Figura 51.** Resultados de absorbancia por reflectancia difusa en el espectro UV-Vis para los nanocompuestos sintetizados.

De la figura 51 cabe mencionar que en el intervalo de longitudes de ondas del espectro visible ( $\lambda\nu$ ) para la mordenita sódica se cumple que:

$$hc / \lambda\nu < E_g \text{ Mor} \quad (20)$$

donde  $E_g$  (Mor) es el ancho de la brecha de la matriz Mor y por lo tanto indica que las mordenitas catiónicas son transparentes al citado espectro.

Del mismo modo, en la figura 51, se pueden observar los siguientes comportamientos:

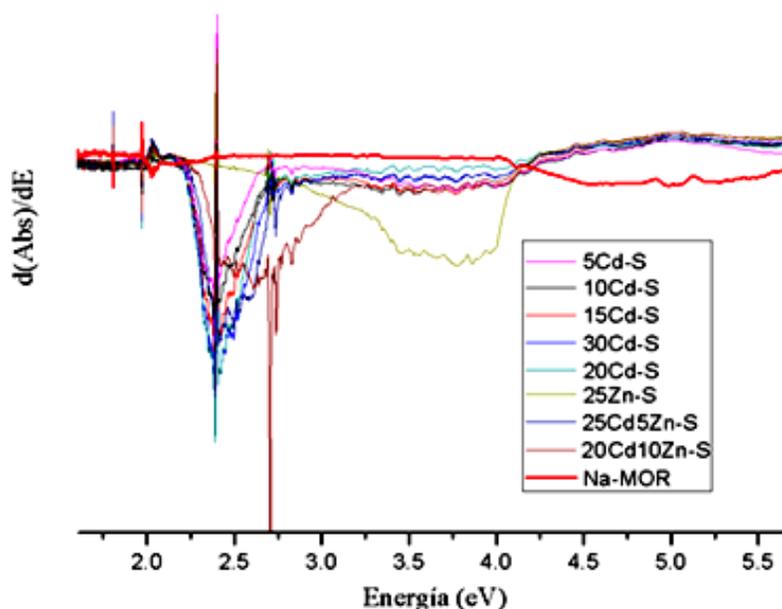
$$hc / \lambda\nu \geq E_g \text{ Mor} - \text{CdS} \quad (21)$$

$$hc / \lambda\nu \geq E_g \text{ Mor} - \text{ZnS} \quad (22)$$

$$hc / \lambda\nu \geq E_g \text{ Mor} - \text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{S} \quad (23)$$

Las expresiones anteriores prueban que cuando en las matrices se formaron nanocúmulos semiconductores, las radiaciones con longitudes de ondas correspondientes al intervalo visible, fueron fuertemente absorbidas.

En la figura 52 se muestra la derivada del espectro de la absorbancia de las muestras respecto a la energía (eV).



**Figura 52.** Primera derivada de los espectros de UV-Vis, los puntos de inflexión se llevaron a incidir en la energía para calcular el  $E_g$ .

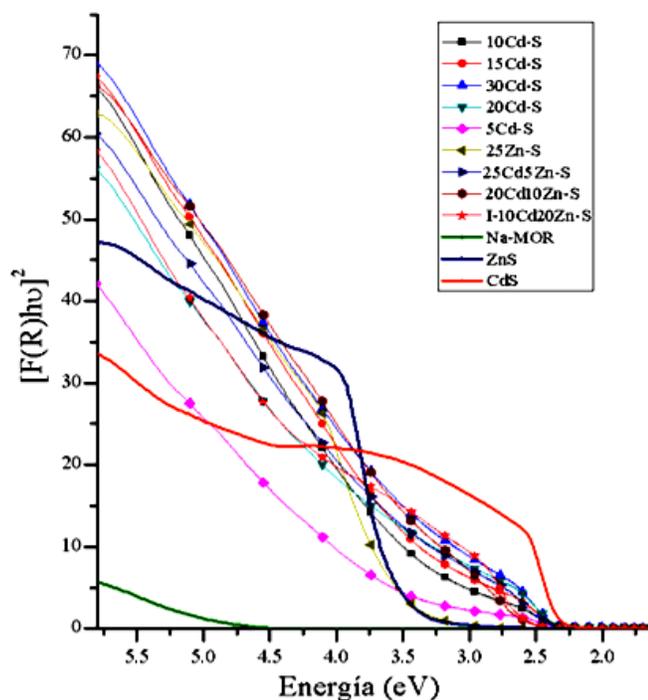
Como se puede ver el mínimo relativo de la derivada de la absorbancia correspondiente a la mordenita sódica está desplazado respecto a los de las muestras que contienen semiconductores. También se puede ver, que en la medida en que aumentó la concentración de nanopartículas en el material el corrimiento del mínimo de la función hacia los valores mayores de longitudes de ondas fue mayor; este hecho está en correspondencia con el efecto cuántico de tamaño (Borrelli et al., 1987).

El centro del pico indica el valor de la energía para la cual la absorción en cada matriz fue máxima, la misma se logró cuando la transición electrónica fue desde la banda de valencia hasta la de conducción. La energía que requiere tal transición necesitó una energía calculada mediante:

$$E = hc / \lambda_m \quad (24)$$

donde  $\lambda_m$  es la longitud de onda mínima del fotón absorbido. La expresión determina, al mismo tiempo, la energía correspondiente al ancho de la banda prohibida ( $E_g$ ).

En la tabla X se muestran las energías del gap óptico obtenido para cada sistema obtenido por el método de la primera derivada. Por otro lado se procedió a obtener las energías del gap óptico ( $E_g$ ) mediante la función Kubelka-Munk; el uso de esta función fue destacado en 2007 por A. Escobedo y colaboradores al utilizar la espectroscopia de reflectancia difusa.



**Figura 53.** Espectros de absorción en la representación de la función Kubelka-Munk.

En la figura 53 se muestran las gráficas para las muestras sulfuradas de  $[F(R_{\infty})h\nu]^2$  en función de la energía mediante las cuales se calculó el  $E_g$  reportado en la tabla X.

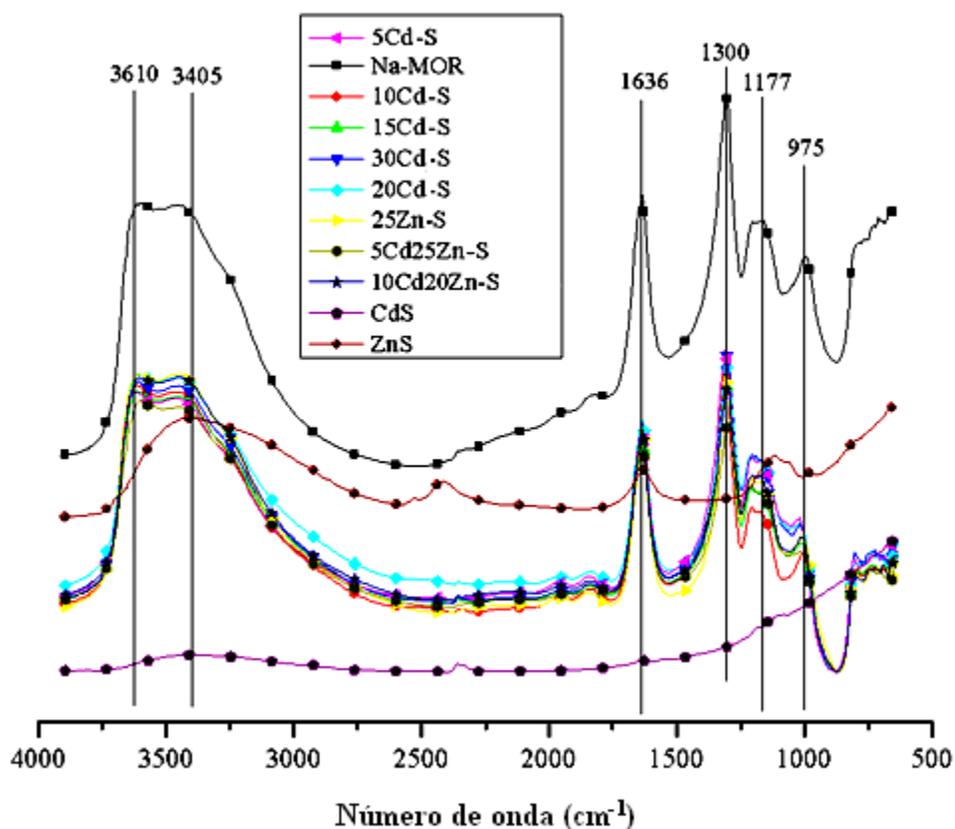
La diferencia entre el  $E_g$  de las muestras sulfuradas y el  $E_g$  del CdS y ZnS en bulto se ha atribuido a la nanoestructuración que presenta el sistema, esta nanoestructuración es también responsable de que no se observen con facilidad las fases del semiconductor por DRX.

**Tabla X.** Valores del  $E_g$  en eV obtenidos a partir de la derivada de los puntos de inflexión y la función Kubelka-Munk.

<b>Muestra</b>	<b>Derivada</b>	<b>Kubelka-Munk</b>
<b>CdS</b>	2.38	2.32
<b>ZnS</b>	3.77	3.52
<b>5Cd-S</b>	3.05	3.12
<b>10Cd-S</b>	2.69	2.73
<b>15Cd-S</b>	2.48	2.61
<b>20Cd-S</b>	2.46	2.48
<b>30Cd-S</b>	2.39	2.42
<b>25Zn-S</b>	3.74	3.33
<b>25Cd5Zn-S</b>	2.39	2.95
<b>20Cd10Zn-S</b>	2.75	2.57

La literatura especializada ha reportado que en los compuestos semiconductores el confinamiento cuántico se produce cuando el radio de Bohr del excitón es mayor que el de las dimensiones de los nanocúmulos. El radio del excitón de Bohr en el sulfuro de cadmio es 30 Å (Kayanuma, 1988), por lo tanto, los efectos de confinamiento cuánticos se atribuyen en los sistemas estudiados a nanocúmulos semiconductores de dimensiones menores a los 3 nm.

Una vez realizado el análisis de espectroscopia UV-Vis se procedió a analizar las muestras por espectroscopias de infrarrojo (ver resultados en figura 54).



**Figura 54.** Espectros de infrarrojo para las muestras con nanocúmulos semiconductores.

En general se puede decir que los espectros son esencialmente iguales que el de NaMor, lo cual deja de manifiesto que la estructura general de la mordenita no ha sido modificada ni por el proceso de síntesis con los cationes de Cd y Zn ni el tratamiento con  $\text{H}_2\text{S}$  para la formación de los nanocúmulos semiconductores.

**Tabla XI.** Comparación de los resultados obtenidos en espectroscopias de infrarrojo reportados por cinco autores de los valores de número de onda para diferentes vibraciones (todos en  $\text{cm}^{-1}$ ).

	Raymond (2007)	Weitkamp (1994)	Karge (2010)	Ostroumov (2003)	Can (2003)
<b>Tetraedros internos</b>					
<b>T-O Doblamiento</b>	455	420-500	420-500	437	450
<b>T-O-T Est. Simétrico</b>	720	650-790	720-650	627-789	720
<b>T-O-T Est. Asimétrico</b>	975-1222	950-1250	1250-920	880-1046	1045
<b>Tetraedros externos</b>					
<b>Poro abierto</b>	408	420-300	300-420		420-300
<b>Anillo de cinco miembros</b>	553				580
<b>T-O-T Est. Simétrico</b>	795	750-820	820-750		800
<b>T-O-T Est. Asimétrico</b>	1056 y 1177	1050-1150	1050-1150		1223
<b>TO4</b>	1222			1224	
<b>Extra-enrejado</b>					
<b>Agua libre</b>	300-4000				
<b>H-O-H Doblamiento</b>	1620			1646	
<b>Estiramiento de OH y/o H ligado</b>	3405			3614-3460	3610

Las vibraciones características del enrejado de NaMOR, interno y externo, se identifican con valores representativos (ver figura 54) y se comparan con cinco autores diferentes (tabla XI).

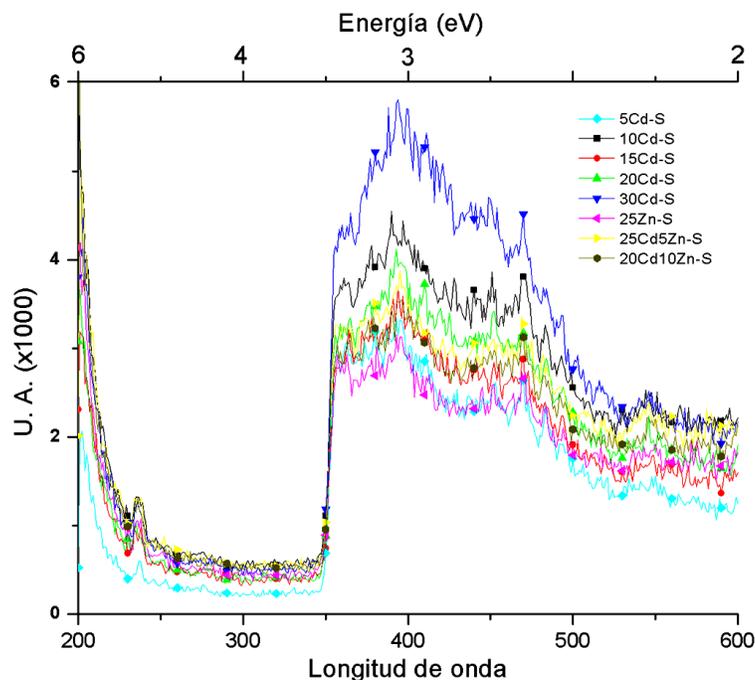
El pico en  $1636 \text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a vibraciones de doblez fuera del plano de los enlaces H-O-H. El cambio máximo de la posición y su ensanchamiento son a consecuencia de la interacción de las moléculas fijadas por adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  con los nanocúmulos dentro de la matriz. Un efecto interesante es la banda ensanchada alrededor de  $3405 \text{ cm}^{-1}$ , el cual puede ser asociado a la presencia de grupos de hidróxilos como enlace de grupos del OH y/o la más importante para las vibraciones de estiramiento de  $\text{H}^+$  que aparece después de los procesos de sulfurización para compensar la carga negativa del enrejado. Estas características son evidencia de la existencia de los nanocúmulos.

La presencia del pico de  $1300\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a sitios ácidos de Lewis corroborando así el carácter protónico observado en la espectroscopia de plasma inducido de los materiales en estudio. Esta característica se presume es responsable del carácter catalítico. Estos efectos son importantes para los procesos de fotocátalisis que se estudiarán próximamente.

La banda en  $3405\text{ cm}^{-1}$  y  $3610\text{ cm}^{-1}$  está estrechamente vinculada con la presencia del hombro en  $975\text{ cm}^{-1}$  y de la aparición del hombro centrado en  $1177\text{ cm}^{-1}$ ; estos se atribuyen a que los iones metálicos formados en los nanocúmulos para esta muestra se han oxidado (metal-oxígeno).

En general se debe resaltar que los sistemas desarrollados en este trabajo presentan una estructura bastante estable, pero sobre todo se pueden intuir propiedades fuertemente catalíticas, que aunado a los resultados de la espectroscopia UV-Vis llevan a pensar en que serán fuertes candidatos a ser materiales fotocatalíticos.

Por otro lado, y una vez sabiendo la fuerte tendencia de las propiedades fotocatalíticas, se procedió a realizar el análisis de fotoluminiscencia. Los espectros obtenidos de los experimentos (figuras 55 a 58) arrojan una serie de resultados interesantes. Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente y se les restó la línea base de la zeolita. Para los experimentos de emisión se utilizó una longitud de onda de excitación de  $250\text{ nm}$  ( $4.97\text{ eV}$ ).



**Figura 55.** Espectros de emisión para todas las muestras sulfuradas, longitud de onda de excitación 250 nm (4.97 eV).

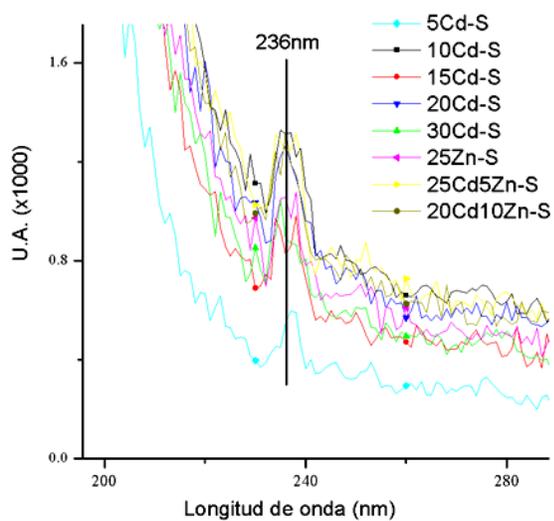
En la figura 55 se observan bandas de emisión en 236 nm (5.25 eV), 278 nm (4.45 eV), 396 nm (3.13 eV), 450 nm (2.75 eV) y 470 nm (2.63 eV). Para poder realizar comparaciones trataremos la muestra que sólo contiene Zn como un caso especial. Como se ilustra en la figura 55, el pico de energía de 3.13 eV para la muestra 25Zn-S es menor que la brecha obtenida en espectroscopia de UV-Vis (3.73 eV). Este efecto se atribuye a que el crecimiento de los nanocúmulos semiconductores se ha dado en mayor medida en la superficie de la zeolita.

La banda de emisión de 395 nm se atribuye principalmente a diferentes estados de defectos, es decir, a las transiciones en las que participan vacancias e intersticios. Las vacancias de azufre ( $V_S$ ) y zinc ( $V_{Zn}$ ) pueden participar en calidad de aceptores o huecos en la banda prohibida; mientras que el zinc intersticial ( $I_{Zn}$ ) y el azufre intersticial ( $I_S$ )

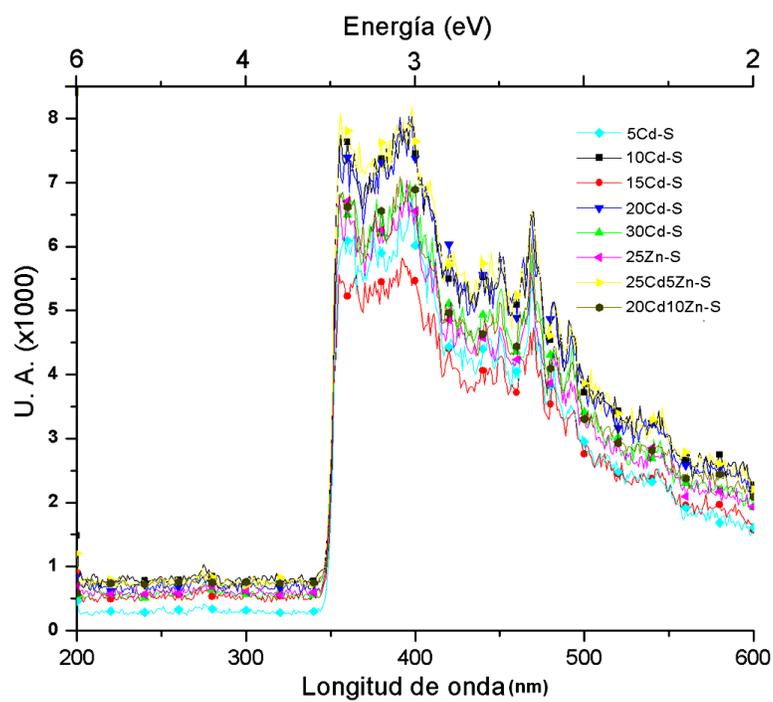
aportarán los estados donadores. La presencia de estados de defectos es atribuido a un exceso de iones Zn debido a una sulfurización incompleta.

En general, la asimetría observada de la banda de 395 nm hacia bajas energías (Figura 55) puede ser debida a defectos de estado poco profundos y trampas asociadas a la inhomogeneidad del nanocúmulo. Por otro lado, se llevó a cabo el experimento de fotoluminiscencia en modo de excitación donde se tomó la ventana de 250 nm y se barrió desde 200 hasta 600 nm. Estos experimentos mostraron la contribución de 278 nm (4.45 eV) obtenida en el experimento de excitación (ver figura 57) y la de 236 nm (5.25 eV) obtenida por emisión (Figura 56) que pueden ser atribuidas a transiciones 1S-1P y 1S-1D, y son debidas principalmente a efectos de confinamiento de los cúmulos dentro del enrejado de la zeolita.

En general, para todas las muestras la brecha es ligeramente superior a lo reportado en los resultados de absorbancia de UV-Vis (tabla X, epígrafe IV.4). No hay corrimientos considerables (<10 nm) entre las diferentes muestras, lo que deja ver que la posición de las bandas es independiente de la composición del nanocúmulo. Pero las intensidades se ven decrecidas, en general, con el aumento de la concentración de zinc. Lo anterior puede ser explicado si se asume una estructura de ZnS rodeado de iones de cadmio oxidados y/o sulfurados.



**Figura 56.** Denotación de la componente de 236 nm (5.25 eV) obtenida por emisión, extraído de la figura 55.



**Figura 57.** Espectros de excitación para todas las muestras, ventana de 250 nm (4.97 eV).

Algunos efectos relevantes encontrados en los espectros de excitación (ver figura 57) son el hecho de tener una banda fuerte en 360 nm (3.54 eV) la cual se encuentra para todas las muestras y se relaciona directamente con el gap óptico de las zeolitas afectadas por los nanocúmulos semiconductores, así como una serie de transiciones centradas en 395 nm (3.13 eV), 450nm (2.75 eV), 470 nm (2.63 eV) y una pequeña contribución en 275 nm.

En general se puede decir que las muestras presentan una serie de efectos ópticos no lineales tales como, aumento de intensidad según la concentración de Zn y nulo corrimiento hacia menores energías (independencia de composición de cúmulo) los cuales, en suma con la espectroscopia UV-Vis e infrarroja, hacen pensar que los materiales obtenidos son fuertes candidatos para aplicaciones tales como la fotocatalisis.

## Capítulo V

---

### Conclusiones

---

- Se sintetizaron nanocompuestos a partir de la síntesis controlada de las zeolitas catiónicas, así como el crecimiento igualmente controlado de nanopartículas semiconductoras en las superficies volumétricas internas y externas de las mordenitas sintéticas. Esto, aunado a las repuestas ópticas obtenidas, permitirá insertar nuevos materiales fotocatalíticos que podrán ser aplicados en el tratamiento de aguas, producción de hidrógeno, entre otras.
- Se desarrolló un método de síntesis de mordenitas a partir de la modificación del Sol-Gel.
- El método utilizado permite sintetizar zeolitas de tipo mordenita con diferentes cationes como compensadores de carga, esto constituye un aporte importante a la síntesis de estos compuestos y es un producto en proceso de ser patentado.
- La síntesis de nanocúmulos semiconductores a partir de las mordenitas sintetizadas y mediante tratamientos termoquímicos en presencia de un flujo de  $H_2S$  permitió obtener una distribución homogénea y dispersa de los mismos.
- Las mordenitas sintetizadas presentan uniformidad en la relación de Si/Al; este parámetro es importante para poder predecir algunos comportamientos fisicoquímicos.
- Se observó que en los sistemas, los nanocúmulos semiconductores están fuertemente adheridos a las superficies de las zeolitas.

- El área superficial de nuestras zeolitas es consistente con el reportado para este tipo de materiales, y aunque una vez crecida la nanopartícula semiconductor este parámetro se reduce, al hacer una comparación con los reportados para este tipo de sistemas (mordenita-semiconductor) los valores obtenidos en este trabajo son 10 veces mayores.
- Las respuestas ópticas espectrales fueron obtenidas a temperatura ambiente y permitieron observar los efectos de la radiación en los sistemas desarrollados. Este resultado permitió establecer un modelo electrónico de bandas.
- Los procedimientos ópticos revelaron efectos de tamaño y confinamiento cuántico en los sistemas, estos efectos son importantes para diferentes aplicaciones tecnológicas.

## Literatura citada

---

Al-Ekabi A. and N. Serpone. 1988. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. *J. Phys. Chem.*, 92, 5726-5731p.

Baerlocher, C. and L. McCusker. 2010. Database of zeolite structures. <http://www.iza-structure.org/databases>.

Blanco J. y S. Malato. 1996. Tecnología de fotocatalisis solar. Instituto de Estudios Almerienses (ed.). Primera edición. Almería, Argentina. 210p.

Blanco, J., S. Malato, y P. Fernández. 2000. Dynamic models for hydrogen peroxide control in solar photo-fenton systems. *Solar Energy*. 67(4-6): 317-330p.

Borrelli, N., D. Hall, H. Holland and D. Smith. 1987. Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass. *J. Appl. Phys.* 61: 5399.

Breck, D. 1974. Zeolite Molecular Sieves, Wiley (ed.), New York, USA. 149p.

Cabrales-Gómez, R. 2004. Luminiscencia en Polímeros Semiconductores. *Ingenierías*. 3: 12-16p.

Can Li. and Z. Wu. 2003. Handbook of Zeolite Science and Technology. CRC Press (ed.). New York, USA. 928p.

Candal, R., S. Bilmes y M. Blesa. 2001. Semiconductores con actividad fotocatalítica: eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Capítulo 4, M.A. Blesa (ed.), Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Digital Grafic, La Plata, Argentina. ISBN 987-43-3809-1. 79-101p.

Carey, J.H., J. Lawrence. and H.M. Tosine. 1976. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 16(6): 697-701p.

Escobedo, A., E. Sánchez and U. Pal. 2007. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de física*, 53, 18-22p.

Gurin, V. 1998. AB-INITIO Calculations of Small Cd<sub>x</sub>S<sub>y</sub> and Zn<sub>x</sub>S<sub>y</sub> (x,y ≤ 6) Clusters, *Solid State Communications*. 108. 389-392p.

- Hussain, A. and N. Serpone. 1988. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over  $\text{TiO}_2$  supported on Ag/glass matrix. *J. Phys. Chem.*, 92: 5726-5731p.
- Iacomi, F. 2003. Formation of semiconductor clusters in zeolites, *Surface science*, 532-535: 816-821p.
- Jaramillo-Páez, C. y G. Taborda. 2006. La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. *Revista Universidad de Caldas.* (26): 71 – 88p.
- Karge, H. 2010. *Verified Syntheses of zeolitic materials: characterization by IR spectroscopy.* Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (ed.). Berlin, Germany.
- Kaufmann, E. 2003. *Characterization of Materials.* J. Wiley & Sons (ed.), New jersey, USA. 1392p.
- Kayanuma, Y., 1988, Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Phys. Rev. B.* 38: 9797–9805p.
- Malherbe, R.R.. 1989. *Físico-Química de zeolitas,* EMPES (ed.), Habana, Cuba. 166p.
- McKelvey, J. P. 1966. *Solid State and Semiconductor Physics.* Harper & Row (ed.), New york, USA. 512p.
- Nölte, J. 2003. *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co (ed.). Weinheim, Germany. 268p.
- Ollis, D.F.. 1991. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy.* Kluwer Academic Publishers (ed.). Dordrecht, Netherlands. 622p.
- Ostroumov, M. y P. Corona-Chávez. 2003. Mineralogical study of mordenite from the Sierra Madre del Sur, southwestern Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.*2 (20): 133-138p.
- Perkowitz, S. 1993. *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy.* Academic Press (ed.). San diego, USA. 220p.
- Raymond, O., H. Villavicencio, V. Petranovskii and J. Siqueiros. 2003. Growth and characterization of ZnS and ZnCdS nanoclusters in mordenite zeolite host. *Materials Science and Engineering A*, 360: 202-206p.
- Raymond, O., H. Villavicencio, E. Flores, V. Petranovsky and J. M. Siqueiros. 2007. Spectral-Optic Response of ZnS and Mixed  $\text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{S}$  Nanoclusters on Synthetic Mordenites, *J. Phys. Chem. C*, 111, 10260-10266p.

Science Direct. 2009. Articles Found for: Photocatalysis.

[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleListURL&\\_method=list&\\_ArticleListID=970439000&\\_sort=r&view=c&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=fdf262055faa118c0d8484c770b58909](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=970439000&_sort=r&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=fdf262055faa118c0d8484c770b58909). Consultado en junio de 2010.

Villavicencio, H. 2004. Obtención y caracterización de sulfuros semiconductores en nanoreactores zeolíticos. Resumen de tesis doctoral. Universidad de la Habana ISP Enrique José Varona. Ciudad de la habana, Cuba.

Weitkamp J., H. Karge, H. Pfeifer and W. Hölderich. 1994. Studies in surface science and catalysis: zeolites and related microporous materials. Elsevier science (ed.). New York, USA. 880p.

Wichterlova B., J. Dedecek and Z. Sobalík. 2001. Catalysis by unique metal ion structures in solid matrices, NATO science series II. Kluwer Academic Publishers (ed.). Dordrecht, Netherland. 324p.

## Apéndice A. Tarjeta cristalográfica de la mordenita.

Se presenta la tarjeta de ISCD con número 68445, esta tarjeta fue utilizada para comparar la cristalinidad de nuestras muestras ya que pertenece a una muestra sintética y con parámetros de red muy similares a los obtenidos en este trabajo.

00-029-1257

Oct 25, 2010

**Status** Primary **QM:** Star (S) **Pressure/Temperature:** Ambient  
**Chemical Formula:** (Na<sub>2</sub>, Ca, K<sub>2</sub>) Al<sub>2</sub> Si<sub>10</sub> O<sub>24</sub> · 7 H<sub>2</sub> O **Empirical Formula:** Al<sub>2</sub> H<sub>14</sub> Na<sub>2</sub> O<sub>31</sub> Si<sub>10</sub>  
**Weight %:** Al6.06 H1.58 Na5.16 O55.67 Si31.53 **Atomic %:** Al3.39 H23.73 Na3.39 O52.54 Si16.95  
**Compound Name:** Potassium Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydrate **Mineral Name:** Mordenite  
**Common Name:** Mordenite

**Radiation:** CuKα1 **λ:** 1.5405Å **Intensity:** Diffractometer  
**Reference:** Passaglia, E. Contrib. Mineral. Petrol. 50, 65 (1975).

**SYS:** Orthorhombic **SPGR:** Cmc21 (36)  
**Author's Cell [ AuthCell a: 18.114Å AuthCell b: 20.514Å AuthCell c: 7.527Å AuthCell Vol: 2796.96Å<sup>3</sup>**  
**AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 699.24 ] Dmeas: 2.1g/cm<sup>3</sup> SS/FOM: F(30) = 31.4(0.020, 47)**  
**Reference:** Ibid.

**Space Group:** Cmc21 (36) **Molecular Weight:** 890.89  
**Crystal Data [ XtlCell a: 18.114Å XtlCell b: 20.514Å XtlCell c: 7.527Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00°**  
**XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 2796.96Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ]**  
**Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 0.8830 c/b: 0.3669 ]**  
**Reduced Cell [ RedCell a: 7.527Å RedCell b: 13.683Å RedCell c: 13.683Å RedCell α: 97.11°**  
**RedCell β: 90.00° RedCell γ: 90.00° RedCell Vol: 1398.48Å<sup>3</sup> ]**

**εα:** =1.4745(3) **πωβ:** =1.477 **εγ:** =1.4775 **Sign:** =+/- **2V:** =60(15)°  
**Reference:** Winchell. Elements of Optical Mineralogy. 339 (1951)

**Crystal (Symmetry Allowed):** Non-centrosymmetric, Optical Activity, Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

**Pearson:** oC236.00 **Pearson w/o H:** oC180 **Mineral Classification:** Zeolite (Family), mordenite (Supergroup)  
**Zeolite Classification:** MOR (Mordenite)  
**Subfile(s):** Forensic, Inorganic, Mineral Related (Mineral), Primary Pattern, Zeolite **Last Modification Date:** 01/24/2009  
**Cross-Ref PDF #'s:** 01-070-0232 (Deleted), 01-070-1882 (Primary), 01-071-1033 (Primary), 01-076-2086 (Primary), 01-076-2088 (Primary), 01-078-1765 (Primary), 01-078-1766 (Primary), 01-080-0642 (Primary), 01-080-0643 (Primary), 01-080-0644 (Primary), 01-080-0645 (Primary)

## Apéndice B. Productos desarrollados.

---

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se han publicado en 2 contribuciones en 2 congresos internacionales y 1 contribución en 1 congreso nacional, además de ser presentados en 4 seminarios.

Así mismo se ha escrito y sometido a proceso de patentamiento el método de síntesis de los sistemas desarrollados en este trabajo.

El artículo derivado de esta tesis se encuentra en proceso de escritura.

### Congresos internacionales

Jaime-Acuña O. E., O. Raymond, H. Villavicencio, J. A. Díaz-Hernández, V. Petranovskii, 2010, “XPS study of nanoparticles of  $Zn_xCd_yS$  grown on mordenite by direct synthesis and ion exchange”, book of abstracts of the XV international symposium on small particles and inorganic clusters – ISSPIC XV, September 19-24, México.

Villavicencio García, H., O. Jaime-Acuña, V. Petranovskii, O. Raymond, 2010, “Efectos de las fuentes de silicio en la síntesis de zeolitas tipo mordenita”, Third international and interdisciplinary nanoscience and nanotechnology meeting - NanoMex'10, November 18-19, México.

### Congreso nacional

Jaime-Acuña O. E., O. Raymond, H. Villavicencio, J. A. Díaz-Hernández, V. Petranovskii, 2010, “Estudio por XPS de la conformación de nanopartículas de  $Zn_xCd_yS$  sobre zeolita tipo mordenita por síntesis directa y por intercambio iónico”, libro de resúmenes del XV Simposio en Ciencia de Materiales, 15- 19 de Febrero, Ensenada, B.C., México

### **Patente en trámite**

Título: Síntesis de nanocompuestos formados por nanopartículas metálicas y/o semiconductoras embebidas en zeolitas sintéticas tipo mordenita.

Autores: O. Raymond Herrera, H. Villavicencio García, E. Flores Aquino, V. Petranovskii Afanasievna, O. Jaime Acuña, J. M. Siqueiros Beltrones.

### **Artículo en proceso de escritura**

“XPS study of nanoparticles of  $Zn_xCd_yS$  grown on mordenite by direct synthesis and ion exchange”. Jaime-Acuña O. E., O. Raymond, H. Villavicencio, J. A. Díaz-Hernández, V. Petranovskii.