



UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL NORTE
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

**SÍNTESIS SOLVOTERMAL Y CARACTERIZACIÓN DE
COMPUESTOS CON ESTEQUIOMETRIA D-C_UFeS₂
(D=SOLVENTE DADOR)**

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias con mención en Química

SABINA ANDREA MONTOYA MÁRQUEZ

Profesor Guía: Dr. Víctor Hugo Sánchez Molina

Antofagasta, Chile 2011

DEDICATORIA

*A Javiera,
razón de mi existir...*

AGRADECIMIENTOS

La realización de esta tesis de magíster es, como otros logros anteriores, una satisfactoria muestra de que uno sigue creciendo, evolucionando y aprendiendo, y ojala esto nunca cese, porque la vida es un continuo crecimiento, y solo Dios sabe cuanto me gusta crecer.

Mi primer agradecimiento es para aquellos y aquellas personas que en algo han contribuido a la realización de esta tesis, muchas gracias a todos por el apoyo prestado.

Agradezco enormemente a mi familia, que han hecho suyos mis éxitos, quienes solo han contribuido acrecentando y animando mis inquietudes de ser cada día mejor, y haciendo más fácil el difícil camino del estudiante, en especial a mi madre, quien con su dulzura, incondicionalidad, apoyo y comprensión, me ha enseñado a lo largo de mi vida que nací para ser triunfadora ante cualquier obstáculo que la vida me presente. ¡Gracias mamá!

Durante mis años de trabajo en esta tesis, tuve la posibilidad de realizar una estancia en el laboratorio del Instituto de Ciencias de Materiales de Barcelona (ICMAB), España, de la cual guardo los más hermosos recuerdos. Agradezco a la doctora Nieves Casañ Pastor por su acogida y buena disposición. Aunque todo la experiencia ganada no está plasmada en esta tesis, fui mucho lo que aprendí, sin duda me convertí en una mujer más grande. Agradezco también a mi gran amiga Lorena Escudero, por acompañarme y guiarme en mis días de estancia en Barcelona, los cuales muchos de ellos fueron difíciles, al igual que Emilio Sotomayor, hoy un gran amigo, por acogirme en su casa y por la preocupación demostrada durante mi estadía.

Debo agradecer a mis guías en este camino. En primer lugar agradezco a mi profesor guía y amigo, Dr. Víctor Sánchez Molina, por tener la confianza suficiente en que sería capaz de realizar este trabajo, por la tolerancia en los momentos difíciles y la serenidad en cada desaliento, y por saber darme la libertad que cada investigador necesita.

A los profesores del área de química inorgánica, al Dr. Jaime Llanos, Dr. Carlos Mujica y al Msc. Francisco Hevia, por el apoyo entregado en cada una de las dudas que se presentan, la amistad y por los buenos momentos vividos. Y como olvidar a todos los integrantes de la “comunidad del laboratorio”, Aldo, Sergio, Rodrigo, Lindley y a cada uno con los cuales pasé momentos muy gratos en cada una de nuestras celebraciones, en donde nunca existió una excusa para no festejar, sin duda, sin un buen ambiente de trabajo, todo hubiese sido más difícil.

Y ¿cómo no?, a todos los que de una u otra manera estuvieron involucrados en este trabajo, que sin su colaboración, no hubiera podido disfrutar este camino realizando lo que siempre soñé, investigar.

Gracias Dios, por hacerme la persona que hoy soy, por otorgarme la sabiduría, la perseverancia y las ganas por enfrentar cada uno de los desafíos que has puesto en mi camino, y no tengo duda alguna, que seguirás haciéndolo.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Calcopirita. Un Problema en la Minería	15
1.2 Propiedades de la Calcopirita.	15
1.2.1 Propiedades físicas generales	16
1.2.1 Propiedades químicas generales	16
1.2.3 Estructura cristalina	17
1.2.4 Propiedades Eléctricas	18
1.2.5 Magnetismo	19
1.3 Sulfuros Ternarios y Cuaternarios	20
1.4 Intercalación	29
1.4.1 Compuestos de Intercalación	30
1.4.2 Intercalación de Sulfuros en base a litio	31
1.4.3 Intercalación de moléculas orgánicas	31
1.5. Nanopartículas	32
1.6 Métodos de Preparación	34
2. Investigación Propuesta	37
2.1 Objetivo General	39
2.2 Objetivos Específicos	39
2.3 Hipótesis de trabajo	40

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1. Técnicas sintéticas y síntesis de las muestras	42
2.1.1 Síntesis solvotermal	42
2.1.2 Síntesis de las muestras	43
2.1.2.1 Síntesis a partir de sales	43
2.1.2.2 Síntesis a partir de los elementos	43
2.1.3 Solventes utilizados	44
2.2. Técnicas de análisis y caracterización	45
2.2.1 Difracción de rayos X	45
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	45
2.2.3 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (XEDS)	45
2.2.4 Análisis Termogravimétrico (TG)	46
2.3. Propuesta Metodológica experimental	47

III. RESULTADOS

3.1 Síntesis y Caracterización de las muestras	49
3.1.1 Difracción de rayos X.	49
3.1.1.1 Difractogramas de compuestos sintetizados a partir de sales	49
3.1.1.2 Difractogramas de compuestos sintetizados a partir de los elementos.	
3.1.2 Microscopia electrónica de barrido.	59
3.1.3 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (XEDS)	63
3.1.4 Análisis Termogravimetrico (TG)	68

IV. DISCUSIONES	71
------------------------	-----------

V. CONCLUSIONES	87
------------------------	-----------

VI. BIBLIOGRAFÍA	91
-------------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

		Páginas
FIGURA 1	Celda Unitaria calcopirita (CuFeS ₂)	18
FIGURA 2	Esquema de bandas CuFeS ₂	19
FIGURA 3	Ordenamiento magnético de CuFeS ₂	20
FIGURA 4	Estructura CaAl ₂ Si ₂	24
FIGURA 5	Sitio octaédrico ocupado por el litio entre capas covalentes.	24
FIGURA 6	Estructura ThCr ₂ Si ₂	25
FIGURA 7	Sitio cúbico ocupado por el potasio entre capas covalentes.	25
FIGURA 8	Difractograma calculado de LiCuFeS ₂ .	26
FIGURA 9	Difractograma calculado de KCuFeS ₂ .	27
FIGURA 10	Esquema de doble capa de MoO ₃ intercaladas con alquilaminas.	32
FIGURA 11	Clasificación de nanomateriales.	33
FIGURA 12	Foto reactor para síntesis solvotermal.	43
FIGURA 13	Esquema etapas síntesis experimental	43
FIGURA 14	Difractograma Cu-Fe-S-EG preparado a partir de las sales (M-1).	50
FIGURA 15	Difractograma Cu-Fe-S-EG preparado a partir de las sales (M-2).	51
FIGURA 16	Difractograma Cu-Fe-S-en preparado a partir de las sales (M-3).	52
FIGURA 17	Difractograma Cu-Fe-S-MA preparado a partir de las sales (M-4).	53
FIGURA 18	Difractograma Cu-Fe-S-EG preparado a partir de los elementos (M-5).	55

FIGURA 19	Difractograma Cu-Fe-S- <i>en</i> preparado a partir de los elementos (M-6).	56
FIGURA 20	Difractograma Cu-Fe-S-MA preparado a partir de los elementos (M-7).	57
FIGURA 21	SEM para Cu-Fe-S-EG (M-1)	59
FIGURA 22	SEM para Cu-Fe-S-EG (M-2)	60
FIGURA 23	SEM para Cu-Fe-S- <i>en</i> (M-3)	60
FIGURA 24	SEM para Cu-Fe-S-MA (M-4)	61
FIGURA 25	SEM para Cu-Fe-S-EG (M-5)	61
FIGURA 26	SEM para Cu-Fe-S- <i>en</i> (M-6)	62
FIGURA 27	SEM para Cu-Fe-S- MA (M-7)	62
FIGURA 28	EDX Cu-Fe-S-EG (M-2)	63
FIGURA 29	Mapping Cu-Fe-S-EG (M-2)	64
FIGURA 30	EDX Cu-Fe-S- <i>en</i> (M-3)	65
FIGURA 31	Mapping Cu-Fe-S- <i>en</i> (M-3)	66
FIGURA 32	EDX Cu-Fe-S-MA (M-4)	66
FIGURA 33	Mapping Cu-Fe-S-MA (M-4)	67
FIGURA 34	Curvas del TGA Cu-Fe-S-EG (M-2)	68
FIGURA 35	Curvas del TGA Cu-Fe-S- <i>en</i> (M-3)	68
FIGURA 36	Superposición de difractogramas M-1 con CuFeS ₂ calculado.	73
FIGURA 37	SEM Cu-Fe-S-EG (M-1) indicando el ancho de la lámina.	74
FIGURA 38	Superposición de difractogramas M-3 con M-6.	75
FIGURA 39	Superposición de difractogramas M-3 con sistema ortorrómbico p calculado.	76
FIGURA 40	Red Primitiva.	78
FIGURA 41	Red representativa compuesto KCuFeS ₂	79
FIGURA 42	Red KCuFeS ₂	79

FIGURA 43	Red <i>en</i> -CuFeS ₂	79
	Difractograma de comparación entre señales de	80
FIGURA 44	compuestos de intercalación POE-CuFeS ₂ y <i>en</i> - CuFeS ₂	
	Esquema de KCuFeS ₂ mostrando distancias a lo largo	82
FIGURA 45	del eje z.	
	Esquema de <i>en</i> -CuFeS ₂ mostrando distancias a lo	82
FIGURA 46	largo del eje z.	
	Esquema de EG-CuFeS ₂ mostrando distancias a lo	83
FIGURA 47	largo del eje z.	
	Esquema de MA-CuFeS ₂ mostrando distancias a lo	84
FIGURA 48	largo del eje z.	

INDICE DE TABLAS

		Página
TABLA 1	Listado de picos entregados por el difractograma LiCuFeS ₂	26
TABLA 2	Datos Cristalográficos LiCuFeS ₂	27
TABLA 3	Listado de picos entregados por el difractograma KCuFeS ₂ .	28
TABLA 4	Datos Cristalográficos KCuFeS ₂	28
TABLA 5	Propiedades físicas solventes utilizados en síntesis experimentales.	44
TABLA 6	Condiciones de síntesis experimentales utilizando sales como reactivos de partida.	49
TABLA 7	Condiciones de síntesis experimentales utilizando elementos como reactivos de partida.	49
TABLA 8	Listado de señales difractograma M-1	50
TABLA 9	Listado de señales difractograma M-2	51
TABLA 10	Listado de señales difractograma M-3	52
TABLA 11	Listado de señales difractograma M-4	54
TABLA 12	Listado de señales difractograma M-5	55
TABLA 13	Listado de señales difractograma M-6	56
TABLA 14	Listado de señales difractograma M-7	58
TABLA 15	Datos experimentales espectro Cu-Fe-S-EG (M-2)	64
TABLA 16	Datos experimentales espectro Cu-Fe-S-en (M-3)	65
TABLA 17	Datos experimentales espectro Cu-Fe-S-MA (M-4)	67
TABLA 18	Condiciones de síntesis	
TABLA 19	Indexación de picos M-1 con CuFeS ₂ teórico	
TABLA 20	Indexación para la muestras M3 y M6, según patrón para sistema ortorrómbico calculado	79

RESUMEN

El presente trabajo se enfoca en la síntesis de dicalcogenuros de cobre y hierro en diferentes solventes, realizándose un estudio de reacciones sintetizadas a través de la técnica solvotermal y la posterior caracterización de los compuestos obtenidos. El objetivo principal de esta tesis es la búsqueda de nuevas fases laminares sintetizadas con métodos no convencionales. Se ha investigado que el control de variables como la temperatura, tiempo de reacción y propiedades dadoras de los solventes utilizados son cruciales en la síntesis solvotermal. El desarrollo experimental consideró las variables mencionadas, permitiendo obtener a partir de dos grupos de reactantes, compuestos con distintas e iguales estequiometría pero con diferentes morfologías. Todo esto con el fin último de satisfacer la fuerte necesidad de buscar nuevas tecnologías que aporten estructuras al campo de energías alternativas que sean más accesibles y con costo razonable, que tenga un gran potencial de aplicación en el campo de las baterías recargables de litio o como materiales activos en diversos dispositivos electroquímicos, lo cual ha sido objeto de que un número importante de investigadores manifiesten interés en las propiedades ópticas, eléctricas y electroquímicas de una nueva generación de estructuras.

Hoy en día una amplia variedad de técnicas de síntesis relacionadas a óxidos y/o sulfuros de metales de transición pueden ser sintetizadas con el objeto de aprovechar propiedades que caracterizan a este tipo de estructuras, siendo interesante destacar que sean electroactivos con estructuras anisotrópicas.

Para la realización del desarrollo experimental se escogió la síntesis solvotermal, utilizando como solventes orgánicos etilenglicol(EG), etilendiamina(en) y metilamina(MA) y como reactivos de partida, se trabajó con dos grupos, el primero fueron las sales de cobre y hierro, y tiourea como fuente de azufre y el segundo grupo constaba de los elementos. La metodología

escogida nos permitió trabajar con siete muestras diferentes, en cada uno de los solventes mencionados. El procedimiento experimental óptimo fue resuelto mediante análisis de DRX, SEM y TGA, de los productos obtenidos para verificar la formación de las fases esperadas así como evidenciar la obtención de partículas de tamaños en escala nanométrica.

El desarrollo y estudio de sistemas de pequeños tamaños, particularmente del orden de los nanómetros hace surgir propiedades interesantes, como una alta resistencia mecánica, conductividad, otras como las propiedades magnéticas del sistema y algunas otras que se ven incrementadas debido a la nanoestructuración de los compuestos.

CAPITULO I

INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

1.1 Calcopirita. Un Problema en la Minería

La calcopirita es un sulfuro doble de cobre y hierro (CuFeS₂). Deriva de la palabra griega “*chalkós* y *pyr*” que significa cobre y fuego respectivamente. Es el material más abundante entre todas las reservas de cobre conocidas, alcanzando aproximadamente el 70% de cobre a nivel mundial^[1]. Convencionalmente la extracción del cobre desde este mineral se ha hecho por la vía pirometalúrgica, proceso altamente contaminante debido a la inevitable producción de dióxido de azufre (SO₂), después de una necesaria concentración por flotación del propio mineral.

Una vía alternativa a la pirometalúrgica, es la hidrometalúrgica, la cual presenta ventajas importantes tales como su capacidad para el tratamiento de menas pobres (cada vez más abundantes en el caso del cobre) y un control más fácil de los subproductos, lo cual permite mejorar los aspectos medioambientales de la obtención del metal. Sin embargo, la calcopirita es muy refractaria frente a la lixiviación, lo cual hace que estos procesos sean en general económicamente poco viables^[1].

Lo anterior es explicado por las transformaciones superficiales que sufre el mineral cuando es atacado químicamente en medios oxidantes, con la probabilidad de formación de productos intermedios de reacción, tales como polisulfuros o azufre elemental, los cuales son muy estables en las condiciones de trabajo ^[1].

Gran parte de la investigación y desarrollo de procesos relacionados con el cobre, están dedicados a la búsqueda de nuevos procesos y métodos de lixiviación de la calcopirita, pues es un problema aún no resuelto completamente.

1.2 Propiedades

1.2.1 Propiedades físicas generales ^[2]

Color:	Amarillo latón verduzco.
Raya:	Negro verdosa.
Brillo:	Pátina bronceada o irisdicente.
Dureza:	3.5 a 5
Densidad:	4.3 g/cm ³
Óptica:	Opaco. Color amarillo característico.

1.2.2 Propiedades Químicas

Compuesta por Cu:Fe:S, en relación molar 1:1:2. Esto corresponde a una relación en masa porcentual de 34,5% Cu, 30,5% Fe y 35% S.

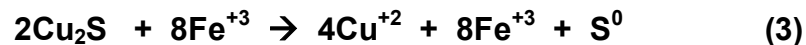
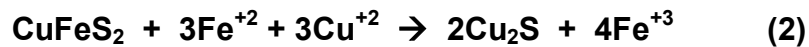
La solubilidad de la calcopirita en agua es muy baja, alrededor de $2,0 \times 10^{-6}$ gramos por litro a 110°C. Esta solubilidad, en ausencia de oxígeno implica la separación de los sulfuros CuS y FeS.^[2]

A pesar de lo anterior, la calcopirita es considerada como insoluble en agua, pero es fácilmente solubilizada en presencia de oxígeno. La disolución puede ocurrir en medio neutro, ácido o amoniacal. En todos los casos, la velocidad de agitación juega un rol importante en la velocidad del proceso.

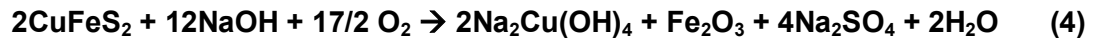
En medio neutro, se producen los sulfatos de los metales:



pero que posteriormente implica la reducción del cobre y la oxidación del hierro quedando los metales en estado de oxidación +1 y +3 respectivamente. Como por ejemplo ^[3,4]:



En medio alcalino, la calcopirita reacciona con hidróxido de sodio en presencia de oxígeno de acuerdo a la ecuación:



En medio Amoniacal, el ion cobre es acomplejado con amoníaco, el hierro es precipitado como hidróxido y el sulfuro es oxidado a sulfato. Esta última reacción toma lugar en varios pasos. La reacción total propuesta para la calcopirita en medio amoniacal es:



1.2.3 Estructura cristalina

Su estructura cristalina pertenece al sistema tetragonal. Su celda unitaria tiene constantes de red, $a = 5,28640 \text{ \AA}$ y $c = 10,41020 \text{ \AA}$. Esta celda unitaria contiene 4 unidades fórmulas, un volumen de $290,92 (\text{Å})^3$ y su grupo espacial es I-42d (122).^[3]

Los átomos de cobre y hierro ocupan posiciones alternadas a lo largo del eje c. Cada átomo metálico está coordinado por un tetraedro de aniones sulfuros y cada anión sulfuro coordinado con un tetraedro de átomos metálicos (dos hierros y dos cobres) (Fig.1), pero cada anión sulfuro está desplazado levemente desde el centro del tetraedro metálico hacia el eje hierro – hierro. La distancia interatómica para cobre-azufre y hierro-azufre son de 2,302 Å y 2,257 Å respectivamente.

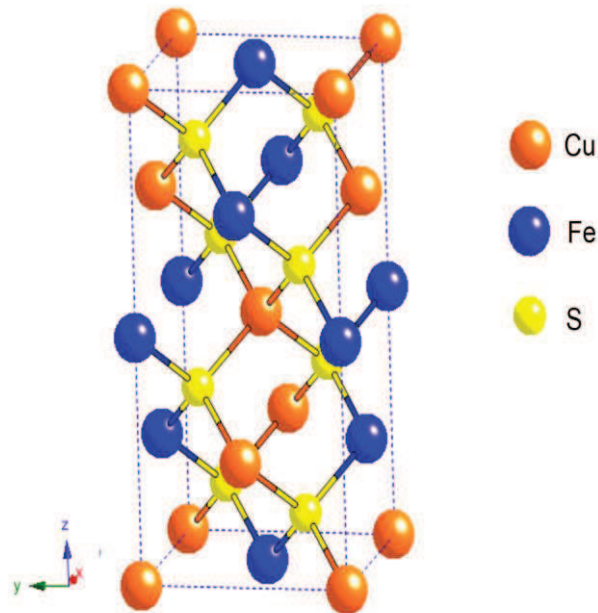


Figura 1. Celda unitaria de la calcopirita (CuFeS₂)

1.2.4 Propiedades eléctricas

La calcopirita es un material semiconductor como casi todos los minerales sulfurados. La estructura de banda para semiconductores se caracteriza por un gap de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de alrededor de 0,6 [eV]. Esto produce a temperatura ambiente una conductividad entre $6,6 \times 10^{-5}$ y 1×10^3 S/cm.^[3]

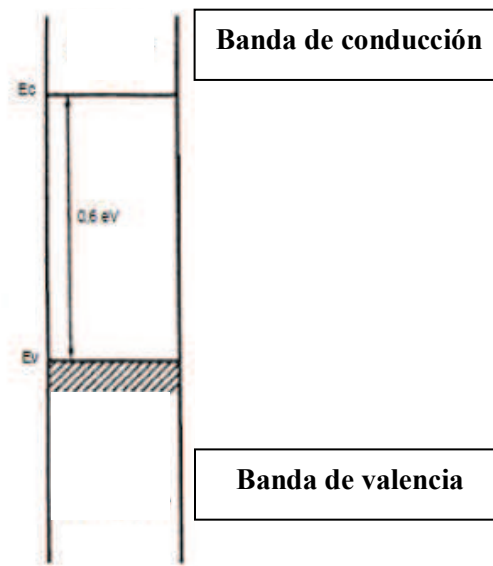


Figura 2. Esquema de bandas de la calcopirita (CuFeS₂).

1.2.5 Magnetismo.

Se ha determinado que la calcopirita presenta un comportamiento antiferromagnético a temperatura ambiente, con una temperatura de Néel de 823 K., superior a 663K correspondiente a la temperatura de descomposición.

Los átomos de hierro que están unidos a un mismo átomo de azufre tienen momento magnético opuesto dando la propiedad antiferromagnética al mineral. El ordenamiento implica que aquellos átomos de hierro que comparten superficie (001) están en arreglo ferromagnético, siendo a la vez antiferromagnético respecto a la siguiente capa, como se puede ver en la figura 3. Los átomos de cobre no contribuyen con momento magnético.^[3,5]

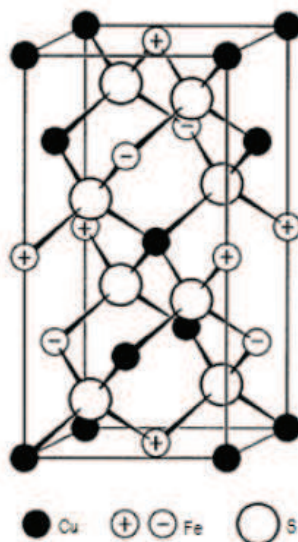


Figura 3. Ordenamiento magnético de la calcopirita (CuFeS₂)

1.3 Sulfuros Ternarios y Cuaternarios

La Calcopirita suele escribirse como CuFeS₂, pero también es químicamente descrito como Cu₂SFe₂S₃ para una mejor representación de los estados de oxidación de los elementos: Cu⁺¹, Fe⁺³ y S⁻².

La estructura de la calcopirita es representativa de una familia de compuestos del tipo I-III-VI₂ de los cuales muchos de ellos son investigados actualmente debido a que son materiales que tienen potenciales usos en electrónica, óptica y celdas solares, entre otros.^[5]

De este tipo de compuestos, basados en cobre, se pueden diferenciar dos clases, aquella en que el metal (III) es un elemento del grupo 13 y la otra en donde el metal (III) es un metal de transición.

Los compuestos que pertenecen a la primera clase son: CuAlQ₂, CuGaQ₂, CuInQ₂, con (Q = S, Se).

Desde el punto de vista de las propiedades electrónicas, esta primera clase se caracteriza porque la parte superior de la banda de valencia está compuesta principalmente por orbitales "p" del elemento calcógeno y orbitales "d" del cobre, mientras que la parte inferior de la banda de conducción está compuesta principalmente por orbitales "s" y "p" del elemento del grupo trece.^[5]

Tomando como ejemplo a CuInSe₂, desde el punto de vista de sus propiedades ópticas, este tiene usos potenciales en celdas solares. Su gap óptico para monocristales es de 1.02 eV. Este valor puede variar según la morfología del material y las condiciones de preparación entre 0.5 y 1.08 eV ^[6]. Esta propiedad óptica lo coloca como uno de los principales focos de estudio puesto que cae en el rango óptimo para aplicaciones fotovoltaicas.

Al igual que CuInSe₂, otros materiales que poseen similares valores de gap óptico son Cu(In,Ga)S₂, Cu(In,Ga)Se₂ y CuInS₂ ^[7], también son planteados como materiales para celdas solares. Estos son investigados en dos direcciones principales. La primera de ellas es la variación de las propiedades del gap óptico con la variación de la morfología (monocristal, películas delgadas y nanopartículas). La segunda, y químicamente más importante, es la variación de los componentes fórmula del compuesto. Esto último quiere decir que las proporciones de Indio y Galio que contengan los materiales, afecta directamente el gap óptico ^[8]. La variación de los componentes fórmula se ha estudiado además con combinaciones de azufre y selenio, también produciendo cambios en el valor del gap. Sin embargo, en la literatura no está totalmente clara la dirección y magnitud de los cambios producidos puesto que es un área que está en pleno desarrollo ^[9,10].

En la segunda clase, cuando el ion III es un metal de transición, como Fe en CuFeS₂, la parte inferior de la banda de valencia es una mezcla de orbitales 3d del cobre y del hierro. La parte central tiene una mayor contribución de los orbitales 3d del cobre. La parte superior de esta banda es una mezcla de orbitales "d" del cobre y hierro y orbitales s/p del azufre.

Por otro lado, la parte inferior de la banda de conducción está compuesta principalmente por orbitales "d" del hierro y una pequeña contribución de orbitales s/p del azufre. Sin embargo, CuFeS₂ muestra un comportamiento metálico, pues el gap óptico es muy pequeño, alrededor de 0.6 eV^[11].

Además de la investigación realizada en estructuras del tipo calcopirita, en el área de los materiales con usos en celdas solares, el material CuFeS₂ también ha sido investigado por sus posibles usos como material electroquímico para baterías en base a litio. Esto, debido a que bajo ciertas condiciones de reacción, es capaz de almacenar metales alcalinos en su estructura, generando compuestos con estequiometría M₂CuFeX₂ (M=Li, Na, K, Cs y Q=S, Se).

En este sentido, la búsqueda de materiales aptos para ser usados como electrodos en baterías recargables, representa un área bastante expandida en la Ciencia de Materiales. Esta búsqueda se ha concentrado en gran porcentaje, en la investigación de compuestos capaces de almacenar principalmente litio en estructuras bidimensionales. Entre los compuestos que poseen esta estructura, se encuentran los bien conocidos dicalcogenuros de metales de transición. Es por ello que, las características estructurales y químicas similares que existen entre algunos derivados laminares de calcogenuros mixtos de cobre y hierro con estequiometría M₂CuFeQ₂ y los dicalcogenuros antes mencionados, hacen prever que tanto la química de intercalación como el comportamiento electroquímico de estas nuevas fases también pudiera ser similar.^[12,13]

En el grupo de investigación, en donde se desarrolló esta tesis, en años anteriores se estudió, desde los puntos de vista de la preparación, de las propiedades electrónicas y de la estructura cristalina, una serie de compuestos derivados de la calcopirita CuFeS₂ y eskeborita CuFeSe₂. La reacción entre sulfuros de metales alcalinos y calcopirita o eskeborita, que poseen un arreglo tridimensional, produce compuestos con arreglos bidimensionales.

Es justamente el arreglo bidimensional, generado a partir de matrices tridimensionales, lo que hace que éstos puedan ser propuestos como candidatos para electrodos en baterías secundarias. En éstos, los iones de los metales alcalinos se ubican entre las capas formadas por los átomos de calcógenos y después de la formación del nuevo compuesto, la relación estequiométrica entre el cobre y el hierro y el elemento calcógeno es la misma que en el material original.

Estudios teóricos y electroquímicos indican que los compuestos mencionados poseen las propiedades eléctricas y estructurales adecuadas como para ser usados en baterías recargables en base a litio)^[14]. Ya fue mencionado que, tanto la calcopirita como la eskeborita, en reacción con sulfuros de metales alcalinos modifican su estructura desde tridimensional a bidimensional. Además, respecto de esto último, fue establecido que, cuando la reacción se realiza con Li o Na para formar un compuesto con estequiometría M₂CuFeQ₂ (M=Li o Na, Q=S o Se), la subred CuFeQ₂ forma dobles capas de tetraedros unidos por los cantos, las que se encuentran separadas por los metales alcalinos con una coordinación seis (Fig.5). Ambas especies cristalizan en la estructura tipo CaAl₂Si₂ (Fig. 4). Cuando se trata de materiales con la misma estequiometria pero en donde M es K, Rb o Cs, estas fases son isoestructurales entre sí y cristalizan en la estructura tipo ThCr₂Si₂ (Fig.6)^[15,16,17]. Esta puede ser descrita como un arreglo bidimensional infinito de pirámides de átomos de azufre condensadas a través de los cantos de las bases. Los átomos de hierro y cobre ocupan sitios tetraédicos sobre las caras triangulares de las pirámides.

Los iones del metal alcalino se ubican alternadamente en el plano (001) con una coordinación ocho (Fig. 7). Además, el proceso de formación de la fase laminar, al menos en el caso de la estructura tipo ThCr₂Si₂, implica un cambio en el estado de oxidación del hierro. Mientras en la fase tridimensional éste es +3, en la fase laminar este cambia a +2 y el cobre permanecería inalterado.

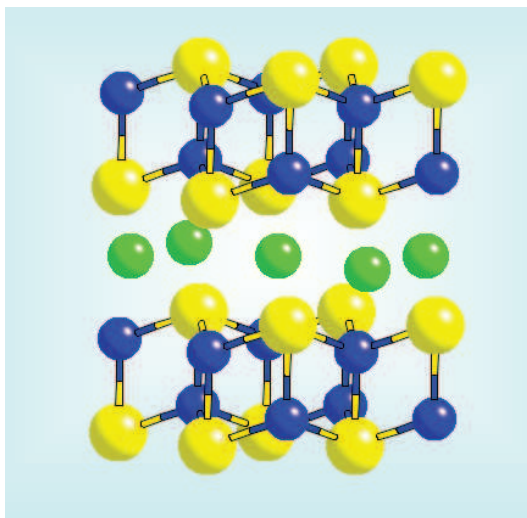


Figura 4. Estructura CaAl₂Si₂. Átomos de Ca en verde, Si amarillo y Al en azul.

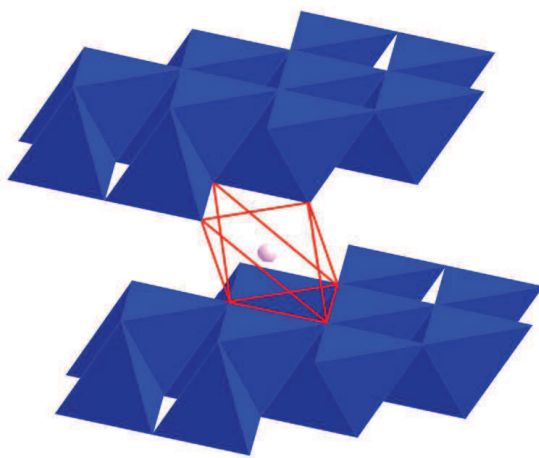


Figura 5. Sitio octaédrico ocupado por el litio entre capas covalentes.

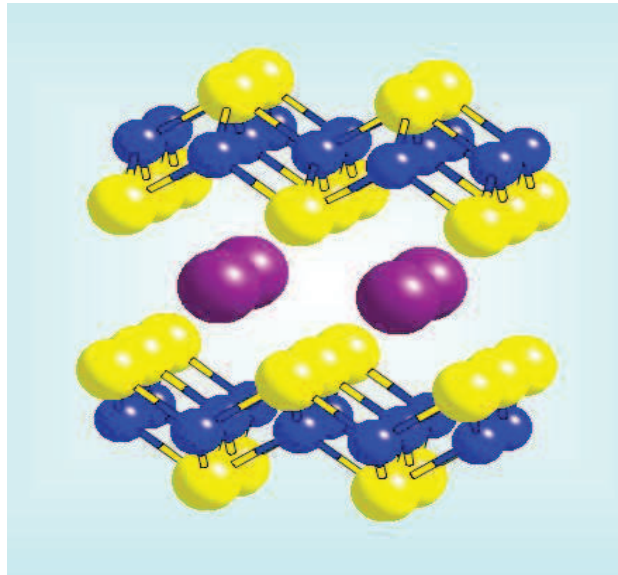


Figura 6. Estructura ThCr₂Si₂. Átomos de Th en morado, Si en amarillo y Cr en azul.

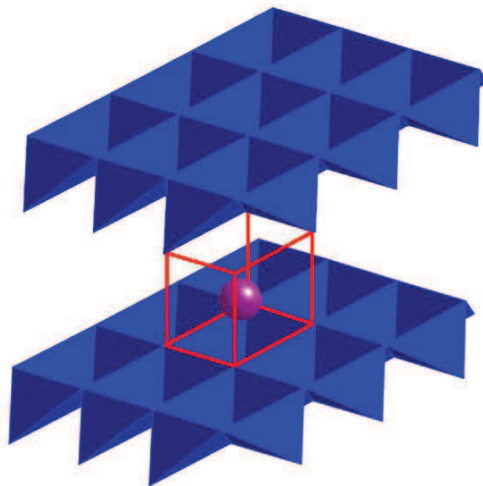


Figura 7. Sitio cúbico ocupado por el potasio entre capas covalentes.

El difractograma de polvos calculado para el compuesto LiCuFeS₂, y que se tomará como base de comparación en este trabajo es mostrado en la figura 8.

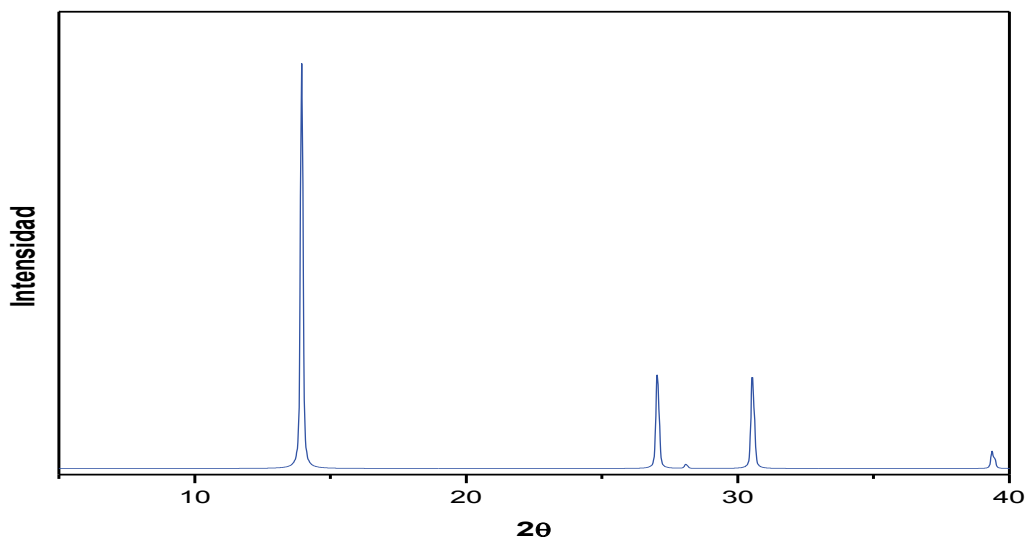


Figura 8. Difractograma calculado de LiCuFeS₂.

Tabla 1. Listado de los picos entregados por el difractograma. Se indican las distancias, el ángulo y el plano de cada señal para el compuesto LiCuFeS₂.

Señal	d Å	2θ	hkl
1	6.3583	13.92	001
2	3.2969	27.02	010
3	3.1780	28.05	002
4	2.9262	30.52	011
5	2.2880	39.35	012

Tabla 2. Datos cristalográficos de LiCuFeS₂

Formula molecular	LiCuFeS ₂
Sistema Cristalino	Trigonal
Grupo Espacial	P $\bar{3}$ m1
a (Å)	3.807
c (Å)	6.352
Z	1
Volume (10⁶ pm³)	79.7

El difractograma de polvos calculado para el compuesto KCuFeS₂, y que se tomará como base de comparación en este trabajo es mostrado en la figura 9.

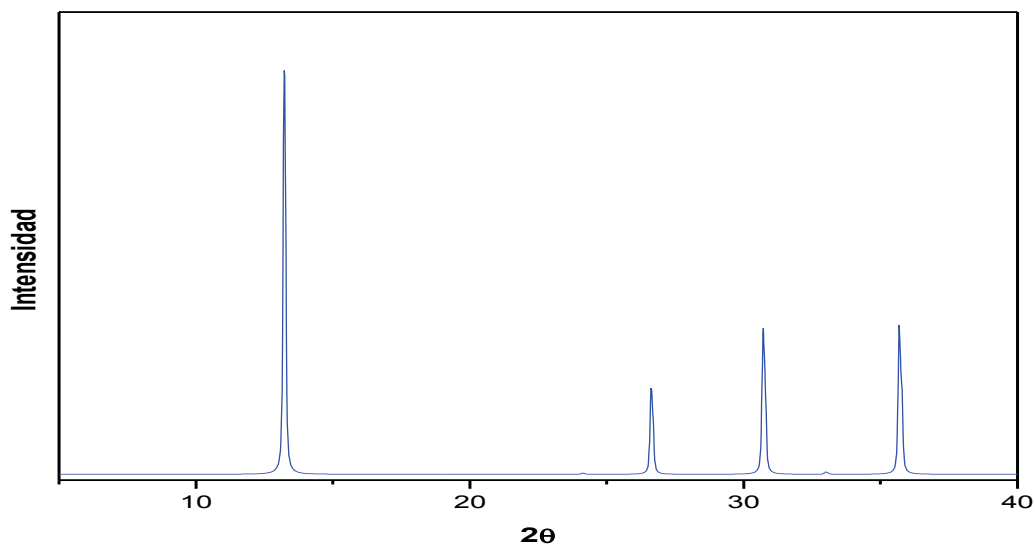
**Figura 9.** Difractograma calculado de KCuFeS₂.

Tabla 3. Listado de los picos entregados por el difractograma. Se indican las distancias, el ángulo y el plano de cada señal para el compuesto KCuFeS₂.

Señal	d Å	2θ	hkl
1	6.6873	13.23	002
2	3.3446	26.63	004
3	2.9072	30.73	013
4	2.7132	32.98	110
5	2.5172	35.64	112

Tabla 4: Datos cristalográficos y detalles de la resolución estructural de KCuFeS₂.

Formula molecular	KCuFeS ₂
Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo Espacial	I4/mmm
a (Å)	3.837
c (Å)	13.384
Z	2
Volume (10⁶ pm³)	197.05(4)

A pesar que ambos tipos de estructuras se asemejan a aquellos dicalcogenuros de metales de transición intercalados con metales alcalinos, en donde el litio está intercalado reversiblemente, en la fase CaAl₂Si₂ (fig.4), la deintercalación del litio o sodio implica una pérdida de la estructura laminar. Esto, debido a que los átomos de cobre migran hacia el espacio interlaminar que era ocupado por el ion litio [13]. Sin embargo, en la deintercalación de potasio desde la fase tipo ThCr₂Si₂ (fig.6), se mantendría la estructura laminar, posibilitando que con la salida de los iones alcalinos de gran tamaño, puedan ingresar en el gap de Van der Waals diversas especies químicas, generando compuestos de intercalación

propiamente tal. Un ejemplo de ello es la intercalación de polyóxido de etileno (POE), una vez removido el K en el compuesto CuFeS₂ de estructura laminar [18,19]. Hasta el momento no se ha informado el intercambio de potasio por otros metales alcalinos.

1.4 Intercalación

Según la enciclopedia libre Wikipedia, la intercalación se define como **“la inserción de un día, semana o mes en algún calendario solar para hacer que el calendario siga la estación o las fases de la luna”**. En calendarios solares, esto es hecho frecuentemente agregando a un año normal de 365 días, un día extra que lo convierte en un año de 366 días.

Una generalización de la definición anterior implica extender el concepto a agregar un objeto en un sistema ya formado o existente. En química el término intercalación se utiliza en el sentido huésped-anfitrión, entendido esto como la inclusión de una molécula o grupo entre otras dos moléculas o grupos. Las moléculas anfitrionas usualmente comprenden alguna forma de red periódica.^[20]

Desde el punto de vista de las aplicaciones de la intercalación, las baterías secundarias constituyen el ejemplo más claro en que una estructura acepta y expulsa de su estructura cationes móviles que distorsiona la red mínimamente durante el proceso, lo que necesariamente es una reacción redox en estado sólido.^[20]

Cabe señalar, que en las reacciones redox, uno de los factores que determinará que el proceso sea de intercalación o desintercalación será la carga del ion que presente una mayor movilidad en las condiciones de reacción. Así, en un proceso de oxidación, donde se sustraen electrones del material oxidado, el

balance de carga se puede adquirir tanto mediante la intercalación de aniones que reponga la carga negativa sustraída, como mediante la desintercalación de cationes, eliminado por tanto el exceso de carga positiva. Análogamente, en un proceso de reducción, donde se suministran electrones al material anfitrión, se puede llegar al balance de cargas por medio de intercalación de cationes o por medio de una desintercalación de aniones. El que prime uno u otro dependerá de la existencia o no de especies móviles positivas y/o negativas.

1.4.1 Compuestos de Intercalación

Los compuestos que exhiben una estructura abierta, en particular de calcogenuros de metales de transición y óxidos de metales de transición, pueden aceptar en su estructura una amplia variedad tanto de especies orgánicas como inorgánicas, por lo cual muchos de ellos pueden transformarse en compuestos de intercalación por la inserción de especies huésped en su estructura abierta. Por lo tanto, un compuesto de intercalación está formado por dos elementos. Una matriz anfitriona de estructura abierta y una especie huésped. Normalmente la inserción de la especie huésped tiene gran influencia en las propiedades físicas de la matriz anfitriona. En este sentido se ha logrado establecer que el primer cambio físico sobre la matriz está relacionado con la estructura electrónica.^[21]

Lo anterior es explicado por la necesaria transferencia de carga huésped-matriz que ocurre en el proceso de intercalación.

Ejemplos clásicos de compuestos de intercalación son LiTiS₂, LiTaS₂, LiMoS₂, LiNiPS₃, LiMnO₃, LiV₂O₅, LiV₆O₁₃, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄ y LiNiVO₄. Todos ellos presentan estructura laminar y han sido probados como electrodos para baterías secundarias en base a litio^[22].

1.4.2 Intercalación de Sulfuros en base a litio.

La inserción electroquímica de litio es un método con un particular significado para ser utilizado en baterías secundarias. Materiales que tengan sitios activos para la inserción de litio, son utilizados como un material modelo para el estudio de reacciones electroquímicas de estado sólido, principalmente por dos razones [13,23].

- a. La estructura del anfitrión, es la misma antes y después de la intercalación.
- b. La energía libre, la cantidad molar de la especie y parámetros cinéticos, pueden ser obtenidos supervisando el voltaje de la celda.

1.4.3 Intercalación de moléculas Orgánicas.

En los últimos años, materiales intercalados ya sean con moléculas orgánicas o inorgánicas han atraído mucho la atención debido a su microestructura y propiedades únicas, las que son potencialmente útiles en la participación de sensores químicos, transistores de efecto de campo y en baterías.

Muchos compuestos orgánicos pueden ser intercalados en el espacio interlaminar de una estructura anfitriona de este tipo. Moléculas orgánicas como las alquilaminas han sido estudiadas como moléculas de intercalación en compuestos laminares.

Dado que se trata de compuestos laminares y en la mayoría de los casos la matriz inorgánica permanece inalterada, las constantes de la celda unitaria, normalmente el parámetro c , variará según el tamaño de la especie orgánica intercalada, observándose en un difractograma de polvos para estos materiales.

un claro corrimiento de los picos que son generados normalmente por los planos 001.^[24]

Un ejemplo de compuestos laminares que pueden ser intercalados es el trióxido de molibdeno, un óxido importante, especialmente atractivo para ser examinado en la escala nanométrica, debido a su estructura en capas (fig.10)^[24]

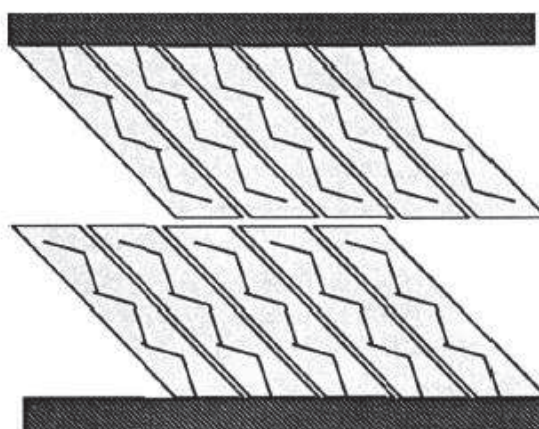


Figura 10. Esquema de doble capa de MoO₃ intercaladas con alquilaminas.

1.6. Nanopartículas

Nanociencia, nanotecnología, nanomateriales, nanoestructuras, nanopartículas, son términos que últimamente se han escuchado, y se debe a que una parte importante del desarrollo científico y tecnológico está enfocado a esta área, ya que tiene su fundamento en el estudio de los fenómenos ocurridos en la nanoescala.

La nanotecnología se puede describir como el aprovechamiento, a nivel teórico y práctico, de las propiedades de moléculas que reaccionan químicamente y actúan como ensambladoras para obtener materiales con propiedades específicas novedosas. Las dimensiones de los nanomateriales se encuentran

entre 1 y 100 nm, lo que representa una transición entre átomos, moléculas y sistemas extendidos, modificándose las propiedades^[25,26,27]. Los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro tipos (fig. 11) a) materiales de dimensión cero, b) de una dimensión, c) de dos dimensiones y d) de tres dimensiones^[28].

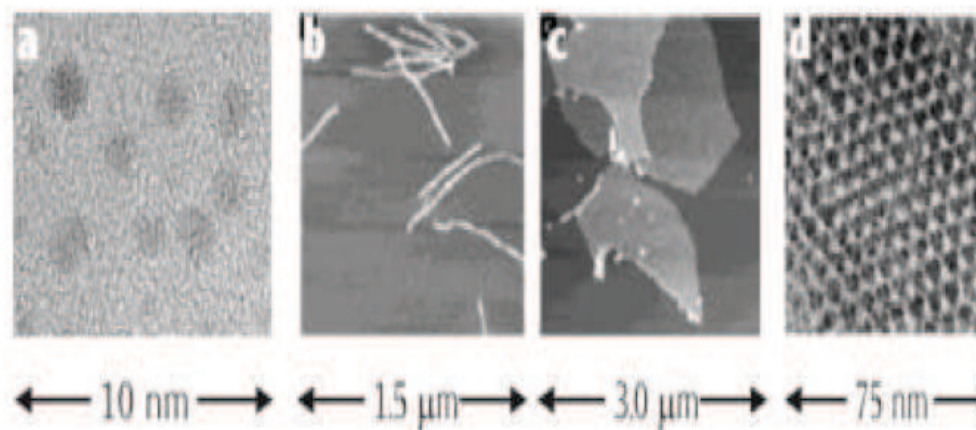


Figura 11. Clasificación de nanomateriales, a) 0-D nanopartículas de oro, b) 1-D fibras poliméricas, c) 2-D películas poliméricas y d) 3-D autoensamblaje de nanopartículas de oro

A medida que la dimensión de las partículas se reduce, sobretodo en el intervalo de 1 – 10 nm, los efectos de tamaño y de superficie son cada vez más notables, como por ejemplo el confinamiento de electrones que hacen que nanopartículas metálicas y semiconductoras manifiesten interesantes propiedades magnéticas, electrónicas y termodinámicas. Por otra parte, los efectos de superficie son de gran importancia, debido a que los átomos en la superficie están menos enlazados y su esfera de coordinación está incompleta, lo que incrementa la energía libre superficial, afectando propiedades como temperatura de fusión y reactividad química.^[28]

1.6 Métodos de Preparación

La síntesis de compuestos sólidos y la posibilidad de controlar y manipular variables que permitan identificar e interpretar partículas conjugando las propiedades físico-químicas, constituye un amplio campo de estudio y de interés científico.

Hoy en día una amplia variedad de métodos de síntesis relacionadas a óxidos y/o sulfuros de metales de transición pueden ser utilizadas con el objeto de aprovechar propiedades que caracterizan a este tipo de estructuras, siendo interesante destacar en el marco de este trabajo que sean electroactivos con estructura anisotrópica.

Muchos métodos pueden ser usados en la síntesis de sólidos, especialmente aquellos termodinámicamente estables.

Los materiales sólidos pueden ser preparados a través de varias rutas y obteniendo diversas formas, tales como fibras, películas, cerámicas, nanopartículas y monocristales, siendo crucialmente importante el procedimiento y control de preparación.

Dentro de los métodos de síntesis utilizados comúnmente se encuentran ^[22]:

1. Reacción en estado sólido: método que consiste en mezclar reactivos pulverizados, que luego serán puesto en un horno a altas temperaturas por períodos prolongados.
2. Método sol-gel: método que tiene como punto de partida preparar una solución homogénea que contiene todos los reactantes en forma catiónica. La solución se seca en forma gradual, dependiendo de las especies, hasta obtener un gel viscoso que contiene las partículas en

dimensiones coloidales. El gel se somete a altas temperaturas con el objeto de eliminar componentes orgánicos volátiles, para cristalizar finalmente el producto esperado.

3. Uso de precursores homogéneos: este método de síntesis (análogo a la síntesis sol-gel) consiste en preparar un material precursor monofásico del cristal.
4. Síntesis hidrotermal: este tipo de síntesis implica calentar los reactantes en vapor de agua a altas presiones y temperaturas. El agua cumple dos funciones, como medio que proporciona presión al sistema y como solvente, en donde la solubilidad de los reactantes depende de la presión y temperatura.
5. Síntesis solvotermal: Este método de síntesis es una extensión de la síntesis hidrotermal a una variedad de solventes distinto de agua. La característica más relevante de esta técnica es que permite mantener el disolvente en estado líquido a temperaturas a las que, a presión atmosférica, se encontraría en estado gaseoso. Ello se consigue manteniendo el reactor herméticamente cerrado de forma que se genera una presión endógena debido a la propia evaporación del disolvente hasta que alcanza el equilibrio líquido-vapor a una determinada temperatura de trabajo. Ello permite la existencia de un medio líquido que soporte procesos de cristalización-disolución en condiciones extremas de presión y temperatura y con una actividad del disolvente termodinámicamente diferente, facilitando la obtención de nuevas fases o de distintas microestructuras en una misma fase. Dado a que esta técnica se asemeja a las que se dan bajo la corteza terrestre, este método se utilizó originalmente para la síntesis de minerales. ^[20]

6. Transporte en fase vapor: La característica esencial de este método es la formación de un intermedio volátil, inestable que contenga por lo menos uno de los elementos en el producto final deseado. Este tipo de método se utiliza para la síntesis de nuevos compuestos, ya que el crecimiento de cristales o la purificación de un compuesto implica transporte químico a lo largo de una temperatura vía fase vapor.
7. Intercalación y deintercalación: método que se basa en tomar un sólido cristalino existente como anfitrión de nuevos átomos e insertarlos en los sitios vacíos, o para quitarlos selectivamente, conservándose la estructura original. La mayoría de las reacciones de intercalación o deintercalación implican la adición o el retiro de los iones (comúnmente Li⁺, Na⁺, H⁺, O²⁻). Siendo estos, por lo tanto, procesos redox de estado sólido, cuyo requisito es que el material anfitrión debe ser conductor para permitir la migración de iones y electrones.

2. Investigación Propuesta

La línea de desarrollo en química de materiales basados en calcogenuros de metales de transición, ha congregado un número importante de investigadores debido a que estos compuestos presentan interesantes propiedades ópticas, eléctricas y electroquímicas, que los hacen potencialmente útiles para el almacenamiento de energía y para ser usados como sensores optoelectrónicos

La química del estado sólido ha utilizado tradicionalmente procedimientos de síntesis que implican altas temperaturas, altas presiones de gases, fusión y reacciones de transporte en fase vapor.

Entre los materiales sólidos que poseen propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas adecuadas para ser utilizados en aparatos de alta tecnología se encuentran los calcogenuros de metales de transición y/o tierras raras [8]. Estos son preparados en su mayoría con métodos duros, como lo son las reacciones en estado sólido a temperaturas altas. Sin embargo en los últimos años se ha establecido que el uso de diferentes rutas sintéticas otorga morfologías diferentes a un mismo compuesto por lo que se aumenta el uso potencial de estos materiales al combinar sus propiedades intrínsecas con una diversidad de morfologías [14,29,30].

Siempre han existido otros tipos de procesos de síntesis más suaves pero se solían asignar frecuentemente a otros campos de investigación. Procedimientos tales como los basados en las transformaciones sol-gel y variantes que en el tiempo surgieron de él, abrieron nuevos caminos en los procesos de síntesis usados en estado sólido.

En el contexto de lo mencionado en los párrafos anteriores, en los últimos años se ha comenzado a utilizar la síntesis solvotermal para la preparación de calcogenuros de metales de transición y de tierras raras. Los resultados de

estas investigaciones indican que es posible obtener una amplia variedad de morfologías y un cambio en las propiedades físicas cuando las variables de las síntesis solvotermal (temperatura, tiempo de reacción constante dieléctrica del solvente) son controladas de manera sistemática.

Otro aspecto interesante respecto de la síntesis solvotermal es que, desde el punto de vista científico parece contradictorio que, aunque los productos sean novedosos, útiles y diferentes de los obtenidos por los métodos tradicionales, los mecanismos involucrados en los procesos bajo las condiciones extremas del método, normalmente son desconocidos.

En este sentido, trabajos previos a esta tesis indicaban que la síntesis solvotermal de sulfuros de metales de transición no solo producía diferentes morfologías sino que, además, el solvente pasaba a ser parte activa del proceso y finalmente era parte del producto. Esto nos motivó a entender los procesos que estaban involucrados, para lo cual se planteó sistematizar un método de síntesis solvotermal de calcogenuros ternarios de metales de transición en donde el solvente pasa a ser parte del producto. Lo anterior, con el fin de obtener matrices laminares estables, que sean capaces de alojar litio. Esto último para testear sus propiedades como baterías secundarias.

En el marco de la investigación realizada en el Laboratorio de Química Inorgánica de Sólidos del Departamento de Química de la UCN, se sintetizó y caracterizó una familia de compuestos con fórmula general CuFeS₂, mediante síntesis solvotermal, utilizando diferentes solventes.

2.1. Objetivo General

El presente proyecto tiene por objetivo, generar nuevas fases de sulfuros mixtos conteniendo la unidad CuFeS₂, explorando métodos de síntesis que permitan controlar propiedades físicas, estequiometría y morfología de los productos en escala nanométrica.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar sulfuros mixtos conteniendo la unidad CuFeS₂, a través de la técnica solvotermal, con el fin de obtener productos con diferente estequiometría y morfología.
- Evaluar la influencia de la temperatura en la estequiometria y morfología.
- Evaluar la influencia del tiempo de reacción en la estequiometria y morfología.
- Evaluar la influencia del solvente en la estequiometria y morfología
- Caracterizar y analizar los productor obtenidos, utilizando técnicas tales como: difracción de rayos X, Microscopía electrónica de barrido (SEM), Análisis termogravimétrico (TG), Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (XEDS) y medidas de conductividad.

2.3. Hipótesis del Trabajo

Respecto de nuevas fases, se ha investigado que las variables de temperatura, tiempo de reacción y propiedades dadoras de los solventes utilizados son cruciales en la síntesis solvotermal. El manejo de estas variables permite obtener a partir de un mismo grupo de reactantes, compuestos con diferentes estequiometrias y misma estequiometria pero diferente morfología. En este trabajo se trata de un estudio de síntesis de dicalcogenuros de cobre y hierro en diferentes solventes. Es en este sentido que una de las hipótesis que se consideran para este trabajo son:

- Solventes con mayor capacidad dadora tenderán a ser parte de la estequiometria de los productos.
- Solventes con capacidad dadora menor, tenderán a formar fases inorgánicas de los dicalcogenuros mixtos.
- Los tiempos de reacción influirán en el sentido de que a menor tiempo de reacción se obtendrán fases cinéticamente estables mientras que mayores tiempos tenderán a formar compuestos termodinámicamente estables.
- Si es que el solvente llega a ser parte de la estequiometría del producto, por tratarse del dicalcogenuro CuFeS₂, su estructura deberá estar relacionada con aquellas laminas descritas previamente, tipos CaAlSi₂ o ThCrSi₂, en donde el solvente se alojará entre las capas inorgánicas del dicalcogenuro.
- Cuando se utilizan aminas como solvente y se cumple la hipótesis anterior, el tamaño de la amina influirá en forma clara en la estructura del compuesto.

CAPITULO II.

TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1. Técnicas sintéticas y síntesis de las muestras

2.1.1. Síntesis solvotermal

Esta técnica implica someter a los reactantes inmersos en un solventes, a presión y temperatura por sobre las normales. El solvente cumple dos funciones, como medio que proporciona presión al sistema y como disolvente, en donde la solubilidad de los reactantes depende de la presión y temperatura.

Para llevar a cabo esta síntesis se ha utilizado un balón de fondo redondo, de 100 ml de capacidad, como reactor, con una temperatura de síntesis superior de entre 20 – 30°C por sobre la temperatura de ebullición del solvente a utilizar. En las diferentes pruebas se utilizaron determinadas cantidades de reactivos, en cantidades variables de disolvente. Como disolventes se han usado principalmente etilenglicol (EG) (Sigma-Aldrich), etilendiamina (*en*) (Sigma-Aldrich), metilamina (MA) (Merck). La solución-suspensión obtenida tras mezclar los reactivos y el disolvente, se agita y purga con argón para eliminar el contenido de oxígeno del solvente durante 30 minutos aproximadamente en el balón y luego se cierra herméticamente con un tapón de goma tipo septa, como se muestra en la figura 12. Se coloca en un manto calefactor a temperatura y agitación constante por 48-76 horas. Las condiciones de cada síntesis se muestran en la tabla 6 y 7.



Figura 12. Reactor fondo redondo para síntesis solvotermal.

2.1.2 Síntesis de las muestras

Este apartado describe la síntesis de las fases obtenidas durante la realización del trabajo. En cada uno de los casos se está trabajando con técnicas poco convencionales de en química de estado sólido que, sin embargo permite la obtención de fases nuevas.

2.1.2.1 Síntesis a partir de sales

Se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1.1. Se han usado como productos de partida los correspondientes cloruros de cobre y hierro, además de tiourea como fuente de azufre. Se disuelven las sales en cantidades estequiométricas con agitación constante en el solvente,

previamente purgado con Argón. El balón reactor se coloca en el manto calefactor y se fija la temperatura de reacción dependiendo del solvente utilizado. Luego el precipitado obtenido se filtra y lava reiteradas veces, y se seca en estufa a 60° C aproximadamente.

2.1.2.1 Síntesis a partir de elementos

Se realizó la síntesis siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1.1. Se han usado como productos de partida los correspondientes elementos, cobre metálico (Fluka), hierro metálico (Merck) y azufre (Aldrich). Se mezclan los elementos en un mortero de ágata, en cantidades estequiométricas en forma de polvo, hasta que la mezcla se vea homogénea. Luego la mezcla se introduce en un balón reactor que se coloca en un manto calefactor y se fija la temperatura de reacción dependiendo del solvente utilizado. Luego el precipitado obtenido se filtra y lava reiteradas veces, y se seca en estufa a 60° C aproximadamente.

2.1.3 Solventes utilizados

Tabla 5. Propiedades físicas solventes utilizados en las síntesis.

PROPIEDADES FÍSICAS	ETILENGLICOL	ETILENDIAMINA	METILAMINA
Formula molecular	C ₂ H ₆ O ₂	C ₂ H ₈ N ₂	CH ₅ N
Apariencia	incoloro	incoloro	Incoloro
Punto ebullición	197,3°C	116,5°C	94°C
Solubilidad en agua	miscible	miscible	miscible
Solubilidad en Etanol	miscible	miscible	miscible

2.2. Técnicas de análisis y caracterización de las muestras

2.2.1 Difracción de Rayos X

Esta técnica se fundamenta en los fenómenos que se producen cuando la radiación X incide sobre la materia y proporcionando información de tipo estructural.

La difracción de rayos X ha permitido la identificación de las fases obtenidas así como una caracterización primaria de las mismas. Los difractogramas fueron obtenidos en un difractor Siemens D-5000 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (K_{α} del Cu))

2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica se basa en el empleo de un haz de electrones para iluminar las muestras. El microscopio, por lo tanto debe contener una fuente de electrones, lentes condensadores, sistema de vacío y detector de electrones.

Esta técnica se utiliza para estudiar la superficie o la estructura cercana a la superficie de muestras gruesas. Esta técnica, es apta para realizar estudios microscópicos, puesto que permite observar cambios superficiales, debido a que proporciona imágenes con gran aumento, elevada resolución y gran amplitud de campo. En este trabajo se utiliza para el estudio de la morfología y tamaño cristalino de las diferentes muestras.

2.2.3. Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (XEDS)

Consiste en la emisión de rayos X característicos cuando un haz de electrones incide sobre una muestra, permitiendo analizar muestras muy pequeñas o estudiar áreas muy pequeñas de muestras mayores.

La medida de la cantidad de rayos X emitidos por segundo permite determinar la cantidad de los elementos presentes (análisis cuantitativo). Dichos rayos X producidos por la muestra se recogen en un detector de silicio. Las líneas de emisión son características de los elementos que contiene la muestra y por tanto dicho método se utiliza como técnica analítica, tanto de forma cualitativa como de forma cuantitativa.

Un análisis correcto requiere que los cristales de la muestra sean lo suficientemente delgados para que la intensidad de las líneas de emisión de un elemento no se vea incrementada por la fluorescencia de una línea perteneciente a otro elemento de energía ligeramente superior.

La ventaja de este método es que permite el análisis y la obtención de la composición química de microcristales individuales en el seno de una muestra.

2.2.4. Análisis Termogravimétrico (TG)

Técnica que consiste básicamente en una balanza de precisión, un horno controlado por un programador de temperatura y un registro. Este análisis registra la masa de la muestra en función de la temperatura o del tiempo, mientras la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento.

2.3. Propuesta Metodológica experimental.

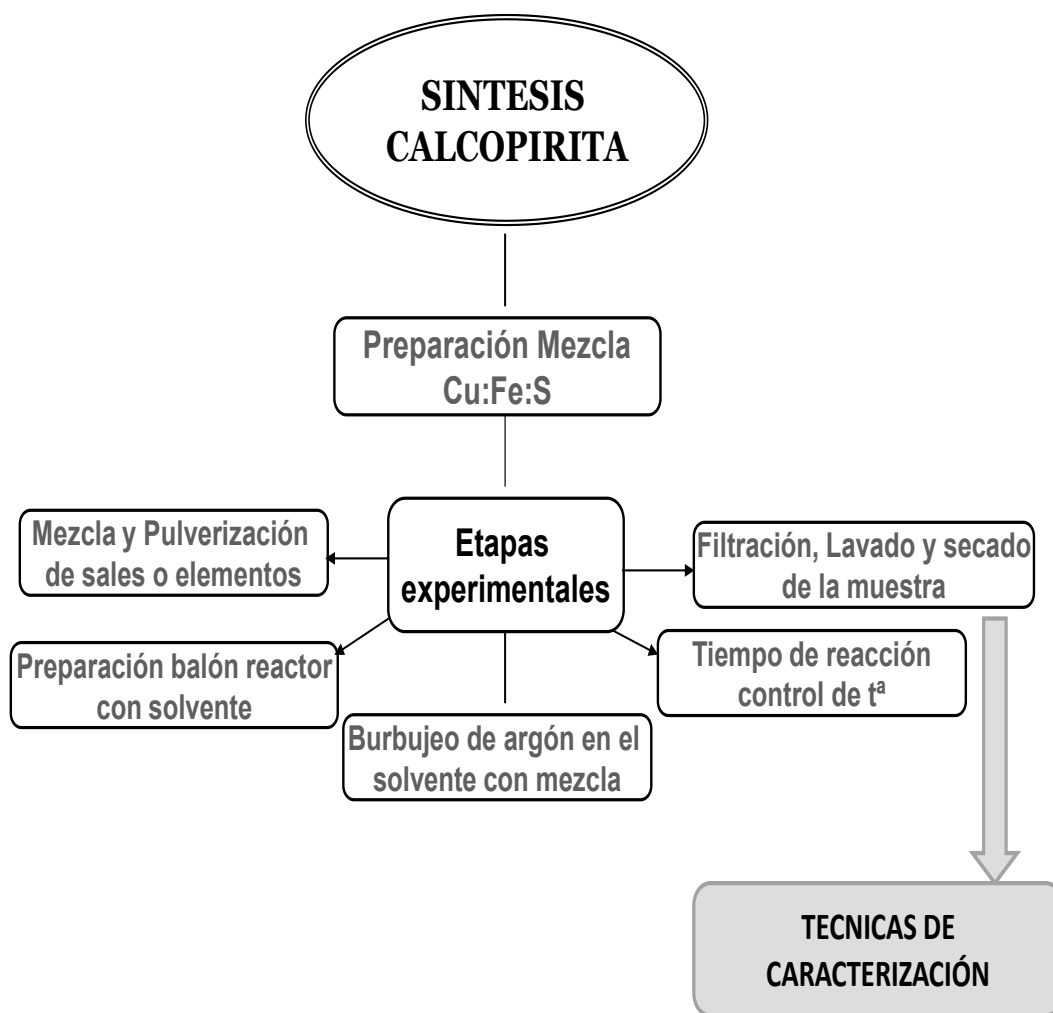


Figura 13. Esquema de las etapas de síntesis experimental.

CAPITULO III.

RESULTADOS

3.1 Síntesis Experimental y Caracterización de muestras obtenidas.

El eje central de este trabajo se basa en la obtención de nuevas fases de cobre, hierro y azufre mediante el uso de técnicas suaves, como lo es la solvotermal.

Tabla N°6: Condiciones de síntesis experimental utilizando sales.

Muestra	Tiu:Cu ⁺ :Fe ⁺³	Solvente	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (hrs)
1	3:1:2	EG	180-200	24
2	3:1:2	EG	180-200	48
3	3:1:2	ED	110-140	48
4	3:1:2	MA	80-100	76

Tabla N°7: Condiciones de síntesis experimental utilizando elementos.

Muestra	S:Cu:Fe	Solvente	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (hrs)
5	3:1:2	EG	180-200	48
6	3:1:2	ED	110-140	48
7	3:1:2	MA	80-100	76

3.1.1 Difracción de Rayos X

3.1.1.1 Difractogramas de compuestos sintetizados a partir de las sales.

M1.- El patrón de difracción de rayos x del producto de la síntesis entre las sales de la **Cu-Fe-S-EG** por 24 horas, muestra picos bien definidos, relativamente anchos y con buena intensidad. En este caso, la intensidad lograda se debe a

que fueron desarrollados a tiempo mayor por lo tanto el número de cuentas también es mayor. La tabla 8 resume las características de los picos mostrados por el difractograma.

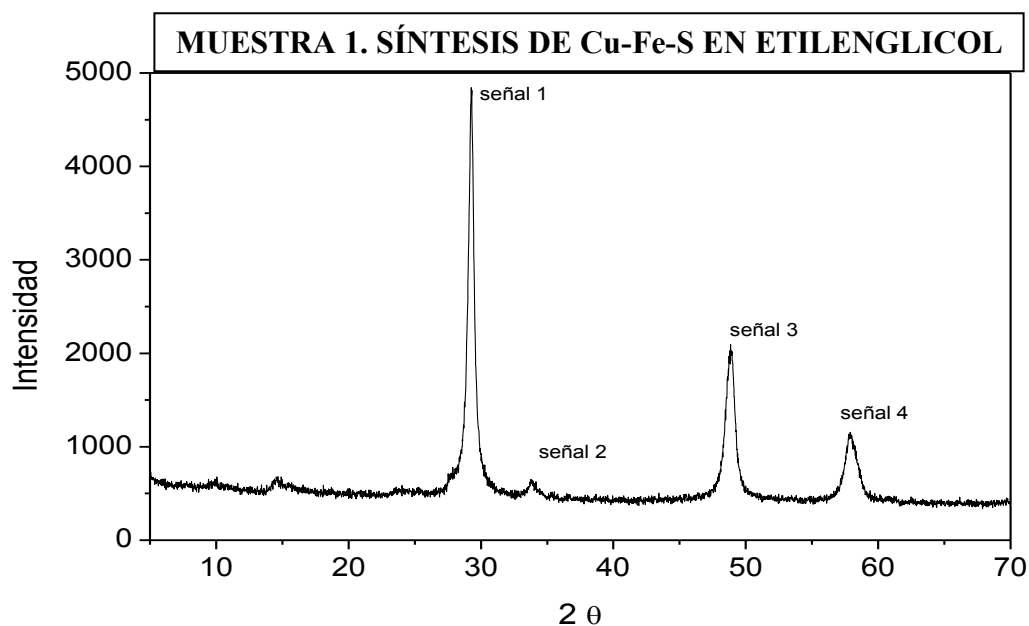


Figura 14. Difractograma del compuesto Cu-Fe-S-EG preparado a partir de sales por 24 horas.

Tabla 8. Listado de señales. Se indican las distancias y el ángulo de cada pico para el compuesto preparado a partir de sales Cu-Fe-S-EG (MUESTRA 1).

Señal	d Å	2θ
1	3.04	29.30
2	2.65	33.78
3	1.86	48.86
4	1.59	57.88

M2.- El patrón de difracción de rayos x del producto de la síntesis entre las sales de la **Cu-Fe-S-EG** por 48 horas, muestra picos de baja definición. Muestra sólo un pico principal a 2θ cercano a 10° y algunas otras señales que se confunden un poco con la línea base. El tiempo de medida de este difractograma fue de alrededor de 40 min. La tabla 9 resume las características de los picos mostrados por el difractograma

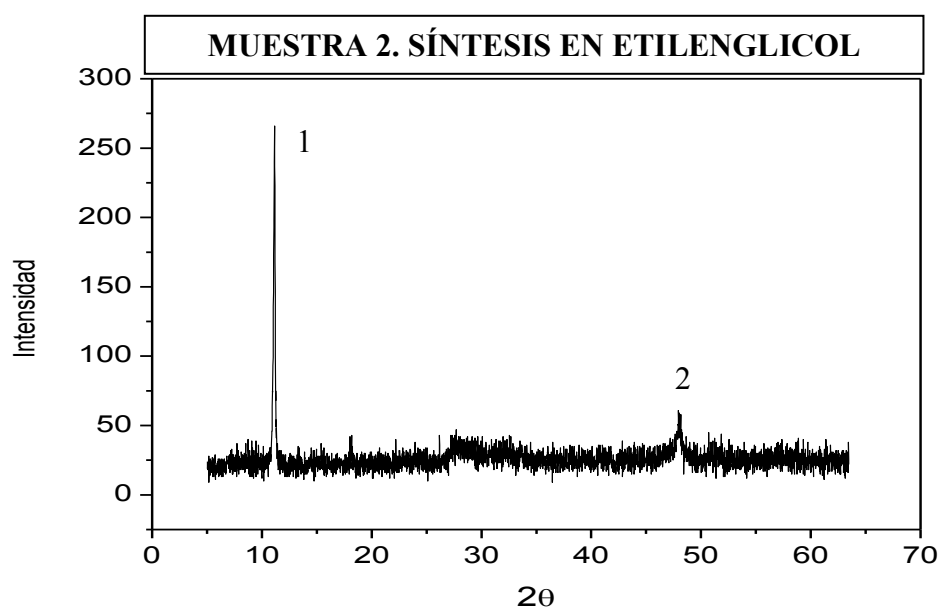


Figura 15. Difractograma del compuesto Cu-Fe-S-EG preparado a partir de sales por 48 horas.

Tabla 9. Listado de señales. Se indican las distancias y el ángulo de cada pico para el compuesto preparado a partir de sales Cu-Fe-S-EG (**MUESTRA 2**).

Señal	d Å	2θ
1	7.957	11.11
2	1.909	47.57

M3.- El patrón de difracción de rayos x del producto de la síntesis entre las sales de la **Cu-Fe-S-en**, muestra picos bien definidos, con intensidad aceptable y que dan cuenta también de una cristalinidad aceptable. Tiene una señal a ángulos bajos cercano a $2\theta = 8^\circ$. El tiempo de medida para este producto fue de alrededor de 40 min. La tabla 10 resume las características de los picos mostrados por el difractograma.

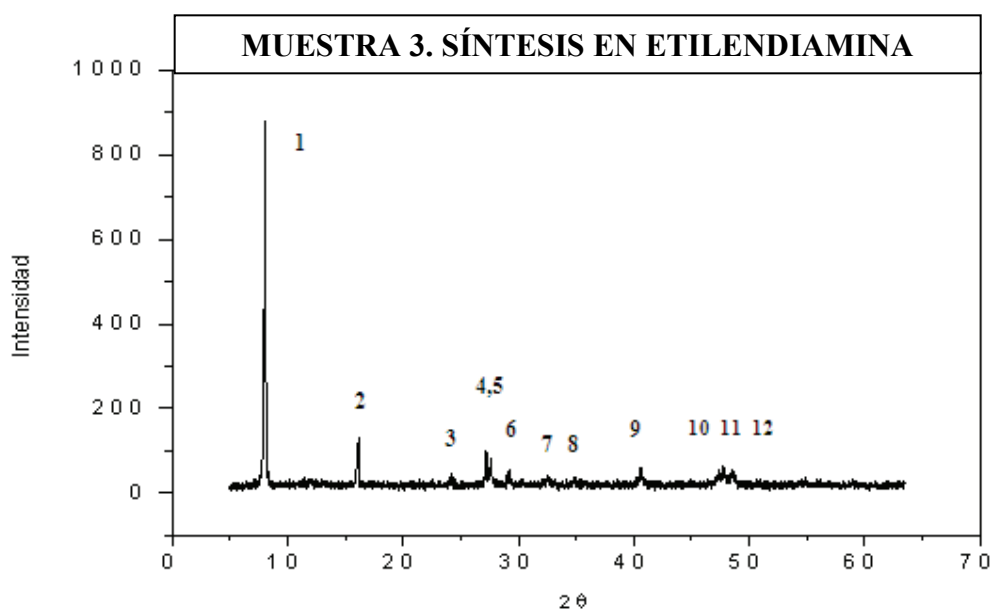


Figura 16. Difractograma del compuesto Cu-Fe-S-en, preparado a partir de sales por 48 h.

Tabla 10. Listado de señales. Se indican las distancias y el ángulo de cada pico para el compuesto preparado a partir de sales Cu-Fe-S-en (**MUESTRA 3**).

Señal	d Å	2θ
1	11.056	7.99
2	5.524	16.03
3	3.664	24.27
4	3.272	27.23
5	3.225	27.63

6	3.065	29.11
7	2.745	32.59
8	2.575	34.80
9	2.218	40.63
10	1.916	47.40
11	1.902	47.77
12	1.874	48.52

M4.- El patrón de difracción de rayos x del producto de la síntesis entre las sales de la **Cu-Fe-S-MA**, muestra picos relativamente anchos, con intensidad relativamente baja y que dan cuenta también de una baja cristalinidad. Tiene una señal a ángulos bajos cercano a $2\theta = 9^\circ$, que es levemente más alto que en el caso de la Muestra 3. El tiempo de medida para este producto fue de alrededor de 40 min. La tabla 11 resume las características de los picos mostrados por el difractograma

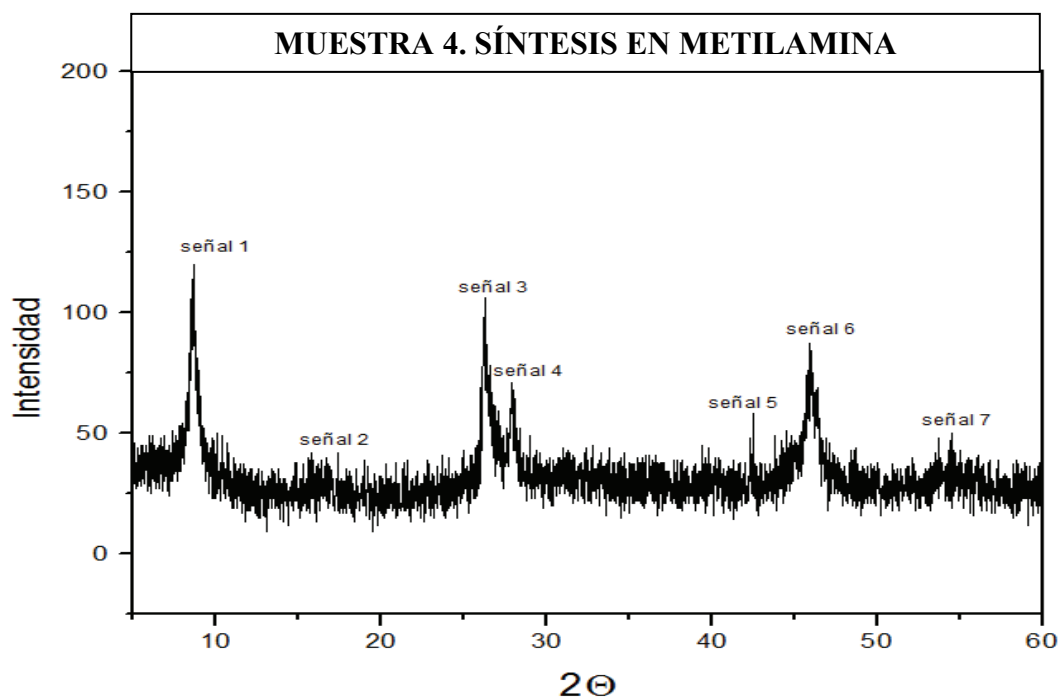


Figura 17. Difractograma del compuesto Cu-Fe-S-MA, preparado a partir de sales por 76 h.

Tabla 11. Listado de señales. Distancia y ángulo de cada pico para el compuesto preparado a partir de sales Cu-Fe-S-MA (**MUESTRA 4**).

Señal	d Å	2θ
1	10.19	8.67
2	5.09	17.40
3	3.39	26.27
4	3.20	27.86
5	2.13	42.44
6	1.98	45.86
7	1.69	54.36

3.1.1.2 Difractogramas de compuestos sintetizados a partir de los elementos.

M5.- El patrón de difracción de rayos x del producto de la síntesis entre los elementos **Cu-Fe-S-EG**, muestra picos casi idénticos a los obtenidos a partir de las sales para el mismo solvente con el mismo tiempo de reacción (48 h). En este caso, el pico a ángulo bajo está mejor definido. El tiempo de medida para este producto fue de alrededor de 40 min. La tabla 12 resume las características de los picos mostrados por el difractograma.

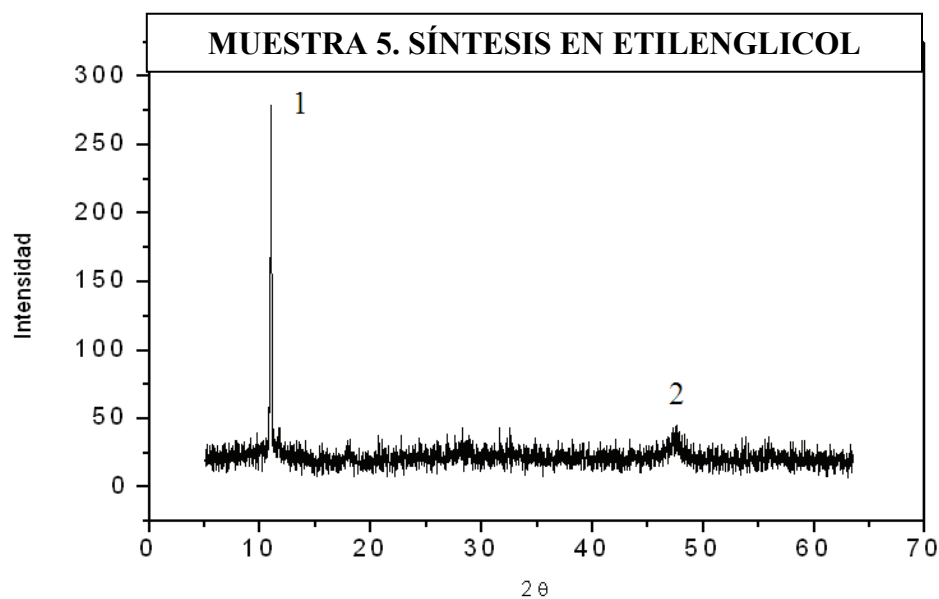


Figura 18. Difractograma del compuesto Cu-Fe-S-EG, preparado con elementos por 48 h.

Tabla 12. Listado de señales. Se indican las distancias y el ángulo de cada pico para el compuesto preparado a partir de elementos Cu-Fe-S-EG (MUESTRA 5).

Señal	d Å	2θ
1	8.051	10.98
2	1.911	47.54

M6.- El patrón de difracción de rayos x del producto de la síntesis entre los elementos **Cu-Fe-S-en**, muestra picos muy bien definidos, muy intensos y que dan cuenta de una excelente cristalinidad. Muestra esencialmente los mismos picos que para el caso preparado a partir de sales. El tiempo de medida para este producto fue de alrededor de 8 horas. La tabla 13 resume las características de los picos mostrados por el difractograma.

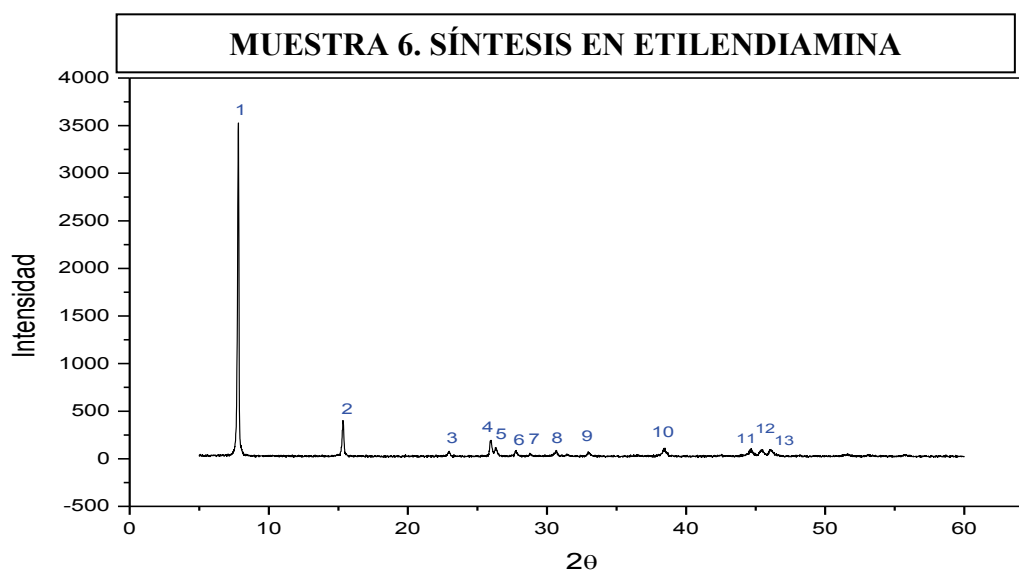


Figura 19. Difractograma del compuesto Cu-Fe-S-en, preparado a partir de elementos por 48 h.

Tabla 13. Listado de señales. Se indican las distancias y el ángulo de cada pico para el compuesto preparado a partir de elementos Cu-Fe-S-en (MUESTRA 6).

Señal	d Å	2θ
1	11.30	7.82
2	5.76	15.35
3	3.43	25.93
4	3.39	26.30
5	3.21	27.72
6	3.09	28.78
7	2.91	30.66
8	2.71	32.99
9	2.34	38.33
10	2.02	44.64
11	1.99	45.42
12	1.97	46.05
13	1.96	46.175

M7.- El patrón de difracción de rayos x del producto de la síntesis entre las sales de la Cu-Fe-S-MA, muestra picos relativamente anchos, y no muy bien definidos, con intensidad baja que da cuenta también de una mala cristalinidad. Tiene esencialmente las mismas señales que para el caso preparado a partir de sales. El tiempo de medida para este producto fue de alrededor de 40 min. La tabla 14 resume las características de los picos mostrados por el difractograma

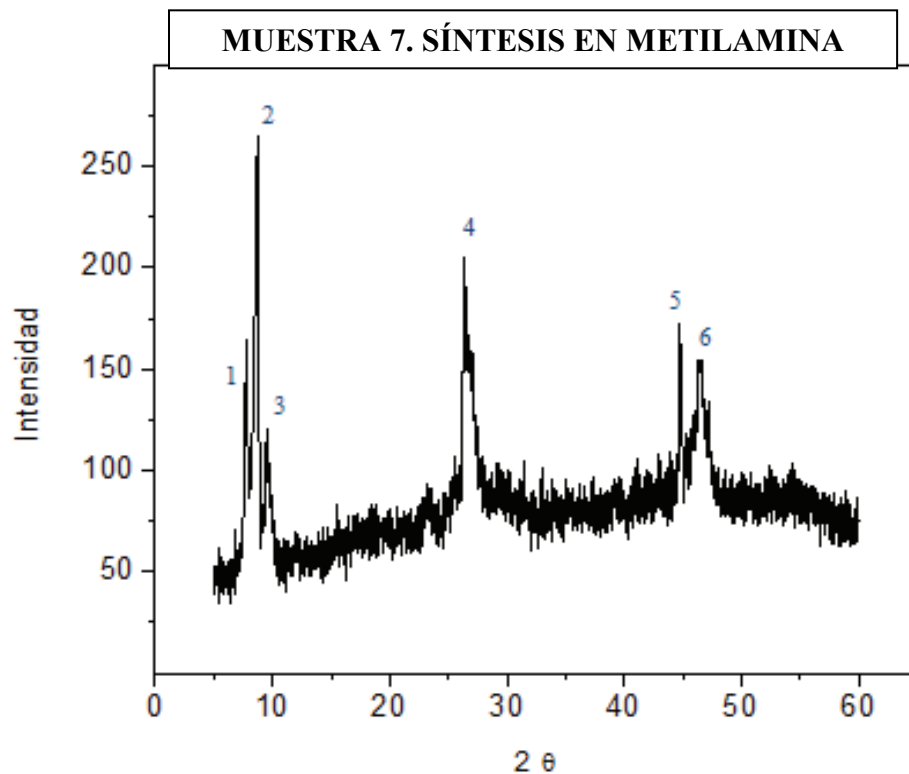


Figura 20. Difractograma del compuesto Cu-Fe-S-MA, preparado con elementos por 76 h.

Tabla 14. Listado de señales. Se indican las distancias y el ángulo de cada pico para el compuesto preparado a partir de elementos Cu-Fe-S-MA (MUESTRA 7).

Señal	d Å	2θ
1	11.354	7.78
2	10.155	8.70
3	9.243	9.56
4	3.371	26.42
5	2.023	44.76
6	1.952	46.48

3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido

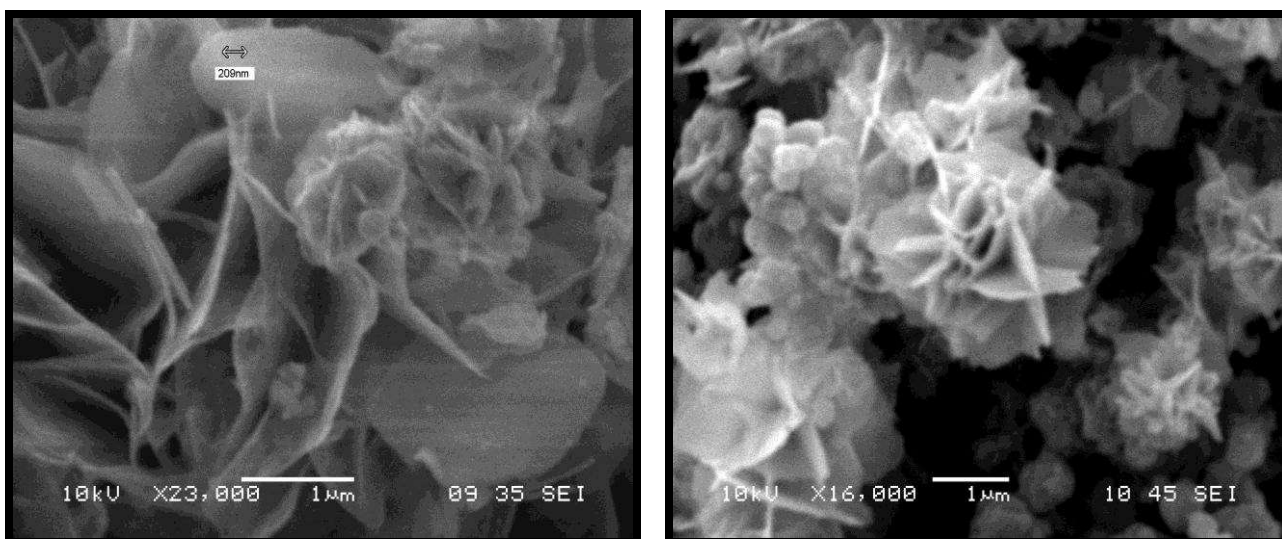


Figura 21. SEM del compuesto Cu-Fe-S-EG preparado a partir de sales por 24 horas. (MUESTRA 1).

La síntesis solvotermal del compuesto Cu-Fe-S -EG produce nanohojuelas de entre 50-100 nm de espesor, entrecruzadas formando conglomerados mayores en forma rosas, con un radio de entre 2 y 3 μm .

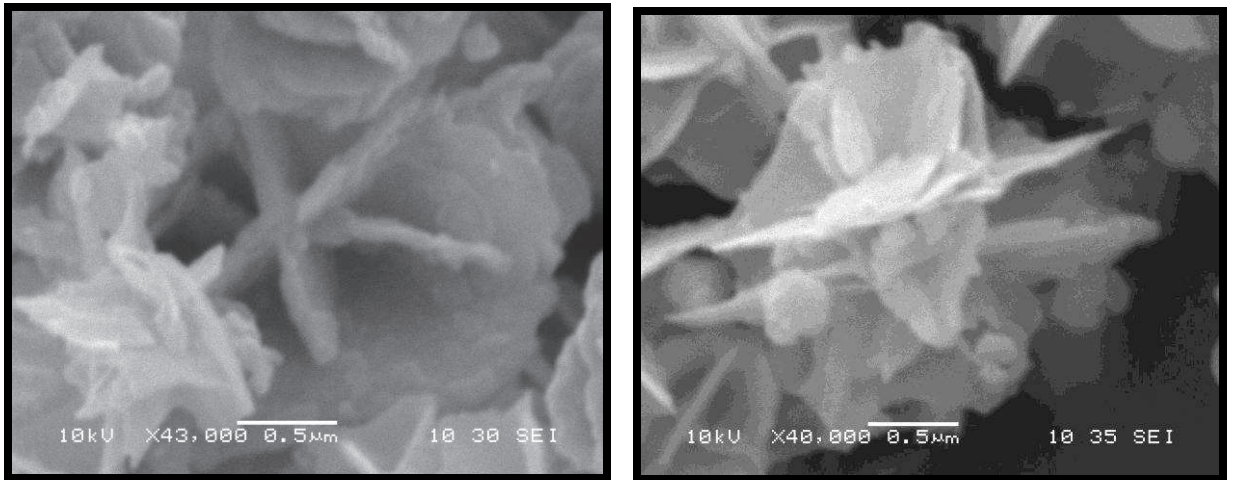


Figura 22. SEM del compuesto Cu-Fe-S-EG preparado a partir de sales por 48 horas. (MUESTRA 2).

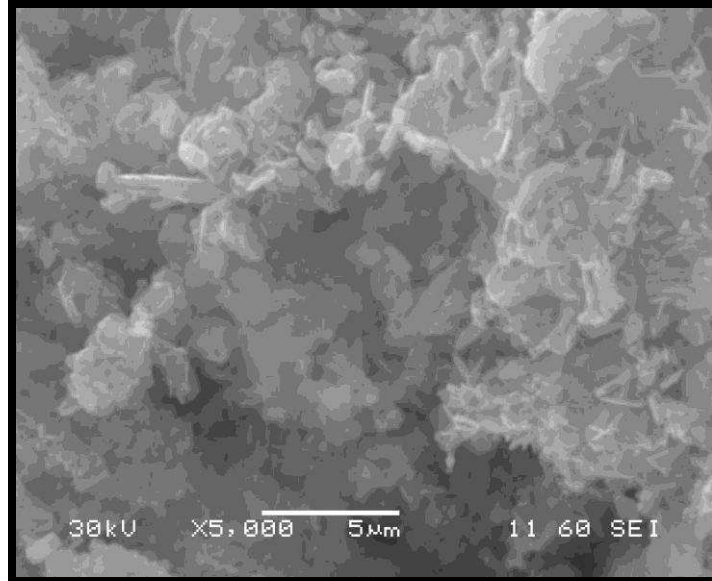


Figura 23. Difractograma del compuesto Cu-Fe-S-en, preparado a partir de sales por 48 h. (MUESTRA 3).

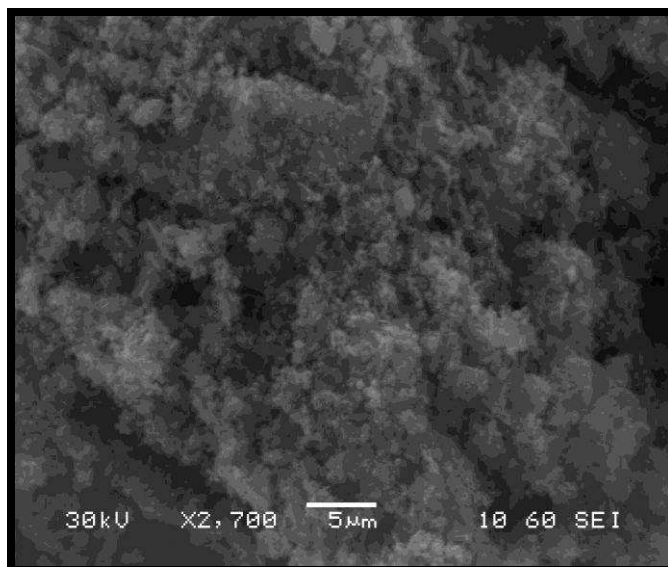


Figura 24. SEM del compuesto Cu-Fe-S-MA, preparado a partir de sales por 76 h. (MUESTRA 4).

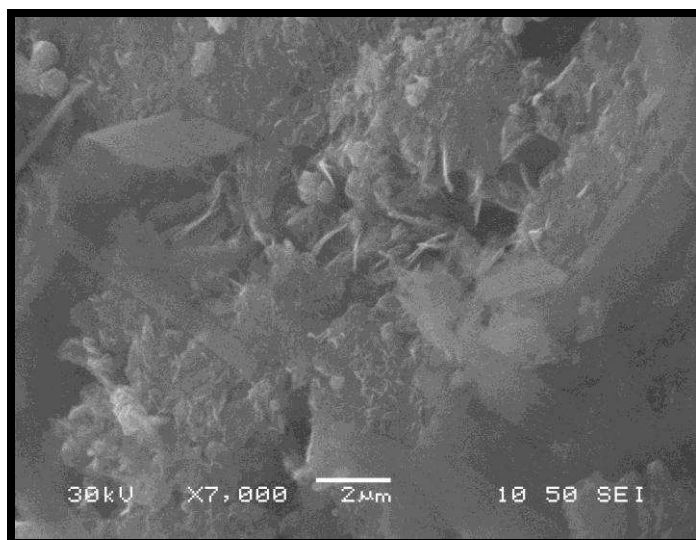


Figura 25. SEM del compuesto Cu-Fe-S-EG, preparado con elementos por 48 h. (MUESTRA 5).



Figura 26. SEM del compuesto Cu-Fe-S-*en*, preparado a partir de elementos por 48 h. (MUESTRA 6).

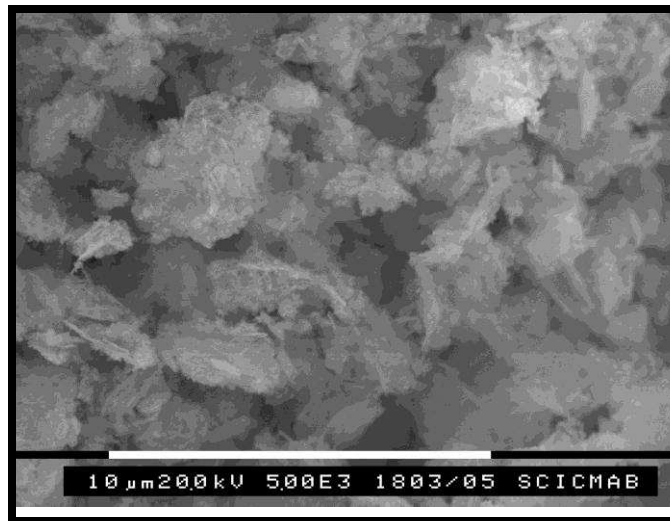


Figura 27. SEM Difractograma del compuesto Cu-Fe-S-MA, preparado con elementos por 76 h (MUESTRA 7).

3.1.3. Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (XEDS)

Al irradiar la muestra con el haz de electrones, parte de ellos atraviesan la muestra, lo que da lugar a una imagen por transmisión, parte son difractados dando lugar al diagrama de difracción electrónica, y parte penetran la muestra parcialmente y son seguidamente emitidos en forma de fotones X dispersos. Dichos rayos X producidos por la muestra se recogen en un detector de silicio. Las líneas de emisión son características de los elementos que contiene la muestra.

A través de este análisis se ha determinado la relación estequiométrica de metales de la fase CuFeS₂ solvotermal.

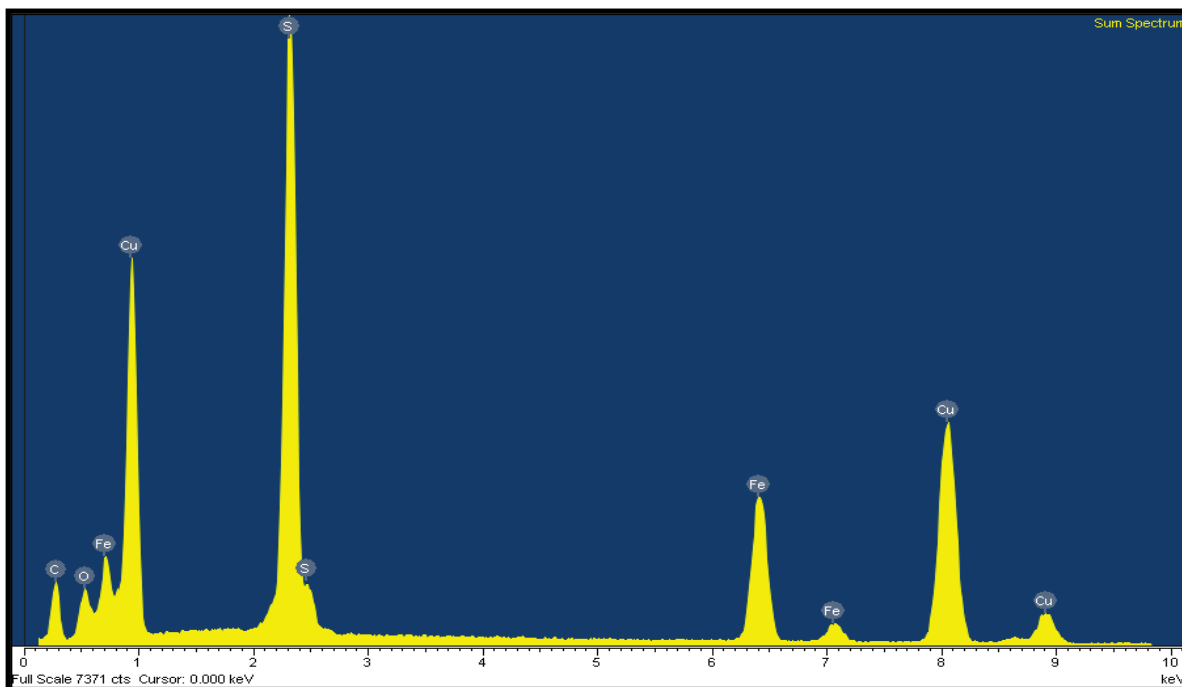
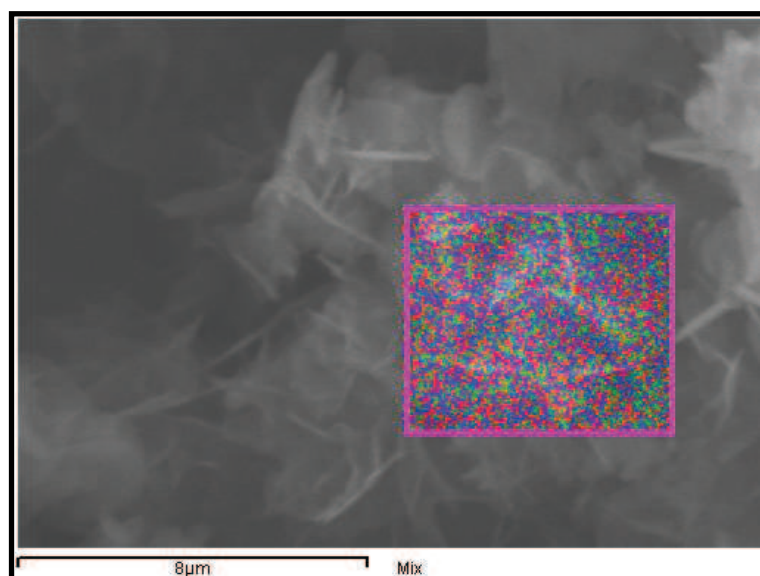


Figura 28. Espectro EDX Cu-Fe-S-EG solvotermal a partir de las sales. (Muestra 2).

Tabla 15. Datos experimentales espectro Cu-Fe-S- EG (Muestra 2)

Elementos	Intensidad	%peso	% Atómico
S	0.8053	21.44	33.61
Fe	0.3770	38.82	34.94
Cu	0.3266	39.75	31.45

**Figura 29.** Mapping Cu-Fe-S-EG solvotermal a partir de las sales. Rojo: Cu; Verde: Fe; Azul: S (Muestra 2)

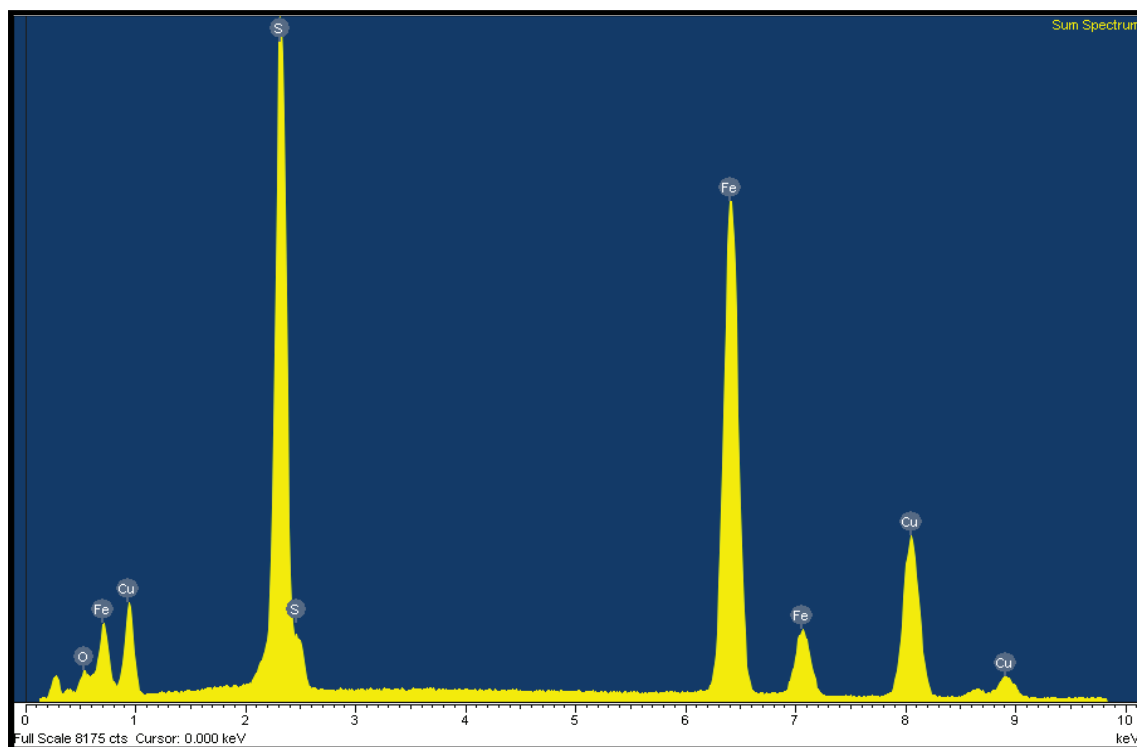


Figura 30. Espectro EDX Cu-Fe-S- en a partir de las sales. (Muestra 3).

Tabla 16. Datos experimentales espectro Cu-Fe-S-en solvotermal (Muestra 3)

Elementos	Intensidad	%peso	% Atómico
O	0.5601	7.74	19.41
S	0.7006	30.48	38.13
Fe	0.9520	39.61	28.46
Cu	0.8303	22.18	14.00

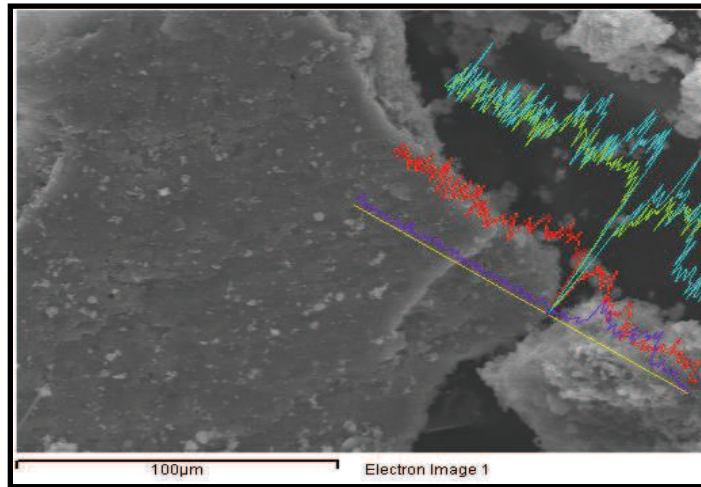


Figura 31. Mapping Cu-Fe-S-en solvotermal a partir de sales. Rojo: Cu; Verde: Fe; Azul: celeste; O: morado (**Muestra 3**)

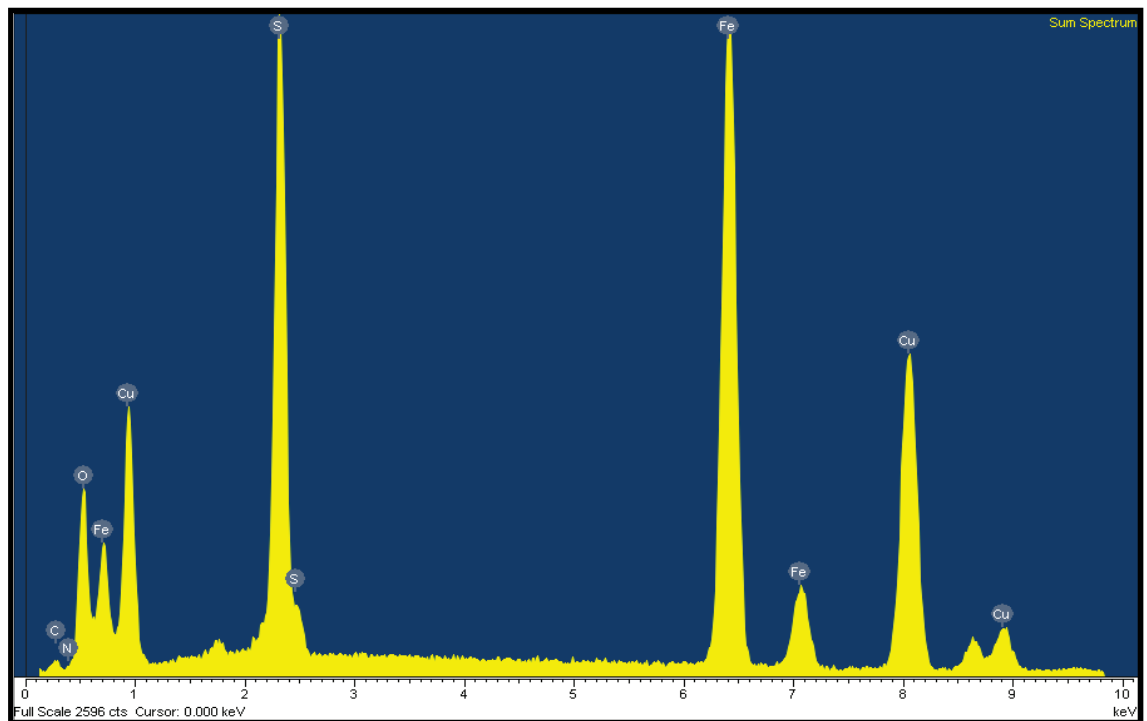
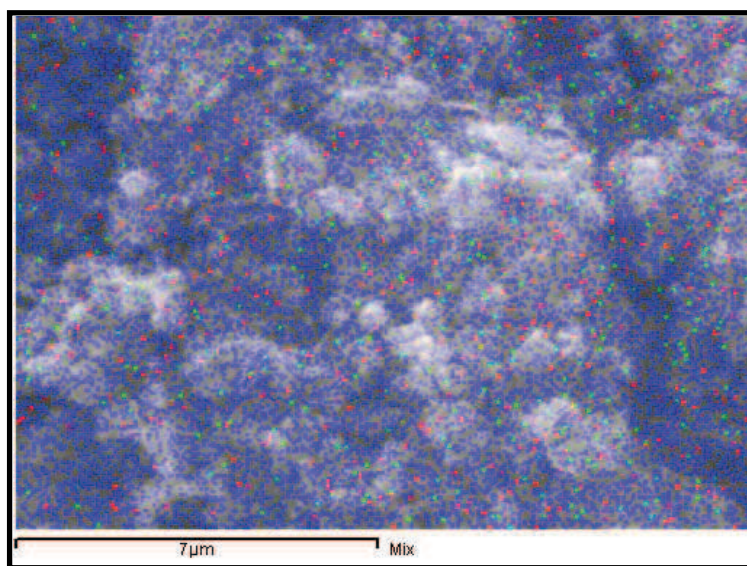


Figura 32. Espectro EDX Cu-Fe-S-MA solvotermal a partir de sales (**Muestra 4**).

Tabla 17. Datos experimentales espectro Cu-Fe-S-MA solvotermal (**Muestra 4**)

Elementos	Intensidad	%peso	% Atómico
C	0.2400	6.39	14.65
N	0.1472	2.17	4.26
O	0.6353	25.88	44.57
S	0.7001	15.17	13.04
Fe	0.9530	27.15	13.40
Cu	0.8322	23.24	10.08

**Figura 33.** Mapping Cu-Fe-S-MA solvotermal. Rojo: Cu; Verde: Fe; Azul: S. (**Muestra 4**)

3.1.4. Análisis Termogravimétrico

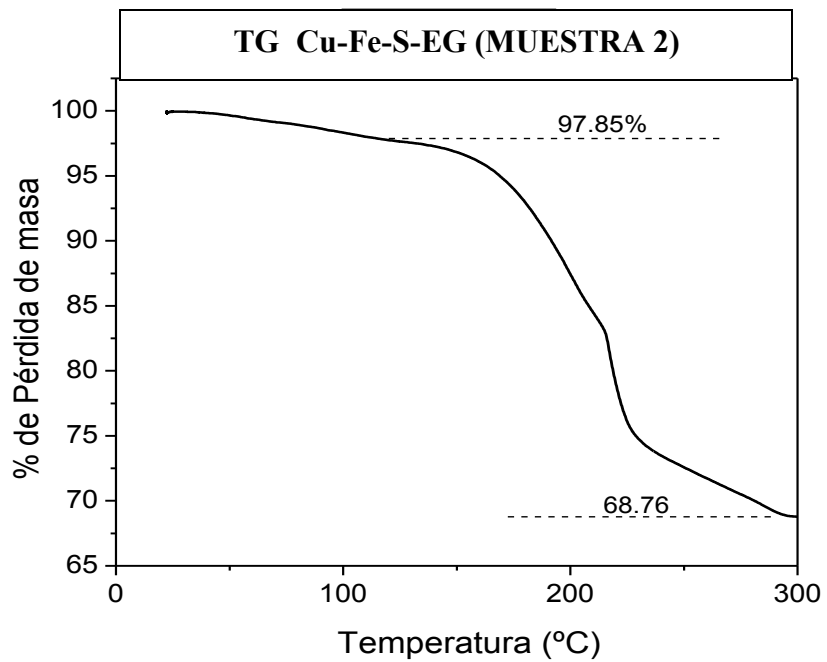


Figura 34. Análisis Termogravimetrico (TG) Cu-Fe-S-EG solvotermal (**Muestra 2**)

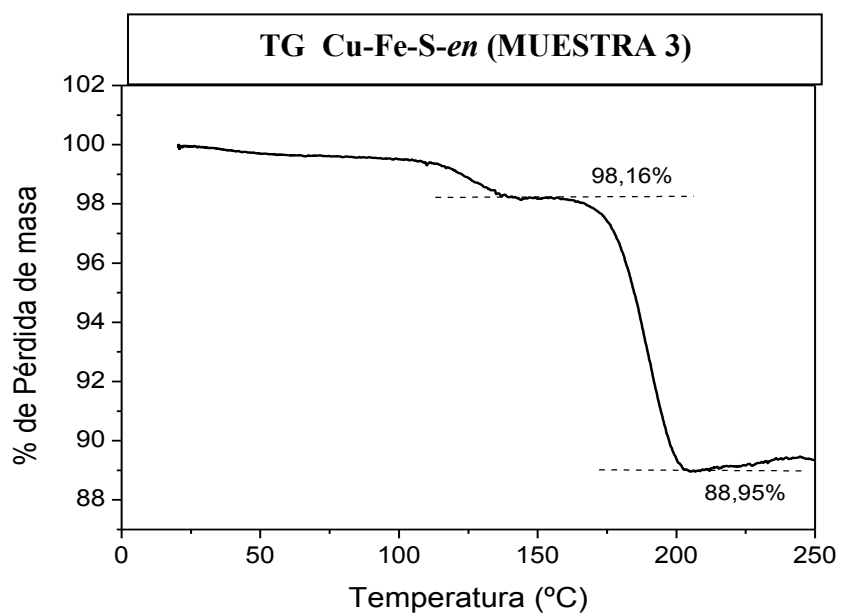


Figura 35. Análisis Termogravimetrico (TG) Cu-Fe-S-en solvotermal. (**Muestra 3**)

Las muestras, Cu-Fe-S-EG (Muestra 2) y Cu-Fe-S-*en* (Muestra 3) fueron analizadas con el fin de comparar el comportamiento de cada una de ellas. En este análisis no se efectuó el análisis térmico de Cu-Fe-S-MA debido a que la muestra presentaba características muy magnéticas lo que arrojaba un TG muy distorsionado, por lo que optó por trabajar con las muestras 2 y 3.

En cada uno de los casos, el tratamiento térmico ha consistido en una rampa de calentamiento de 5°/min hasta una temperatura máxima de 650°C, temperatura, de manera de asegurar un cambio en cada una de las muestras.

Los resultados de los análisis termogravimétricos se presentan en las figuras 34 y 35.

En la figura 34 se puede apreciar dos caídas de peso. La primera pérdida corresponde a un 2.15% en masa, lo que se considera como pérdida de solvente de lavado. En la segunda caída se observa que la Cu-Fe-S-EG, empieza a perder peso a los 134°C y donde este se detiene cuando la temperatura alcanza 292°C aproximadamente, lo que significa en pérdida de masa de un 29.09%. Dicho porcentaje corresponde a 1.24 mol de etilenglicol (EG) por unidad fórmula de calcopirita (CuFeS₂), quedando reflejado en la fórmula (EG)_{1.24}CuFeS₂.

En la figura 35 se pueden apreciar dos caídas de peso. La primera pérdida corresponde a un 1.84% en masa, lo que se considera como pérdida de agua. En la segunda caída se observa que la Cu-Fe-S-*en* empieza a perder peso a los 143°C y donde este se detiene cuando la temperatura alcanza 200°C aproximadamente, lo que significa en pérdida de masa de un 9.21%. Dicho porcentaje corresponde a 0.31 mol de etilendiamina (*en*) por unidad fórmula de calcopirita (CuFeS₂), como queda reflejado en la fórmula (*en*)_{0.31}CuFeS₂.

CAPITULO IV.

DISCUSIONES

Se ha realizado la síntesis solvotermal de compuestos inorgánicos partiendo de reactivos cuyos elementos activos, para estos fines, son esencialmente cobre, hierro y azufre. Éstos son mezclados, purgados de oxígeno y homogeneizados en solventes con cierta capacidad dadora.

El resultado de las síntesis, resumido en el párrafo anterior, fue informado en la parte de los resultados, divididos en dos grupos:

- ❖ Reactantes en estado iónico
- ❖ Reactantes en estado elemental.

En ambos grupos, se informó preparaciones en tres solventes diferentes:

- ❖ Etilenglicol (EG)
- ❖ Etilendiamina (*en*)
- ❖ Metilamina (MA)

Es decir se trabajó con seis síntesis diferentes y en ciertas ocasiones, en donde el tiempo de reacción jugó un rol importante, se consideró como una síntesis diferente, como en el caso en que se utilizó etilenglicol como solvente, agregándose así una séptima preparación.

Todo lo antes mencionado es resumido en la siguiente tabla, que es la unión de las tablas 6 y 7 mostradas en la parte experimental. En todas ellas la relación molar de las especies activas como reactantes para S: Cu: Fe son 3: 1: 1, teniendo presente que la misma relación en los productos debiera ser 2: 1: 1.

A continuación se discutirán los resultados en función de la posibilidad de resolver la estructura y no necesariamente en el orden mostrado de la parte experimental.

Tabla 18: Condiciones de síntesis

Muestra	Condición de reactantes	Solvente	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (hrs)
M1	Sal	EG	180-200	24
M2	Sal	EG	180-200	48
M3	Sal	<i>en</i>	110-140	48
M4	Sal	MA	80-100	76
M5	Elemental	EG	180-200	48
M6	Elemental	<i>en</i>	110-140	48
M7	Elemental	MA	80-100	76

El primer acercamiento para interpretar los resultados de las síntesis, fue comparar los patrones de difracción de cada una de las muestras, con aquellos elegidos como referencia, mencionados previamente en esta tesis, CuFeS₂(I42D), KCuFeS₂(I4/mmm) y LiCuFeS₂(P $\bar{3}$ m1). Una vez comparados, la coincidencia o no coincidencia dará el punto de partida para continuar con el análisis.

Muestra M1

Según lo antes dicho, coincidió con la estructura de la calcopirita CuFeS₂, tal cual lo revela la superposición de los difractogramas en la figura 36. Aunque los picos son claramente más anchos, indicativo de un tamaño nanométrico de las partículas, la coincidencia es bastante buena. También es posible observar que las señales 2, 3 y 4 corresponden, cada una, al traslape de dos planos asignados a la calcopirita, tal como es indicado en la tabla 18.

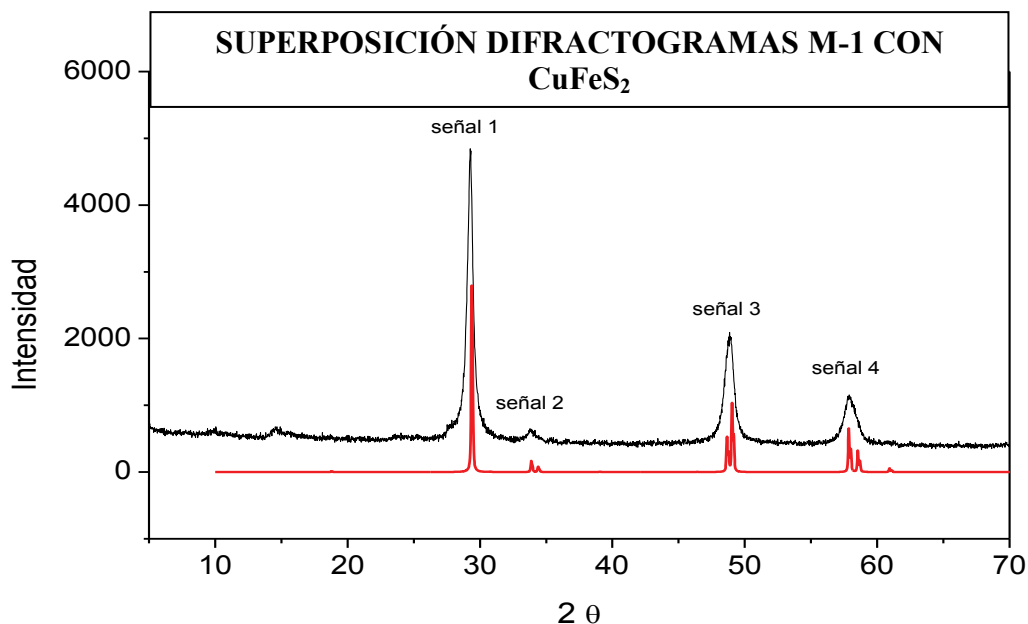


Figura 36. Superposición difractograma Cu-Fe-S-EG (M-1) con el difractograma calculado de CuFeS₂.

Podemos entonces indexar los picos del difractograma de la muestra M1 con aquellos obtenidos desde la calcopirita teórica. (tabla 19)

Tabla 19. Indexación de picos para la muestra M1segun referencia de CuFeS₂ teórico. Se indican las distancias, el ángulo y el plano de cada señal.

Señal	d Å	2θ	hkl
1	3.04	29.30	1 1 2
2	2.65	33.78	020/004
3	1.86	48.86	220/024
4	1.59	57.88	132/116

Con esta indexación, es posible asignar el sistema cristalino para el compuesto M1 como tetragonal y los valores de las constantes de la celda unitaria $a=5,2864 \text{ \AA}$ y $c=10,41020 \text{ \AA}$.

Respecto de este mismo compuesto, las micrografías SEM, revelan una morfología de láminas, del orden de los nanómetros, que se conglomeran en estructuras mayores que asemejan rosas (nanorosas). El tamaño de partícula (hojuelas), obtenido a partir de las micrografías es de alrededor de entre 50 y 100 nm de ancho, y de aproximadamente 1 μ m de ancho y de largo.

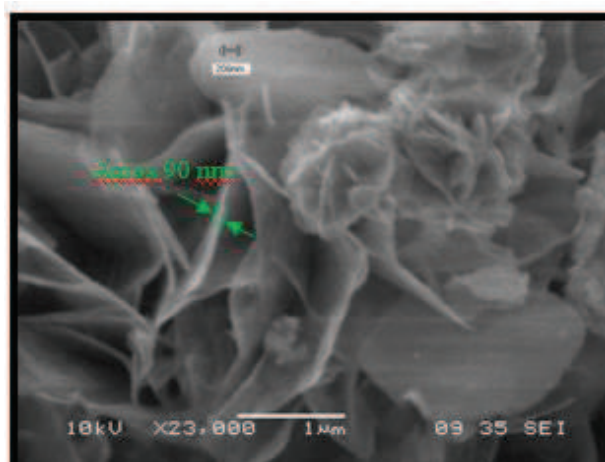


Figura 37. SEM Cu-Fe-S-EG (M-1) indicando el ancho de lámina.

MUESTRAS M3 Y M6

Estas dos muestras son el producto de síntesis de cobre hierro y azufre en solvente etilendiamina. Son los productos que presentaron la mejor cristalinidad, no mostrando diferencias estructurales observables entre ellas a partir del análisis de difracción de rayos-x. Aun teniendo ambas buena cristalinidad, sí es posible observar que el producto obtenido a partir de las sales es menos cristalina que aquel obtenido a partir de los elementos.

La superposición de los difractogramas mostrados en la fig. 38, da cuenta que se trata del mismo producto.

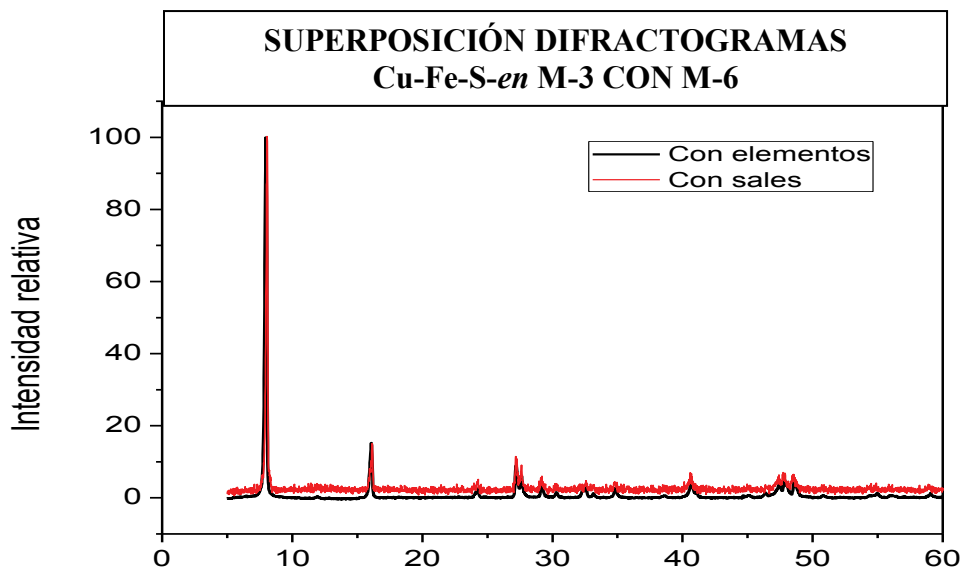


Figura 38. Superposición difractograma Cu-Fe-S-en (M-3) con el difractograma Cu-Fe-S-en (M-6).

Independiente de la diferencia en la cristalinidad de los productos, que pudiera deberse a diferencias entre las variables experimentales, el estudio cristalográfico de los patrones de difracción de rayos-x, arrojó como resultado que se debe descartar en primera instancia las estructuras que se tomaron como referencia para este estudio. Es decir podemos asegurar que no se trata de las estructuras CuFeS₂(I42D), KCuFeS₂(I4/mmm) ni LiCuFeS₂(P $\bar{3}$ m1), aunque en primera instancia, en todas ellas el pico más intenso aparece a ángulos más bajos. Un estudio un poco más minucioso, aunque no completo, mostró que la estructura en cuestión podría pertenecer al sistema ortorrómbico p, con constantes de celda de a=11.027 Å, b=9.925 Å y c=4.354 Å. La coincidencia con una estructura calculada para esta celda se muestra en la fig. 39.

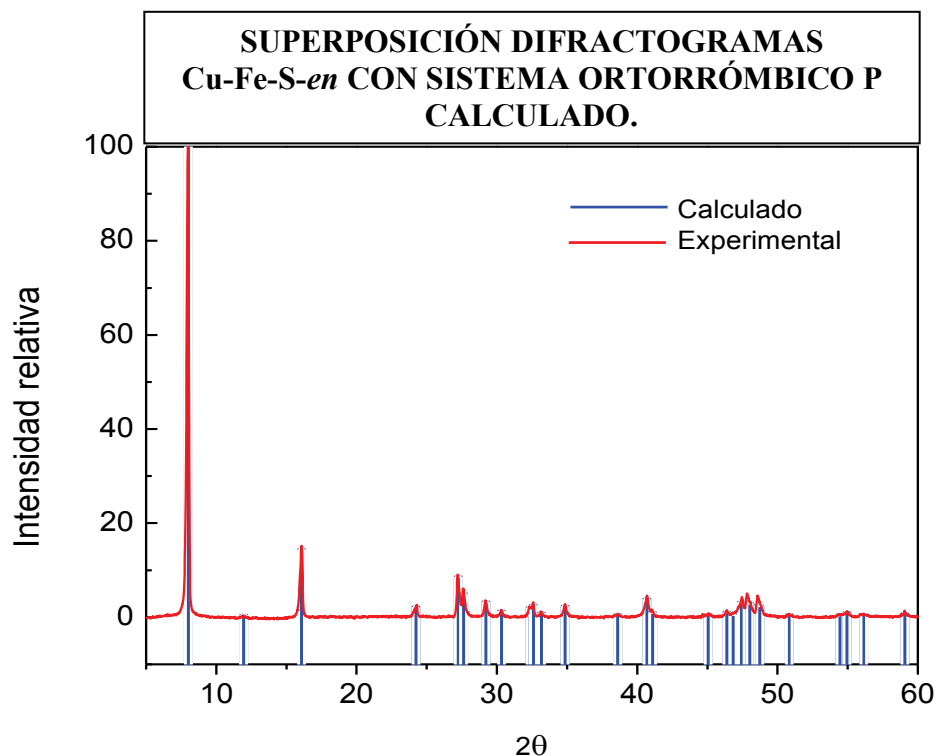


Figura 39. Superposición difractograma Cu-Fe-S-en (M-3) con el difractograma sistema ortorrómbico p La calculado.

acuerdo a la estructura planteada.

Tabla 20. Indexación para la muestras M3 y M6, según patrón para sistema ortorrómbico calculado. Se indican las distancias, el ángulo y el plano de cada señal.

d(Å)	2θ	h k l
11,037066	8,0041	100
7,394131	11,9595	110
5,510072	16,0724	200
3,670831	24,2263	300
3,270394	27,2466	021
3,225244	27,6355	211
3,053999	29,2186	
2,944849	30,3271	320

2,764168	32,362	400
2,744592	32,5993	
2,69797	33,1787	311
2,571108	34,8669	
2,330118	38,6084	401
2,215757	40,6868	
2,194858	41,0916	112- 500
2,010195	45,0636	241
1,956246	46,3778	150
1,938494	46,8277	
1,915545	47,4229	
1,900376	47,8249	
1,893396	48,0123	
1,872315	48,5875	302
1,867134	48,7311	250
1,794715	50,8341	132
1,683555	54,4574	412
1,669388	54,9583	611
1,636871	56,1455	042

Dado que se trata de un sistema primitivo, la red se define por puntos en los vértices de un paralelepípedo con dimensiones tal como muestra la figura 40.

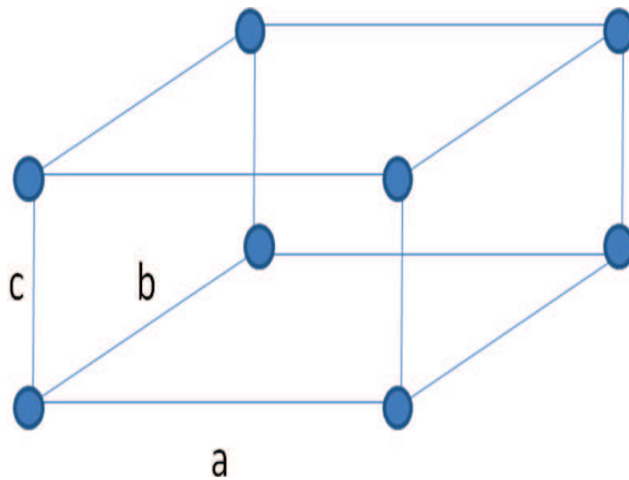


Figura 40. Red primitiva

Si adecuamos los ejes cristalográficos para compararla con la estructura del compuesto KCuFeS_2 , el mismo paralelepípedo de la figura anterior quedaría de la siguiente manera (fig.41).

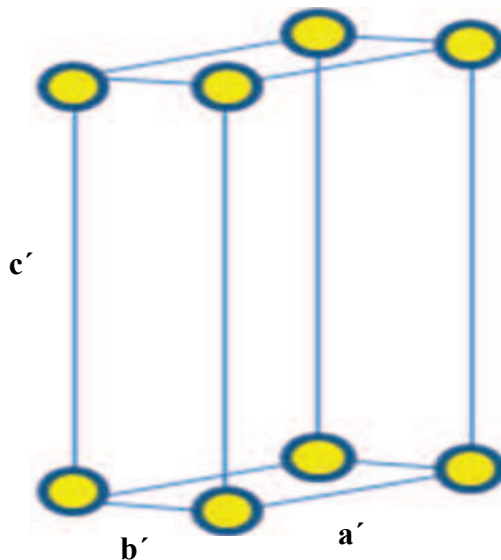


Figura 41. Red representativa modificada de acuerdo a ejes cristalográficos de CuFeS_2 .

De esta manera es posible proponerlo como una estructura equivalente a la estructura laminar del compuesto KCuFeS₂ pero distorsionado de la siguiente manera

- Constante a (3.837 Å) de KCuFeS₂ expandida a a' = 4.354 Å
- Tres veces constante b (11.51 Å) de KCuFeS₂ contraída a b' = 9.925 Å
- Constante c (13.384 Å) de KCuFeS₂ modificada por una especie intercalada diferente a c' = 11.027 Å.

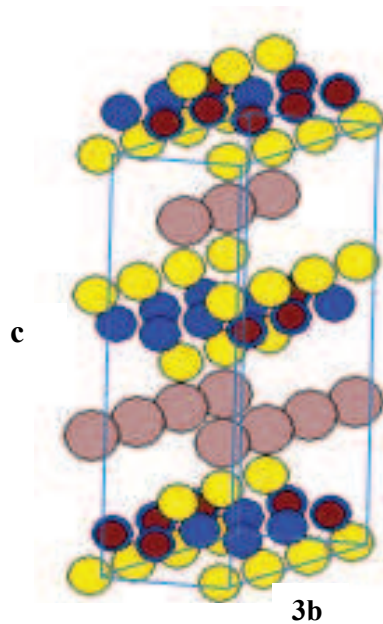


Figura 42. KCuFeS₂(a x 3b x c)

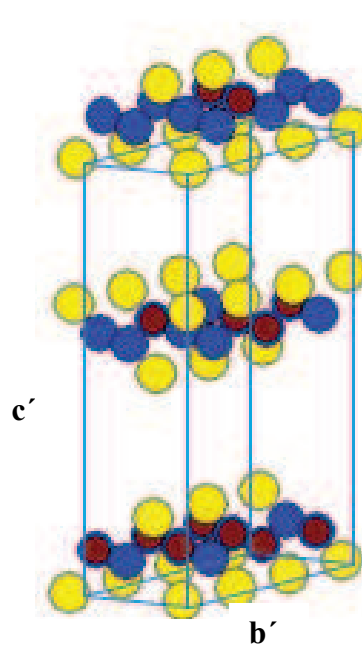


Figura 43. en-CuFeS₂(a' x b' x c')

Si bien, una transformación de este tipo solo puede ser presentada como una proposición de estructura, no está del todo en desacuerdo con otro tipo de compuestos de intercalación propuestos para este mismo tipo de familias.

Un ejemplo de ello es la intercalación, a partir de la estructura del compuesto KCuFeS₂, de polióxido de etileno en la matriz laminar [CuFeS₂]⁻ con estructura tipo Th₂Cr₂Si. Éste último es comparado con el intercalado con etilendiamina en la fig. 45. En cada uno de ellos se observan tres señales principales que pudieran ser consideradas equivalentes.

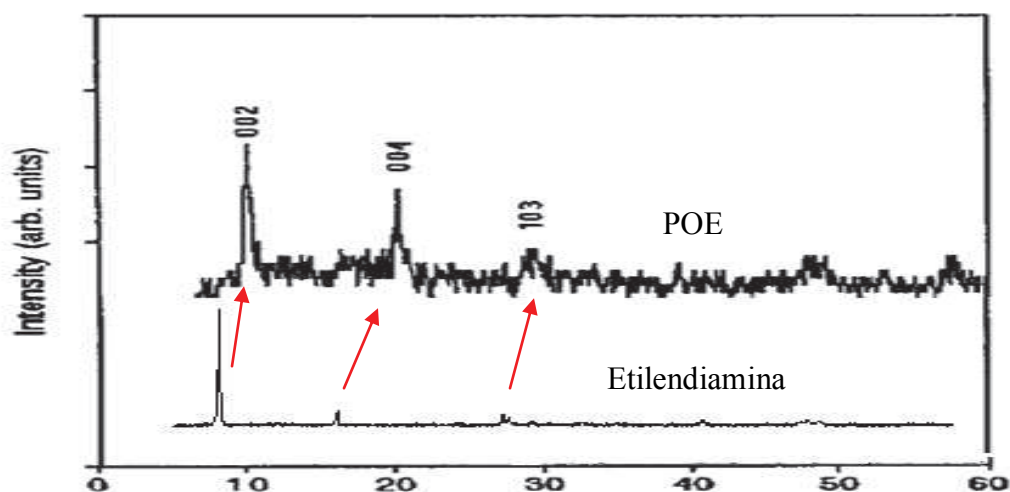


Figura 44. Comparación de señales de compuestos de intercalación POE-CuFeS₂ y *en*-CuFeS₂

En lo relativo a la proporción de etilendiamina intercalada, el análisis termogravimétrico antes informado (fig. 35) indica un contenido de etilendiamina equivalente a 0.31 mol por mol de CuFeS₂. Este contenido se deduce de una pérdida de peso cercano a los 170°C, indicativo de una liberación de la etilendiamina, más allá de lo que se pudieran considerar fuerzas intermoleculares amina-amina, que se vería reflejado alrededor de los 120°C. En el termograma correspondiente, también se observó una pérdida de peso alrededor de esa temperatura y justamente fue adjudicado a pérdida de etilendiamina libre.

Respecto de la cristalinidad de las muestras, es importante mencionar que la muy buena cristalinidad, reflejada por la calidad de los difractogramas para el compuesto en cuestión, se debería a que dado que la etilendiamina posee dos grupos amino terminales, éstos tienden a organizar la estructura cristalina desde su primera formación, por medio de uniones nitrógeno-metal, permitiendo así un ordenamiento mayor de la estructura.

Por último, la estructura propuesta da cuenta de una estructura laminar similar a la estructura correspondiente al compuesto de referencia KCuFeS₂. En esta, el potasio ocupa posiciones con coordinación cúbica de iones sulfuro entre láminas con uniones covalentes [CuFeS₂]. Para el caso de este compuesto, se considera a la etilendiamina, anclando dos láminas opuestas por medio de interacciones metal-nitrógeno. En el compuesto KCuFeS₂, la distancia interlaminar, considerada esta como la distancia entre planos de azufre dirigidos hacia el espacio interlaminar, es de alrededor de 4.47 Å y el ancho de cada lámina covalente, considerada esta como la distancia entre planos de azufre de una misma lámina, es de alrededor de 2.23 Å. Si suponemos que esta última se mantiene inalterada en el compuesto intercalado con etilendiamina, entonces la distancia interlaminar correspondería a alrededor de 3,29 Å, espacio en el cual se alojarían las moléculas de etilendiamina. Por otro lado, la distancia entre átomos metálicos, a lo largo del eje z, entre láminas opuestas, para el caso del intercalado con etilendiamina es de alrededor 5.5 Å. Además el largo total de una molécula de etilendiamina es de alrededor de 3.7 Å, incluyendo en esto la mitad de dos distancias de un enlace medio nitrógeno-metal. Si además se suma una cantidad equivalente a dos medios enlaces metal-nitrógeno, con origen en el metal (2.2 Å) daría un total de 5.9 Å. Finalmente, es posible decir que dado que la distancia metal-metal entre láminas es de alrededor de 5.5 Å y la intercalación perpendicular de la etilendiamina entre láminas podría abarcar una distancia similar (5.9 Å), entonces es posible proponer que la etilendiamina

se orienta entre láminas, perpendicular a ellas uniendo átomos metálicos a lo largo del eje z. Esto es esquematizado en las siguientes figuras.

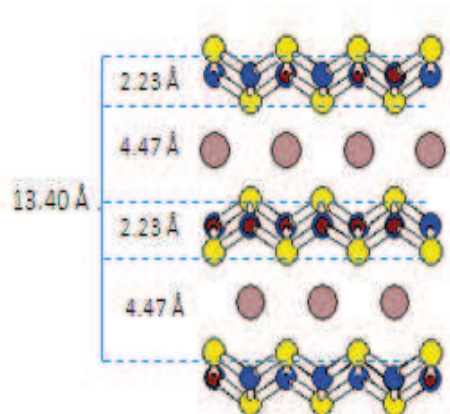


Figura 45. Esquema de KCuFeS_2 mostrando distancias a lo largo del eje z.

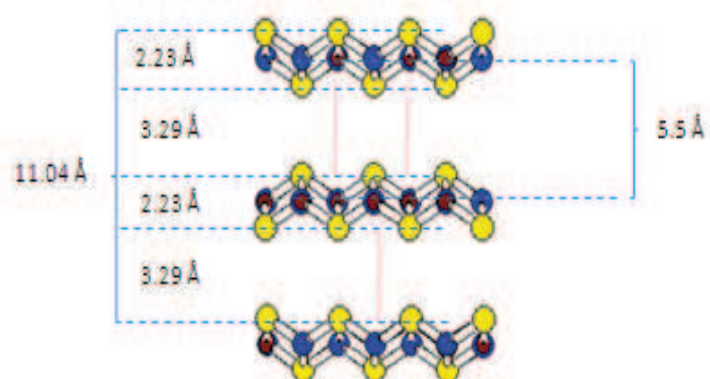


Figura 46. Esquema de en-CuFeS_2 mostrando distancias a lo largo del eje z.

MUESTRAS M2 Y M5

Estas corresponden a los productos de reacción utilizando etilenglicol (EG) como solvente. Éstas muestran un pico principal a bajo ángulo de alrededor $2\theta=11$.

Si se toma como base el mismo análisis realizado para el caso del compuesto intercalado con etilendiamina, y asumiéndolo como especulación debido a que se fundamente en un solo pico, es posible asignar la señal principal correspondiente a una distancia de aprox. 8.04 \AA a la distancia entre planos 001 en la celda unitaria. El esquema para este compuesto, incluyendo las distancias se muestra en la figura 47.

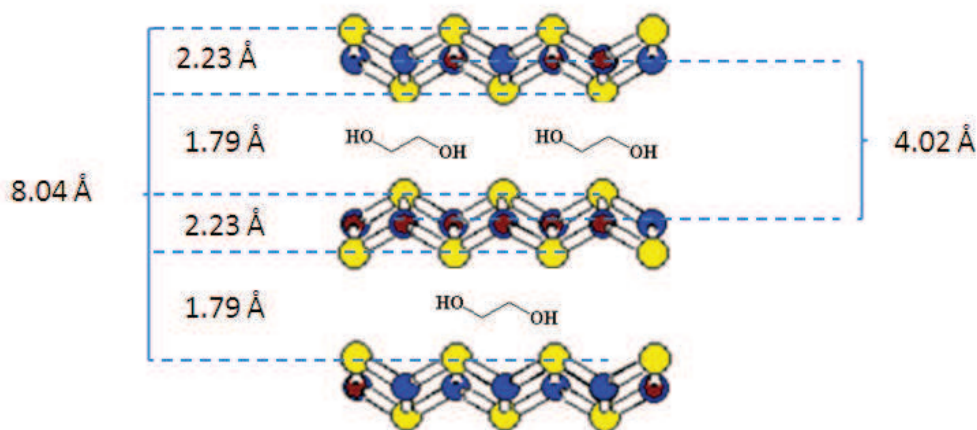


Figura 47. Esquema de EG-CuFeS₂ mostrando distancias a lo largo del eje z.

En este caso dada la distancia interlaminar más pequeña, la molécula de solvente debería orientarse con su eje principal entre las láminas y paralelo a ellas. Esto además es justificado dado que la capacidad dadora del átomo de oxígeno es menor que la del nitrógeno de la etilendiamina por un lado y a la capacidad de formar puentes de hidrógeno por otro, de tal manera que la molécula de etilenglicol se estabiliza dentro del espacio interlaminar como lo hace en su estado de solvente puro.

Desde el punto de vista de la estequiometria, ya fue mencionado que la pérdida de peso en el análisis térmico, entre aproximadamente 170 ° C y 300 ° C se debe a la salida del etilenglicol. Esta pérdida de aproximadamente 1.25 mol por mol de CuFeS₂ da cuenta de una fórmula equivalente a (EG)_{1.25}CuFeS₂.

MUESTRAS M4 Y M7

Estas corresponden a los productos de reacción utilizando metilamina (MA) como solvente. En ambas aparecen varias señales claras, sin embargo, tres de ellas se repiten en ambos difractogramas, a alrededor de $2\theta = 8.7$, 26 y 45. Al igual que en el caso del intercalado con EG, se asumirá la estructura propuesta de la etilendiamina como estructura base. Siendo así, y dada la baja calidad de los productos, lo único que es posible analizar superficialmente es la constante de celda c, deducida de $2\theta = 8.7$. La distancia correspondiente a este ángulo, asignada al plano 001 es de 10.15 Å. De esta manera, el esquema del compuesto intercalado y sus distancias a lo largo del eje z se muestra en la figura 48.

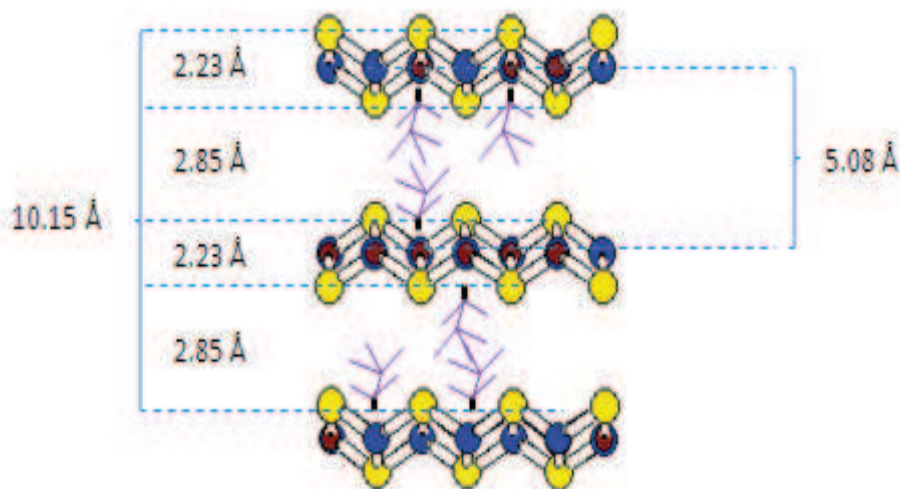


Figura 48. Esquema de MA-CuFeS₂ mostrando distancias a lo largo del eje z.

En este caso, las moléculas de metilamina por ser mar pequeñas y pueden organizarse dirigiendo su par libre hacia los centros metálicos de las láminas covalentes. Se producirá entonces una interacción apolar-apolar entre los grupos metilos de la amina primaria, generando un espacio interlaminar coherente con esa interacción, cercano al mostrado por el compuesto intercalado con etilendiamina.

CAPITULO V.
CONCLUSIONES

La variación estructural con la temperatura y presión del sistema solvotermal en comparación con otras especies sugieren de un modo contundente la existencia de un equilibrio dinámico entre los estados de oxidación entre los tres elementos que forman la estructura, abriendo la idea de que es quizá ese mismo equilibrio, lo que le confiere estabilidad a la nanoestructura sintetizada en los diferentes solventes.

Las imágenes obtenidas por SEM reflejan que los solventes utilizados para cada experiencia solvotermal, tienen influencia en el control de la morfología del material, lo que es una evidencia interesante para preparaciones que utilicen este tipo de método de síntesis y para obtener calcogenuros con morfologías especiales.

De los datos mostrados en los capítulos anteriores, se deduce que se ha obtenido, a través de una síntesis solvotermal, calcopirita nanoestructurada, a partir de precursores en estado iónico, es decir sales de cloruro cuproso, cloruro férrico y tiourea como fuente de azufre a tiempos cortos. Es posible que, dado que es primer producto de reacción, ésta reacción sea cinéticamente favorable, en comparación con tiempos mayores en donde se obtuvo una fase bidimensional pudiendo ser éste último un producto termodinámicamente mas estable. El mencionado proceso de síntesis utilizado para la obtención de calcopirita, se basa en la importancia de manejar nuevos métodos de química suave para la obtención de nuevas fases o nuevas morfologías como las obtenidas en esta tesis. Es importante mencionar que el método da lugar a fases con tamaños de partículas nanométricos.

Las observaciones realizadas sugieren que el compuesto intercalado con etilenglicol puede ser formado a partir de una mezcla estequiométrica de los precursores, ya sean estos sales o elementos, por un periodo aproximado de 48

horas, tiempo suficiente para obtener un tamaño del cristal a escala nanométrica. La fase nanoestructurada es obtenida utilizando un sistema cerrado con temperaturas sobre 30-50°C por sobre la temperatura de ebullición del solvente utilizado.

La poca cristalinidad de la fase intercalada con etilenglicol, especialmente en los planos perpendiculares al *00l*, se debe a que el etilenglicol se mantiene como solvente en el espacio interlaminar, no interaccionando de manera importante con los centros metálicos debido a su baja capacidad dadora.

Para el compuesto intercalado con etilendiamina, se obtuvo una buena cristalinidad debido a la capacidad que tiene este solvente de organizar estructuras, debido a sus dos centros dadores. De esta manera se pudo establecer de manera relativamente razonable una estructura para este compuesto, que finalmente fue informado como ortorrómbico p. También fue mostrado en la discusión de los resultados, que es posible considerar esta estructura como proveniente de un sistema tetragonal distorsionado. De esa manera fue posible compararla con aquella tomada como referencia KCuFeS₂ y sus constantes de celdas, espacio interlaminar y orientación de la molécula fueron obtenidos.

La estabilidad de la estructura tipo Th₂Cr₂Si del KCuFeS₂, se basa fundamentalmente en que en las láminas covalentes, a diferencia de lo que ocurre en la calcopirita, el hierro tendría estado de oxidación +2. Para el caso de los compuestos preparados en el marco de esta tesis, no es posible asegurar el estado de oxidación del hierro, sin embargo, el hecho de que exista laminas covalentes es un indicio de que las especies nitrogenadas están otorgando carga a la lámina y podría ser especialmente al hierro, estabilizando así la estructura y haciéndola similar al caso de KCuFeS₂. Entonces, también es

posible concluir que estas reacciones son conducidas por la transferencia de carga desde el agente dador hacia el compuesto laminar anfitrión.

Finalmente, se concluye que, el presente trabajo muestra que aminas pueden producir estructuras bidimensionales mediante una simple ruta experimental, utilizando ya sea sales de cobre, hierro y tiourea o los metales y no metales como elementos, en el medio de alquilaminas.

El trabajo realizado muestra que cada uno de los solventes utilizados etilenglicol (EG), etilendiamina (*en*) y metilamina (MA), son buenos medios dispersivos de los materiales precursores, además de jugar un importante rol en la nucleación, homogeneidad y en el crecimiento de los cristales, con diferentes morfologías dependiendo del solvente utilizado.

CAPITULO VI.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Fuentes, J. Viñals, O. Herreros “*Hydrometallurgy.*”, HYDROM-02814, (2008).
- [2] Fathi Habashi, “*Chalcopyrite, Its Chemistry and Metallurgy*” Mc-Graw Hill International Book Company (1979)
- [3] A.González Aravena, “Influencia de la acción química del Oxígeno en la Lixiviación Química y Biológica de la Calcopiritaa 70°C”. *Tesis Facultad de Física y Matemáticas, Universidad de Chile. Santiago (2010).*
- [4] R. Padilla, P. Zambrano y M.C. Ruiz, “Cinética de la Lixiviación de la Calcopirita Sulfurizada”. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción (2002).
- [5] V. Sánchez, “Development, structural characterization and physical properties of chalcopirite-type semiconductor materials”. Departamento de Química, Universidad Católica del Norte.
- [6] M. Souilah, X.Rocquefelte, A. Lafond, C.Guillot-Deudon, J.P. Morniroli, J.Kessler, “Thin Solid Films”, 517 (2009) 2145.
- [7] R. Edelbro, A. Sandstrom, J.Paul, “Applied Surface Sciencie” 206 (2003) 300.
- [8] P.Palacios, K.Sánchez, J.C. Conesa, J.J. Fernández, P. Wahnón, “Thin Solid Films” 515 (2007) 6280.
- [9] I. Aguilera, P. Palacios, P. Wahnón, “Thin Solid Films” 516 (2008) 7055.
- [10] P. Palacios, I. Aguilera, P. Wahnón, “Thin Solid Films” 516 (2008) 7070.

- [11] S. Laksari, A.Chahed, N. Abbouni, O. Benhelal, B. Abbar, "Computational Materials Science" Elsevier 38 (2006) 223.
- [12] M.Oledzka,K.V.Ramanujachary and M.Greenblantt, "*Materials Research Bulletin*", vol. 31, N°12, pp1491-1499 (1996)
- [13] R.M. Fong, J.R.Dahn, R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein and C.H.W. Jones, *Physical Review*, B39, 4424 (1989).
- [14] Mitchell and J. Ibers, *Chem. Rev.*,Vol 102,1929-1952, (2002)
- [15] C.M.Julien, *Materials Science and Engineering*, Vol.R40, 47-102,(2003)
- [16] J.Llanos, C.Contreras and C.Mujica, *Materials Research Bulletin*, Vol.28, 39-44, (1993)
- [17] J.Llanos, A.Buljan and C.Mujica, *Bol. Soc. Chil.Quím*, Vol.40, 227-231, (1995)
- [18] C. Mujica, R. Durán, J. Llanos and R. Clavijo, *Material Research Bulletin*, Vol.31, No5, 483-486, (1996).
- [19] S.Yu, Y.Wu, J.Yang,Z.Han, Y.Xie, Y.Qian and X.Liu, *Chem. Mater*, Vol.10, 2309-2312, (1998).
- [20] www.wikipedia.com "Intercalation"
- [21] M. Stanley Whittingham, "*Intercalation Chemistry and Energy Storage*" *Journal of Solid State Chem*, Vol. 29, 303-310 (1979)
- [22] C.M.Julien, "*Materials Science and Engineering*" R40, 47-102 (2003)
- [23] M.Stanley Whittingham, *Prog. Solid St. Chem.*, Vol.12, 41, (1978)
- [24] Y. Jing, Q. Pan, Z. Cheng, X. Dong, Y. Xiang, " *Direct Thermal Intercalation of amine into layered MoO₃*". *Materials Science and Engineering B* 138 (2007) 55-59

- [25] M.Nakayama, H.Ikuta, Y.Uchimoto and M.Wakihara, "*Journal Physical Chemistry*", B 107, 10603-10607 (2003)
- [26] Pfeiffer P. H, "*Cerámicos de litio, una fuente importante de producción de energía*" Materiales avanzados, Instituto de Investigaciones de Materiales UNAM, Núm. 4, 13-18 (2005).
- [27] West Anthony R., "*Solid State Chemistry and Its Applications*", Editorial John Wiley & Sons Ltd, (1992).
- [28] Gutierrez W. C., "*Las Nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial*", Revista Contacto Nuclear, 24-29.
- [29] X.Chen and R.fan, *Chem.Mater.*, Vol.13, 802-805, (2001)
- [30] S. Kar and S. Chaudhuri, *Chemical Physic Letter*, Vol 398, 22-26, (2004)