

**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA**



**Nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos  
con directores de estructura  
Obtención y Estudio de sus Propiedades**

TESIS PRESENTADA A LA UNIVERSIDAD DE CHILE PARA OPTAR  
POR EL GRADO DE DOCTORA EN QUÍMICA

POR

**ZORAYA ELENA LÓPEZ CABAÑA**

Director: Dr. Guillermo González Moraga

**Santiago, Chile**

**2009**

**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**

**INFORME DE APROBACIÓN**  
**TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la tesis de doctorado presentada por la candidata

**ZORAYA ELENA LÓPEZ CABAÑA**

Ha sido aprobada por la Comisión informante de Tesis como requisito para optar al grado de Doctora en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 14 de agosto del 2009.

**Director de Tesis:**

Dr. Guillermo González Moraga .....

**Comisión informante de Tesis:**

Dr. Eduardo Soto (Presidente) .....

Dr. Víctor Fuenzalida .....

Dr. Humberto Gómez .....

Dr. Jaime Llanos .....

☆ Dedico todo mi esfuerzo a dos seres con un corazón inmenso, mis padres: Carmen Elena y Eusebio Antonio (a su memoria) por su amor, dedicación y apoyo incondicional en todos mis proyectos. Gracias a Dios y a la vida por tan hermoso regalo.

*Zoraya Elena*

## AGRADECIMIENTOS

En este momento veo realizado un sueño y completado este gran reto, es por ello que de todo corazón quiero agradecer totalmente a **Dios** por todo lo que me ha regalado en esta vida: mis padres, mi hermano, mi familia, mis amigos y especialmente por conducirme por este camino y llegar hasta donde estoy en el presente. Gracias por esta nueva y gran oportunidad y por darme toda la fortaleza necesaria para culminar con éxito este proyecto.

Quiero también agradecer:

A mis **padres**: Carmen Elena y Eusebio Antonio, seres de gran calidad humana y noble corazón; gracias a sus enseñanzas he aprendido que las metas de vida se logran con trabajo, esfuerzo, dedicación y mucho amor, “*las situaciones pueden ser difíciles pero no imposibles de resolver*”. *Mami*, gracias por tu apoyo al momento de iniciar este nuevo camino profesional, y por entregarme tu amor en los momentos difíciles. *Papi*, ahora mi ángel de la guarda, gracias por continuar guiando mi camino y ayudándome en todo lo que te he pedido.

A mi **familia**, mi hermano --*Javier Antonio*--, abuela, tías, tíos y primos por todo su apoyo y amor a pesar de la distancia, gracias por estar conmigo siempre.

Al **Prof. Guillermo González Moraga**, director de esta tesis, por depositar en mí su confianza, por transmitirme sus valiosos conocimientos y experiencias; y por brindarme su apoyo en todo momento.

A las personas que conforman el **laboratorio de síntesis inorgánica y electroquímica**, de la Facultad de Ciencias, Universidad de Chile: los profesores Nicolás Yutronic, Carlos Díaz, Eglantina Benavente, María Santa Ana, Erika Lang, Fernando Mendizábal, Paul Jara; por su gran apoyo, ayuda y amistad. A los estudiantes actuales, a los que ya

no están -- Harold y Yuri --, y a todos los que han pasado a través de los años por este laboratorio; por esas buenas conversaciones que hacían mas ameno el día de trabajo. A mi compañera del doctorado y oficina, Lorena Barrientos, por su ayuda en todo momento y lo más valioso su amistad. Al Dr. Juan Merchán, por estar siempre dispuesto a ayudar y transmitir sus conocimientos.

A los integrantes de la **comisión** por su buena disposición en la evaluación de este largo proceso, 5 años, que hoy culmina.

A las personas que representan a la **Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas**, y al **Programa de Doctorado en Química** de la Universidad de Chile, por el apoyo brindado y las facilidades otorgadas para finalizar con éxito mis estudios de Doctorado.

Al **DAAD** (Deutscher Akademischer Austauschdienst) por la beca otorgada para realizar el doctorado y las facilidades en mis estadías de investigación en Alemania. Al Proyecto **ICM N° P06-022-F "MAGNETISMO BÁSICO Y APLICADO"** por el financiamiento para culminar mi tesis doctoral.

Al **Prof. Dr. Rudolf Reichelt** del Institut für Medizinische Physik und Biophysik Universitätsklinikum Münster, Münster, Alemania; por su buena disposición, receptividad y gran apoyo especialmente en los momentos más difíciles enfrentados durante mi estadía es su laboratorio. También le doy las gracias a sus colaboradores Werner Stracke y Ulrike Keller.

Al **Prof. Dr. Hans-Jörg Deiseroth** y a sus colaboradores Dr. Christof Reiner, Jennifer Hermann y Özgül Gün, por su buena disposición y ayuda durante mi estadía en el laboratorio de Anorganische Chemie, Fachbereich 8 Chemie-Biologie, Universität Siegen, Siegen, Alemania.

A mi madre profesional **Dra. Gema González Vásquez** por su apoyo al momento de decidir tomar este nuevo rumbo que se llama Chile. A sus colaboradoras Lic. María Elena Gómez y Sra. Lisbeth Lozada del Laboratorio de Materiales, Instituto de Investigaciones Científicas, Los Teques, Venezuela; por su ayuda en los análisis térmicos y la preparación de las muestras para los análisis de microscopía electrónica.

A Marisol Lagos, por su mano amiga y apoyo incondicional.

A la Profesora Irma Criveli, por su buena disposición y confianza en mí.

A la familia González-Henríquez -- Sr. Omar, Sra. Carmen, Carmen Mabel -- por recibirme en su casa y por su ayuda prestada.

A Sandra Orellana, mi compañera del doctorado, por todo su apoyo.

A mis **amigos** que están Venezuela y en otras tierras, por su apoyo incondicional aún a la distancia; y a los que encontré aquí -- Faviola, Lucía y Oscar -- por darme la alegría y el orgullo de ser venezolanos.

A la vida por poner en mi camino a personas de tan buen corazón, Vladimir, Kenneth y Eduardo, dispuestos ayudar y prestar su mano amiga especialmente en los momentos más difíciles y complicados.

A todos, de corazón: ¡Muchas gracias!

*Zoraya Elena*

## PUBLICACIONES.

1. **TITANIUM DIOXIDE/AMINE HYBRID NANOTUBES. OPTICAL PROPERTIES AND BEHAVIOR AS LITHIUM-ION ELECTRODE.** Juan Vásquez, Zoraya López, Alejandro Zuñiga, Ana Nacher, Mónica Lira-Cantú, Pedro Gómez-Romero, María Angélica Santa Ana, Eglantina Benavente, Guillermo González. *Electrochimica Acta*, 2009, doi:10.1016/j.electacta.2009.05.010
2. **TEMPLATE-BASED APPROACHES TO THE PREPARATION OF LAYERED ZINC SULFIDE.** Zoraya López-Cabaña, Guillermo González Moraga, Ulrike Keller, Rudolf Reichelt. *Acta Microscópica*, Vol. 16 No. 1-2, (Supp. 2) 2007.
3. **STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC CADMIUM SULFIDE NANOCOMPOSITE.** Zoraya López-Cabaña, Vladimir Lavayen, C. O'Dwyer, S. B. Newcomb, Clivia.M. Sotomayor Torres, Guillermo González Moraga. *Acta Microscópica*, Vol. 16 No. 1-2, (Supp. 2) 2007.
4. **REALIZATION OF SURFACTANT-MEDIATED DIRECT BAND-GAP TUNABLE CdS NANOCOMPOSITES.** Colm O'Dwyer, V. Lavayen; N. Mirabal; M. A. Santa Ana; E. Benavente; S. Ormazabal; G. Gonzalez; Z. Lopez; O. Schöps; U. Woggon; C. M. Sotomayor Torres. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 5, (2007), 45-52.

## PRESENTACIONES EN CONGRESOS.

1. Z. López-Cabaña, G.González-Moraga. *Nanocomposito laminar de ZnO-alquilsulfonato. Síntesis y Propiedades*. **1er Congreso Nacional de Nanotecnología**, 24 al 26 de mayo del 2009, Valparaíso, Chile. **Poster**.
2. Z. López-Cabaña, G.González-Moraga. *ZnS-CdS/CTAB ordered layered nanocomposite synthesized by self-assembly*. **4<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures / ISAMN 2009**, 17 y 19 de mayo del 2009, Santo André, SP, Brazil. **Poster**.
3. H. Lozano, Z. López, M.A. Santa Ana, E. Benavente, G. González. *Semiconductor based hybrid organic-inorganic layered nanocomposites*. **4<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures / ISAMN 2009**, 17 y 19 de mayo del 2009, Santo André, SP, Brazil. **Poster**.
4. E. Benavente-Espinosa, K. Lemus-Quiroz, Z. López-Cabaña, G. González-Moraga. *Synthesis, Characterization and Optical Properties of Mesostructured lamellar zinc oxide nanocomposites*. **4<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures / ISAMN 2009**, 17 y 19 de mayo del 2009, Santo André, SP, Brazil. **Poster**.
5. K. Lemus, Z. López-Cabaña, E. Benavente, G. González Moraga. *Lamellar organic-inorganic nanocomposites based on ZnO-surfactant*. **3<sup>rd</sup> International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures**, 19 y 20 de mayo del 2008, Reñaca, Viña del Mar, Chile. **Poster**.
6. Z. López-Cabaña, K. Lemus, E. Benavente, G.González Moraga. *Obtención de nanoláminas de ZnO usando ácidos carboxílicos como agentes directores de estructura*. **XXVII Jornadas Chilenas de Química**, del 20 al 23 de noviembre del 2007, Termas de Chillán, Chillán, Chile. **Poster**.
7. Z. López-Cabaña, G.González Moraga. *Nanocompositos laminares de CdS, ZnS y mezclas CdS-ZnS*. **XXVII Jornadas Chilenas de Química**, del 20 al 23 de noviembre del 2007, Termas de Chillán, Chillán, Chile. **Poster**.
8. Z. López-Cabaña, G. González Moraga. *Haluros metálicos laminares con propiedades líquido-cristalinas*. **XXVII Jornadas Chilenas de Química**, del 20 al 23 de noviembre del 2007, Termas de Chillán, Chillán, Chile. **Poster**.



9. Z. López-Cabaña, V. Lavayen, C.O'Dwyer, S.B. Newcomb, C.M. Sotomayor, G.González Moraga. *Structure and Morphology of hybrid organic-inorganic cadmium sulfide nanocomposite*. **9<sup>th</sup> Inter-American Congress of Electron Microscopy**, del 23 al 28 de septiembre del 2007, Cusco, Perú. **Poster**.
10. Z. López-Cabaña, G. González Moraga, U. Keller, R. Reichelt. *Template-based approaches to the preparation of layered zinc sulfide*. **9<sup>th</sup> Inter-American Congress of Electron Microscopy**, del 23 al 28 de septiembre del 2007, Cusco, Perú. **Poster**.
11. López Cabaña Zoraya Elena, Lavayen Vladimir, González Moraga Guillermo. *Confinamiento bidimensional en un semiconductor tipo ZnS*. **6° Congreso de Metalurgia y Materiales**, del 28 de noviembre al 01 de octubre del 2006, Santiago, Chile. **Poster**.
12. López Cabaña Zoraya Elena, González Moraga Guillermo. *Ordenamiento laminar en un semiconductor de ZnS utilizando surfactante como agente director de estructura*. **XXVI Jornada Chilena de Química**, del 10 al 13 de enero del 2006, Universidad de Concepción, Concepción, Chile. **Poster**.
13. Zoraya E. López, Neisy Mirabal, Eglantina Benavente, Guillermo González. *Behavior of semiconductors in laminar organic-inorganic nanocomposites*. **8<sup>th</sup> International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials**, del 22 al 27 de abril del 2005, Cancún, México. **Poster**.
14. Zoraya Elena López, Guillermo González. *Compuesto laminar de ZnCl<sub>2</sub> con propiedades Luminiscentes*. **X Encuentro de Química Inorgánica**, del 05 al 07 de enero del 2005, Santiago, Chile. **Poster**.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	xix
ABSTRACT	xxi
PRESENTACIÓN DEL TRABAJO	xxiii
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN	
I.1.- Diseñando compuestos semiconductores laminares.	1
I.2.- Materiales nanoestructurados – Efecto de cuantización por tamaño.	3
I.2.1.- Efecto de cuantización por tamaño.	4
I.3.- Nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos.	6
I.4.- Reconocimiento Molecular, Auto-ordenamiento y Co-organización.	
I.4.1.- Química Supramolecular: Fenómeno de Reconocimiento Molecular.	7
I.4.2.- Química de Surfactantes: Fenómeno de Auto-ordenamiento.	8
I.4.3.- Dirección de la estructura: Fenómeno de Co-organización.	12
I.5.- Cloruros metálicos.	
I.5.1.- Cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ).	14
I.5.2.- Cloruro de cadmio ( $CdCl_2$ ).	15
I.5.3.- Haluros metálicos-surfactantes: Estado del Arte.	16
I.6.- Sulfuros metálicos.	
I.6.1.- Sulfuro de zinc ( $ZnS$ ).	18
I.6.2.- Sulfuro de cadmio ( $CdS$ ).	19
I.6.3.- Nanoestructuras de $ZnS$ , $CdS$ y mezcla $CdS$ - $ZnS$ : Estado del Arte.	20
I.7.- Óxido de zinc ( $ZnO$ ).	24
I.7.1.- Nanoestructuras de $ZnO$ : Estado del Arte.	25
I.8.- INVESTIGACIÓN PROPUESTA.	
I.8.1.- HIPÓTESIS.	27
I.8.2.- ESTRATEGIAS PARA LA VALIDACIÓN DE LAS HIPÓTESIS.	27
I.8.3.- OBJETIVOS.	
I.8.3.1.- OBJETIVO GENERAL.	28
I.8.3.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	28
CAPÍTULO II	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
II.1.- MATERIALES.	29
II.2.- SÍNTESIS.	
I.2.1.- Haluros metálicos laminares en surfactante: $M_wX_x(OH)_y(CnTA)_z$	30
I.2.2.- Nanocompositos laminares: $Zn_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$	30
I.2.3.- Nanocompositos laminares: $Cd_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$	31
I.2.4.- Nanocompositos laminares: $Zn_wCd_{1-w}S_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$	32
I.2.5.- Nanocompositos laminares de $ZnO$	
I.2.5.1.- En ácido carboxílico: $(ZnO)_1H_y(C_nH_{2n-1}O_2^-)_z$	33

I.2.5.2.- En aminas: $(\text{ZnO})_1(\text{OH})_y(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+)_z$	33
I.2.5.3.- En alquilsulfonato de sodio: $(\text{ZnO})_1\text{H}_y(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3^-)_z$	34
II.3.- CARACTERIZACIÓN.	
II.3.1.- Difracción de rayos-x.	35
II.3.2.- Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución.	35
II.3.3.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.	35
II.3.4.- Análisis Térmico.	36
II.3.5.- Análisis Elemental	
II.3.5.1.- Determinación de C, N, H y S	36
II.3.5.2.- Determinación del metal (Zn o Cd)	36
II.4.- PROPIEDADES.	
II.4.1.- Propiedades Ópticas: Espectroscopía de UV-Visible.	37
II.4.2.- Propiedades Ópticas: Luminiscencia.	37
II.4.3.- Propiedades Fotocatalíticas: Fotodegradación del azul de metileno.	37
CAPÍTULO III	
HALUROS METÁLICOS LAMINARES	
III.1.- Difracción de rayos-X de polvos.	38
III.2.- Análisis Elemental.	40
III.3.- Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución.	42
III.4.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.	45
III.5.- Análisis Térmico.	48
III.6.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	52
II.6.1.- MODELO GEOMÉTRICO.	54
CAPÍTULO IV	
NANOCOMPOSITOS LAMINARES DE SULFUROS METÁLICOS	
IV.1.- Nanocompositos laminares de ZnS.	
IV.1.1.- Difracción de rayos-X de polvos.	59
IV.1.2.- Análisis Elemental.	62
IV.1.3.- Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución.	65
IV.1.4.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.	68
IV.1.2.- Análisis Térmico.	70
IV.2.- Nanocompositos laminares de CdS.	
IV.2.1.- Difracción de rayos-X de polvos.	72
IV.2.2.- Análisis Elemental.	74
IV.2.3.- Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución.	77
IV.2.4.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.	78
IV.2.5.- Análisis Térmico.	80
IV.3.- Nanocompositos laminares de ZnS-CdS.	
IV.3.1.- Difracción de rayos-X de polvos.	82
IV.3.2.- Análisis Elemental.	83
IV.3.3.- Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución.	84
IV.3.4.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.	86
IV.3.5.- Análisis Térmico.	88

IV.4.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	90
IV.4.1.- MODELO GEOMÉTRICO.	93
CAPÍTULO V	
NANOCOMPOSITOS LAMINARES DE ÓXIDO DE ZINC.	
V.1.- Difracción de rayos-X de polvos.	95
V.2.- Análisis Elemental.	99
V.3.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.	100
V.4.- Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución.	105
V.5.- Análisis Térmico.	108
V.6.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	112
IV.6.1.- MODELO GEOMÉTRICO.	116
CAPÍTULO VI	
PROPIEDADES ÓPTICAS Y FOTOCATALÍTICAS DE LOS NANOCOMPOSITOS LAMINARES DE ZnS, CdS, ZnS-CdS y ZnO	
VI.1.- PROPIEDADES DE ABSORCIÓN, Brecha de energía (Eg).	119
VI.2.- PROPIEDADES LUMINISCENTES.	124
VI.2.1.- Nanocompositos laminares de ZnS-surfactante.	125
VI.2.2.- Nanocompositos laminares de CdS-surfactante.	129
VI.2.3.- Nanocompositos laminares de mezclas ZnS-CdS-surfactante.	132
VI.2.4.- Nanocompositos laminares de ZnO-surfactante.	136
VI.3.- PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS.	138
VI.3.1.- Degradación del azul de metileno.	139
CAPÍTULO VII	
RELACIÓN ESTRUCTURA - PROPIEDADES DE NANOCOMPOSITOS LAMINARES DE ZnS, CdS, ZnS-CdS y ZnO	144
CAPÍTULO VIII	
CONCLUSIONES	151
REFERENCIAS	154
APÉNDICE A	160
APÉNDICE B	165
APÉNDICE C	172
APÉNDICE D	182

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Nanocompositos orgánico-inorgánicos.	2
Tabla II.	Reactivos y solventes utilizados.	29
Tabla III.	Distancias interlaminares e índices de Miller de las reflexiones obtenidas a partir de los patrones de DRX de polvos de los compuestos de haluros metálicos en los dos surfactantes (series de mayor intensidad).	39
Tabla IV.	Resultados obtenidos por análisis elemental y la fórmula estequiométrica de los sólidos.	40
Tabla V.	Distancias interlaminares e índices de Miller de las reflexiones obtenidas a partir de los patrones de DRX de polvos de los compuestos de ZnCl <sub>2</sub> -CTAB y ZnCl <sub>2</sub> -OTAB después de la reacción con H <sub>2</sub> S gas.	61
Tabla VI.	Resultados obtenidos por análisis elemental y la fórmula estequiométrica de de los compuestos de ZnS con los dos surfactantes.	62
Tabla VII.	Distancias interlaminares e índices de Miller de las reflexiones obtenidas a partir de los patrones de DRX de polvos de los compuestos de CdCl <sub>2</sub> -CTAB y CdCl <sub>2</sub> -OTAB después de la reacción con H <sub>2</sub> S gas.	73
Tabla VIII.	Resultados obtenidos por análisis elemental y la fórmula estequiométrica de los nanocompositos de CdS con los dos surfactantes.	74
Tabla IX.	Distancias interlaminares e índices de Miller de las reflexiones obtenidas a partir de los patrones de DRX de polvos de los compuestos de CdCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -CTAB y CdCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -OTAB después de la reacción con H <sub>2</sub> S gas.	83
Tabla X.	Resultados obtenidos por análisis elemental y la fórmula estequiométrica de los compuestos de CdS-ZnS con los dos surfactantes.	83
Tabla XI.	Distancias interlaminares e índices de Miller de las reflexiones obtenidas a partir de los patrones de DRX de polvos de los nanocompositos de óxido de zinc con ácidos carboxílicos, aminas y alquilsulfonato.	97
Tabla XII.	Resultados obtenidos por análisis elemental y la fórmula estequiométrica de los nanocompositos de ZnO con ácidos carboxílicos, aminas y alquilsulfonato.	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	A. Relación entre los estados de materiales en bulk, con confinamiento cuántico y molecular y B. Densidad de estados en una banda de un semiconductor como una función de la dimensión.	4
Figura 2.	Esquema de la estructura de una molécula de surfactante.	8
Figura 3.	Parámetro de empaquetamiento y origen de las diversas geometrías de las fases líquido-cristalinas.	10
Figura 4.	Diagrama de fase esquemático para el CTAB en agua.	11
Figura 5.	Mecanismo de formación del sólido mesoporoso MCM-41.	13
Figura 6.	Diagrama esquemático de la organización cooperativa de una mesofase silicato-surfactante.	14
Figura 7.	Estructura laminar de cloruro de zinc ( $\gamma$ -ZnCl <sub>2</sub> ).	15
Figura 8.	Estructura laminar del cloruro de cadmio.	16
Figura 9.	Estructura cúbica (blenda de zinc) del sulfuro de zinc.	19
Figura 10.	Estructura hexagonal (wurtzita) del sulfuro de cadmio.	20
Figura 11.	Estructura hexagonal (wurtzita) del óxido de zinc.	25
Figura 12.	Nanocomposito de haluro metálico con surfactante.	30
Figura 13.	Nanocomposito de sulfuro de zinc con surfactante.	31
Figura 14.	Nanocomposito de sulfuro de cadmio con surfactante.	32
Figura 15.	Nanocompositos resultantes de la mezcla de sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc en diferentes proporciones, con surfactante.	32
Figura 16.	Nanocompositos de óxido de zinc con octadecilamina, dodecilamina y decilamina (de izquierda a derecha).	34
Figura 17.	Nanocomposito de óxido de zinc con alquilsulfonato.	34
Figura 18.	Patrones de DRX de polvos obtenidos para haluros metálicos con CTAB y haluros metálicos con OTAB.	39
Figura 19.	Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito $Zn_1X_{3,6}(OH)_{0,8}(C_{19}H_{42}N)_{2,4} \cdot 6,5H_2O$ , (a) y (b) vista general de las partículas, (c) detalle del apilamiento laminar de las partículas.	42
Figura 20.	Imágenes de electrones secundarios obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito $Zn_1X_{3,3}(OH)_{0,6}(C_{21}H_{46}N)_{1,9} \cdot 5,8H_2O$ (a) vista general de las partículas, (b) detalle de la superficie de una partícula, (c) detalle de una partícula en formación, (d) vista de la formación de placas.	43
Figura 21.	Imágenes de electrones secundarios obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito $Cd_1X_{3,2}(OH)_{0,8}(C_{19}H_{46}N)_2 \cdot 3H_2O$ , (a) vista general de las placas formadas y (b) detalle de la superficie de las placas.	44
Figura 22.	Espectros de FT-IR (a) CTAB y compuestos MCl <sub>2</sub> -CTAB (b) OTAB y compuestos MCl <sub>2</sub> -OTAB, (c) en el rango 700-200 cm <sup>-1</sup> para el nanocomposito $Zn_1X_{3,6}(OH)_{0,8}(C_{19}H_{42}N)_{2,4} \cdot 6,5H_2O$ y (d) para $Cd_1X_{3,2}(OH)_{0,8}(C_{19}H_{46}N)_2 \cdot 3H_2O$ .	46

Figura 23.	Curvas de pérdidas de peso y variación de flujo de calor (arriba) y derivada dTG/dT (abajo) para (a) bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y (b) el nanocomposito laminar ZnCl <sub>2</sub> -CTAB (Zn <sub>1</sub> X <sub>3,6</sub> (OH) <sub>0,8</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>2,4</sub> ·6,5H <sub>2</sub> O).	49
Figura 24.	Patrón de DRX de polvos del residuo obtenido por calcinación a 300°C del nanocomposito laminar Zn <sub>1</sub> X <sub>3,6</sub> OH <sub>0,8</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>2,4</sub> ·6,5H <sub>2</sub> O.	50
Figura 25.	Variación de flujo de calor obtenido por el análisis DSC para los compuestos laminares haluros metálicos con los dos surfactantes.	51
Figura 26.	Conformación del ion alquilamonio, CTA <sup>+</sup> .	54
Figura 27.	Modelo del arreglo en bicapa laminar de las moléculas de surfactante intercaladas entre las láminas de los haluros metálicos.	55
Figura 28.	Modelo del complejo heterosupramolecular haluro metálico-CTAB laminar.	58
Figura 29.	Patrones de DRX de polvos de los sólidos obtenidos para los compuestos de (a) ZnCl <sub>2</sub> -CTAB y (b) ZnCl <sub>2</sub> -OTAB después de la reacción con H <sub>2</sub> S (gas) a los diferentes tiempos de sulfuración.	60
Figura 30.	Variación del contenido de azufre con respecto al tiempo de reacción de sulfuración para los nanocompositos laminares de ZnS (Zn <sub>w</sub> S <sub>v</sub> X <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> (CnTA) <sub>z</sub> ).	63
Figura 31.	Variación de la distancia interlaminar con respecto al contenido de azufre en los nanocompositos laminares de ZnS (Zn <sub>w</sub> S <sub>v</sub> X <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> (CnTA) <sub>z</sub> ).	64
Figura 32.	Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito Zn <sub>1</sub> S <sub>0,87</sub> X <sub>0,42</sub> (OH) <sub>0,08</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>0,24</sub> ·0,15H <sub>2</sub> O, (a) y (b) vista general de las placas formadas, (c) detalle de estas placas y (d) vista de la coalescencia de partículas pequeñas que favorecen la formación de las placas.	65
Figura 33.	Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito Zn <sub>1</sub> S <sub>0,52</sub> X <sub>1,9</sub> (OH) <sub>0,37</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,31</sub> ·7,7H <sub>2</sub> O, (a) vista general de las placas formadas, (b) imagen de alta magnificación que muestra la coalescencia de agregados esféricos que favorece la formación de las placas, (c) superficie de una partícula, (d) imagen que muestra el apilamiento laminar de las partículas, (e) y (f) detalles que revelan la intercalación del material orgánico entre las láminas del material inorgánico.	66
Figura 34.	Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el compuesto ZnS “bulk” mostrando los cristales tridimensionales típicos para este tipo de sólido.	67
Figura 35.	Espectros de FT-IR (a) del haluro de zinc laminar precursor y nanocompositos laminares de ZnS con dos contenidos de azufre, en el rango 550-200 cm <sup>-1</sup> para el nanocomposito con (b) 6,61 %S y (c) 16,17 %S.	68
Figura 36.	Curvas de pérdidas de peso y variación de flujo de calor (arriba) y derivada dTG/dT (abajo) para (a) Zn <sub>1</sub> S <sub>0,87</sub> X <sub>0,42</sub> (OH) <sub>0,08</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>0,24</sub> ·0,15H <sub>2</sub> O y (b) Zn <sub>1</sub> S <sub>0,52</sub> X <sub>1,9</sub> (OH) <sub>0,37</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,31</sub> ·7,7H <sub>2</sub> O.	71

Figura 37.	Patrones de DRX de polvos de los sólidos obtenidos para los compuestos de (a) CdCl <sub>2</sub> -CTAB y (b) CdCl <sub>2</sub> -OTAB después de la reacción con H <sub>2</sub> S gas a los diferentes tiempos de sulfuración.	72
Figura 38.	Variación del contenido de azufre con respecto al tiempo de reacción de sulfuración para los nanocompositos laminares de CdS (Cd <sub>w</sub> S <sub>v</sub> X <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> (CnTA) <sub>z</sub> ).	75
Figura 39.	Variación de la distancia interlaminar con respecto al contenido de azufre en los nanocompositos laminares de CdS (Cd <sub>w</sub> S <sub>v</sub> X <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> (CnTA) <sub>z</sub> ).	76
Figura 40.	Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido para el nanocomposito Cd <sub>1</sub> S <sub>0,95</sub> X <sub>1,7</sub> (OH) <sub>0,05</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,65</sub> ·3,6H <sub>2</sub> O, a) y b) vista general de las placas, c) y d) detalles que muestran la formación de estas placas; e) y f) imágenes del compuesto CdS “bulk”.	77
Figura 41.	Espectros de FT-IR (a) del haluro de cadmio laminar precursor y nanocompositos laminares de CdS con dos contenidos de azufre, en el rango 550-200 cm <sup>-1</sup> para el nanocomposito con (b) 8,03 %S y (c) 12,51 %S.	79
Figura 42.	Curvas de pérdidas de peso y variación de flujo de calor (arriba) y derivada dTG/dT (abajo) para a) Cd <sub>1</sub> S <sub>0,95</sub> X <sub>1,7</sub> (OH) <sub>0,05</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,65</sub> ·3,6H <sub>2</sub> O y b) Cd <sub>1</sub> S <sub>0,73</sub> X <sub>0,79</sub> (OH) <sub>0,21</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>0,46</sub> ·0,9H <sub>2</sub> O.	80
Figura 43.	Patrones de DRX de polvos de los sólidos obtenidos para los compuestos de (a) CdCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -CTAB y (b) CdCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -OTAB después de la reacción con H <sub>2</sub> S gas.	82
Figura 44.	Imágenes de electrones secundarios obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito Zn <sub>0,84</sub> Cd <sub>0,16</sub> S <sub>0,62</sub> X <sub>1,81</sub> (OH) <sub>0,15</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,2</sub> ·4,2H <sub>2</sub> O, (a) y (b) vista general de las partículas, (c) y (d) detalles que muestran la superficie de las partículas, (e) y (f) detalles que muestran la formación de las láminas.	85
Figura 45.	Espectros de FT-IR de (a) los nanocompositos haluro de cadmio y zinc laminar precursor y sulfuro de cadmio y zinc laminar, (b) en el rango 550-200 cm <sup>-1</sup> para el nanocomposito Zn <sub>0,62</sub> Cd <sub>0,38</sub> X <sub>2,2</sub> (OH) <sub>0,9</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,1</sub> ·0,16H <sub>2</sub> O y (c) para Zn <sub>0,85</sub> Cd <sub>0,15</sub> S <sub>0,83</sub> X <sub>1,74</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,4</sub> ·6,8H <sub>2</sub> O.	86
Figura 46.	Curvas de pérdidas de peso y variación de flujo de calor (arriba) y derivada dTG/dT (abajo) para (a) Zn <sub>0,85</sub> Cd <sub>0,15</sub> S <sub>0,83</sub> X <sub>1,74</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,4</sub> ·6,8H <sub>2</sub> O y (b) Zn <sub>0,84</sub> Cd <sub>0,16</sub> S <sub>0,62</sub> X <sub>1,81</sub> OH <sub>0,15</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,2</sub> ·4,2H <sub>2</sub> O.	88
Figura 47.	Modelo de la reacción topotáctica que ocurre en el nanocomposito laminar de haluro metálico para generar un nanocomposito de sulfuro metálico laminar.	94
Figura 48.	Patrones de DRX de polvos de los sólidos obtenidos para el ZnO en presencia de (a) ácidos carboxílicos, (b) aminas y (c) alquilsulfonatos.	96
Figura 49.	Variación de la distancia interlaminar en los nanocompositos de ZnO-ácido carboxílico y ZnO-amina con respecto al número de átomos de carbono del agente director de estructura.	98
Figura 50.	Espectros de FT-IR de los nanocompositos de ZnO obtenidos con (a) ácido mirístico, (b) ácido palmítico y (c) ácido esteárico.	101



Figura 51.	Espectros de FT-IR de los nanocompositos de ZnO obtenidos con (a) dodecilamina, (b) octadecilamina y (c) todas las aminas utilizadas.	102
Figura 52.	Espectro de FT-IR del compuesto de ZnO obtenido con hexadecilsulfonato de sodio ( $C_{16}SO_3^-Na^+$ ) comparado con el espectro de la sal del surfactante.	104
Figura 53.	Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito laminar $(ZnO)_1H_{0,91}(C_{18}H_{35}O_2)_{0,91} \cdot 7,1H_2O$ , vista general de las partículas mostrando la formación de estas por el apilamiento de placas.	105
Figura 54.	Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito $(ZnO)_1(OH)_{1,07}(C_{10}H_{21}NH_3)_{1,07} \cdot 0,3H_2O$ , (a) y (b) vista general de las partículas, (c) y (d) detalles de la superficie de estas partículas.	106
Figura 55.	Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito $(ZnO)_1H_{0,21}(C_{16}H_{33}SO_3)_{0,21} \cdot 0,05H_2O$ , vista general de las partículas mostrando el apilamiento de placas.	107
Figura 56.	Curvas de pérdidas de peso y variación de flujo de calor (arriba) y derivada dTG/dT (abajo) para el nanocomposito (a) $ZnO-C_{14}O_2^- ((ZnO)_1H_{0,17}(C_{14}H_{27}O_2)_{0,17} \cdot 0,01H_2O)$ , (b) $ZnO-C_8N: ((ZnO)_1(OH)_{1,01}(C_8H_{17}NH_3)_{1,01} \cdot 0,02H_2O)$ y (c) $ZnO-C_{16}SO_3^- ((ZnO)_1H_{0,21}(C_{16}H_{33}SO_3)_{0,21} \cdot 0,05H_2O)$ .	109
Figura 57.	Conformación de los iones de (a) ácido mirístico ( $C_{13}COO^-$ ), (b) octilamina ( $C_8NH_3^+$ ) y (c) hexadecilsulfonato ( $C_{16}SO_3^-$ ).	117
Figura 58.	Modelo del arreglo de una bicapa laminar de moléculas de surfactante intercaladas entre las láminas de óxido de zinc.	118
Figura 59.	(a) Espectros de reflectancia difusa (después de la transformación Kubelka-Munk) y (b) gráficos que permiten calcular los valores de $E_g$ (eV) para el compuesto ZnS “bulk” y el nanocomposito laminar de ZnS $(Zn_{1,64}S_{0,64}X_{1,46}OH_{0,20}(C_{19}H_{42}N)_{0,94} \cdot 3,5H_2O)$ .	120
Figura 60.	(a) Espectros de reflectancia difusa (después de la transformación Kubelka-Munk) y (b) gráficos que permiten calcular los valores de $E_g$ (eV) para los nanocompositos mezclas $Zn_{0,75}Cd_{0,25}S_{0,9}X_{1,6}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,4H_2O$ , $Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$ y $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S_{0,9}X_{0,9}OH_{0,4}(C_{19}H_{42}N)_{1,1}$ .	121
Figura 61.	Variación de la brecha de energía ( $E_g$ ) con el contenido de azufre en los nanocompositos laminares de (a) ZnS-surfactante y (b) CdS-surfactante.	122
Figura 62.	Variación de la brecha de energía ( $E_g$ ) con respecto al porcentaje de mezcla $CdCl_2/ZnCl_2$ en los nanocompositos laminares mezcla ZnS- CdS-surfactante.	122
Figura 63.	Variación de la brecha de energía ( $E_g$ ) en los nanocompositos laminares de ZnO obtenidos en diferentes ácidos carboxílicos ( $COO^-$ ), en diferentes aminas ( $N^-$ ), y en alquilsulfonato ( $SO_3^-$ ); respecto al ZnO “bulk”.	123
Figura 64.	Proceso fotofísico de un semiconductor excitado por la luz, con una energía mayor o igual a su brecha de energía.	124

Figura 65.	Espectros de absorción (Abs.), emisión (Emis.) y excitación (Exc.) para (a) el compuesto ZnS “bulk”, en el inserto el espectro de emisión del ZnS con el ajuste de dos curvas gaussianas, y (b) el nanocomposito $Zn_{1.0}S_{0.64}X_{1.46}OH_{0.20}(C_{19}H_{42}N)_{0.94} \cdot 3,5H_2O$ , así como la superposición de los espectros de (c) emisión y (d) excitación de ambos compuestos.	125
Figura 66.	Espectros de absorción (Abs.), emisión (Emis.) y excitación (Exc.) para a) el compuesto CdS “bulk” y b) el nanocomposito $Cd_{1.0}S_{0.71}X_{0.83}OH_{0.22}(C_{21}H_{46}N)_{0.47} \cdot 2,1H_2O$ . Superposición de los espectros de c) emisión (en el inserto tres curvas gaussianas que ajustan en el espectro de emisión) y d) excitación (ajustando con cinco curvas gaussianas).	129
Figura 67.	Espectros de absorción (Abs.), emisión (Emis.) y excitación (Exc.) de los nanocompositos mezclas de CdS-ZnS-surfactante (a) $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S_{0.9}X_{1.6}(C_{19}H_{42}N)_{1.4} \cdot 6,4H_2O$ , (b) $Zn_{0.85}Cd_{0.15}S_{0.83}X_{1.74}(C_{19}H_{42}N)_{1.4} \cdot 6,8H_2O$ y (c) $Zn_{0.9}Cd_{0.1}S_{0.9}X_{0.9}OH_{0.4}(C_{19}H_{42}N)_{1.1}$ .	132
Figura 68.	Espectros de emisión para los nanocompositos mezclas (a) $Zn_wCd_{1-w}S_xX_yOH_z(C_{19}H_{42}N)_z \cdot nH_2O$ y (b) $Zn_wCd_{1-w}S_xX_yOH_z(C_{21}H_{46}N)_z \cdot nH_2O$ .	134
Figura 69.	Espectros de excitación para los nanocompositos mezclas (a) $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S_{0.9}X_{1.6}(C_{19}H_{42}N)_{1.4} \cdot 6,4H_2O$ , (b) $Zn_{0.85}Cd_{0.15}S_{0.83}X_{1.74}(C_{19}H_{42}N)_{1.4} \cdot 6,8H_2O$ y (c) $Zn_{0.9}Cd_{0.1}S_{0.9}X_{0.9}OH_{0.4}(C_{19}H_{42}N)_{1.1}$ .	135
Figura 70.	Espectros de absorción (Abs.) y emisión (Emis.) de (a) ZnO “bulk” y (b) nanocomposito laminar de ZnO-alkilsulfonato $((ZnO)_1H_{0.21}(C_{16}H_{33}SO_3)_{0.21} \cdot 0,05H_2O)$ .	136
Figura 71.	Espectros de emisión de los nanocompositos laminares de ZnO con (a) ácidos carboxílicos y (b) aminas.	137
Figura 72.	Ilustración de los procesos que ocurren en una partícula semiconductoras siguiendo la excitación electrónica. La recombinación electrón-hueco puede ocurrir en la superficie, reacción (a); o en el “bulk”, reacción (b) del semiconductor. En la superficie de la partícula, los electrones fotogenerados pueden reducir a un electrón aceptor A, reacción (c); y los huecos fotogenerados pueden oxidar un electrón dador D, reacción (d). La combinación de reacciones (c) y (d) representa la sensibilización de la reacción redox general	139
Figura 73.	Espectro de UV-visible para la fotodegradación de azul de metileno en solución acuosa, en presencia del fotocatalizador ZnO “bulk”.	141
Figura 74.	Variación del porcentaje de fotodegradación del azul de metileno con respecto al tiempo de irradiación, en presencia de (a) ZnS “bulk” y nanocompositos laminares semiconductores ZnS-surfactante, (b) CdS “bulk” y nanocompositos laminares semiconductores CdS-surfactante, (c) nanocompositos laminares semiconductores de ZnS, CdS y mezcla (Zn-Cd)S en surfactante y (d) ZnO “bulk” y nanocompositos laminares semiconductores de ZnO-surfactante.	142
Figura 75.	Eficiencia fotocatalítica de los fotocatalizadores laminares y en volumen estudiados, en la degradación del azul de metileno a los primeros 30 min de irradiación.	143

## RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio del confinamiento bidimensional de semiconductores en la forma de nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos laminares. El mismo se basó principalmente en el diseño e implementación de las estrategias de síntesis de los nanocompositos, y la evaluación de los efectos del confinamiento sobre las propiedades ópticas y fotocatalíticas de los productos.

El diseño de la síntesis se enmarcó en la utilización de herramientas como el reconocimiento molecular y el auto-ordenamiento de surfactantes, que actúan como agentes directores de la estructura, las que mediante la co-organización de las especies orgánicas e inorgánicas llevan a los productos esperados. Se sintetizaron arreglos bidimensionales de semiconductores de sulfuro de zinc, sulfuro de cadmio, mezcla de ZnS-CdS y óxido de zinc, con surfactantes catiónicos, aniónicos y neutros.

Los productos obtenidos – caracterizados a través de técnicas cristalográficas, microscópicas, y análisis elementales y térmicos – son nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos de naturaleza laminar. La estructura de los productos, consistente de láminas moleculares del semiconductor inorgánico confinado en medio de una bicapa laminar del surfactante, resulta estabilizada por interacciones covalentes, electrostáticas, o puentes de hidrógeno entre la matriz inorgánica y la cabeza del surfactante, dependiendo de la naturaleza de los mismos.

Estos nanocompositos semiconductor-surfactante muestran propiedades ópticas y fotocatalíticas diferentes de aquellas de los semiconductores inorgánicos originales. El confinamiento bidimensional del semiconductor en los nanocompositos origina un aumento en los valores de las brechas de energías respecto a aquellas del componente inorgánico en volumen.

Las propiedades luminiscentes de los productos, comparadas con los semiconductores originales, revelan una mayor eficiencia en la separación y transporte de las cargas excitónicas ( $e^-h^+$ ) en los nanocompositos. En estos últimos el confinamiento de esas cargas en las trampas o estados superficiales -- generados por los defectos puntuales en la estructura del semiconductor, tipos vacancias de azufre, oxígeno, zinc o cadmio, e iones metálicos intersticiales -- resulta estabilizado por la presencia del surfactante.

La eficiente separación de las cargas ( $e^-h^+$ ) en los nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos favorece su actividad fotocatalítica en la degradación del azul de metileno proveniente de la generación fotoquímica de especies altamente reactivas ( $\cdot OH$  y  $\cdot O_2^-$ ).

El conocimiento generado así como los nuevos productos sintetizados durante este trabajo, que permiten obtener especies con una relación superficie/volumen enorme, constituyen una contribución relevante para el desarrollo de productos y dispositivos basados en procesos fotoinducidos catalizados por semiconductores inorgánicos.

## ABSTRACT

In this work, we studied the two-dimensional confinement of semiconductors using hybrid organic-inorganic lamellar nanocomposites. Mainly, this work is based on the design and implementation of strategies for synthesis of nanocomposites and the effects of this confinement type on the optical and photocatalytic properties.

The design of the synthesis was made using tools such as molecular recognition and self-assembly of surfactants. These organic species act as directing-structure agents through the co-organization of inorganic species. We synthesized the following semiconductors: zinc sulfide, cadmium sulfide, the mixture of ZnS and CdS, and zinc oxide on two-dimensional arrangements with cationic, anionic and neutral surfactants.

The products - characterized by crystallographic techniques, microscopy, elemental and thermal techniques- are hybrid organic-inorganic laminar nanocomposites. The nanostructure consists of layers of inorganic semiconductor intercalated with a bilayer arrangement of surfactant. The structure is stabilized by the electrostatic interactions between the inorganic matrix and the surfactant head.

These surfactant-semiconductor nanocomposites exhibit interesting optical and photocatalytic properties. Two-dimensional confinement was confirmed through the increase of the band gap values on nanocomposites (estimated by diffuse reflectance spectra) with respect to “bulk” semiconductors.

The luminescent properties of the products showed that the carried charges ( $e^-h^+$ ) are confined at the surface states or traps. These surface states are generated by point defects on the structure of the semiconductor. The defects are vacancies of sulfur, oxygen, zinc and cadmium; and metal ions interstitial. The surfactant appears to stabilize these vacancies.

The efficient separation of charges ( $e^-$ - $h^+$ ) in the hybrid organic-inorganic lamellar nanocomposites enhances their photocatalytic activity towards the degradation of methylene blue. This is due to the generation of highly reactive species ( $\bullet\text{OH}$  y  $\bullet\text{O}_2^-$ ) that are capable of degrade this molecule.

The knowledge generated with the development of this work is a useful tool to the potential applications of these new hybrid surfactant-semiconductor materials.

## **PRESENTACIÓN DEL TRABAJO**

El compendio del trabajo realizado se presenta en seis capítulos. En la introducción (Capítulo I) se abordaron los conceptos generales involucrados en la hipótesis y objetivos planteados en esta Tesis. En el Capítulo II se encuentra la metodología experimental empleada, detallando los métodos de síntesis -divididos en cinco protocolos dependiendo del tipo de semiconductor-; los métodos de caracterización y los métodos de evaluación de las propiedades. En el Capítulo III, IV y V, se presentan y analizan los resultados obtenidos para los haluros metálicos laminares, sulfuros metálicos de zinc y cadmio laminares, y óxido de zinc laminar, respectivamente. En el Capítulo VI se describen las propiedades ópticas y fotocatalíticas de los productos obtenidos. En el capítulo VII, se realiza una discusión general, estableciendo relación entre las estructuras obtenidas y las propiedades de estos nanocompositos laminares semiconductor-surfactante. En el Capítulo VIII se formulan las conclusiones más relevantes del trabajo realizado. Finalmente, tras una lista del material bibliográfico se consignan algunos detalles del trabajo en los Apéndices A-D, los que comprenden: Cálculos de las fórmulas estequiométricas; tablas con: las asignaciones vibracionales obtenidas por IR, los porcentajes de pérdidas de peso y temperaturas de transición obtenidas por análisis térmico, los valores de brecha de energía e información complementaria sobre las propiedades luminiscentes.

# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

### **I.1.- Diseñando compuestos semiconductores laminares.**

El uso de materiales semiconductores para la conversión de energía luminosa en energía eléctrica o en energía química ha sido ampliamente estudiado durante las últimas décadas<sup>1</sup>. No obstante, hoy en día es aún un tema de gran vigencia en el ámbito científico.

Más allá de la identificación de compuestos semiconductores y de sus brechas de energía características, la problemática actual se centra en la formulación de nuevos materiales, o en la optimización de los compuestos ya existentes, y en la búsqueda de la forma de regulación de sus propiedades, considerando aspectos como el estado de agregación de los productos, el grado de confinamiento y los efectos de acoplamiento en mezclas de semiconductores, entre otros.

El interés reciente se ha focalizado principalmente en la preparación de materiales semiconductores en forma de partículas nanométricas; ello con el fin de obtener materiales confinados en los que la brecha de energía es una función del tamaño de la partícula. Para ello se han utilizado diferentes técnicas de preparación, siendo, en general, los productos obtenidos nanopartículas en arreglos tridimensionales<sup>2</sup>.

Con el objetivo de contribuir al desarrollo de nuevos materiales semiconductores, en este trabajo de Tesis Doctoral se realizó un estudio del confinamiento de este tipo de compuestos en la forma de nanocompositos orgánico-inorgánicos laminares, donde el semiconductor inorgánico se encuentra confinado en forma de arreglos estructurales bidimensionales. Este estudio trata del diseño y la síntesis de los nanocompositos, así como de los efectos del confinamiento sobre las propiedades ópticas y fotocatalíticas de los productos.



En la preparación de los nanocompositos se hizo uso de herramientas como el reconocimiento molecular y fenómenos como el auto-ordenamiento espontáneo apoyados por directores de estructura apropiados.

En la evaluación de las propiedades de estos nanocompositos, el cálculo de las brechas de energía permite verificar el confinamiento de tipo bidimensional. La naturaleza de los estados electrónicos y su modificación se investiga a través de las propiedades luminiscentes, analizando los espectros de emisión y excitación fluorescente. Finalmente, se determina la eficiencia de la transferencia electrónica hacia el exterior de las partículas a través de fotocatalisis, tomando como reacción modelo la fotodegradación de azul de metileno en soluciones acuosas.

Los sistemas seleccionados son semiconductores inorgánicos, sulfuro de zinc, sulfuro de cadmio, mezcla CdS-ZnS (para estudiar los efectos de acoplamiento de semiconductores) y óxido de zinc. Los sistemas orgánicos son surfactantes catiónicos, aniónicos y neutros.

En la siguiente tabla, se resumen los sistemas orgánicos e inorgánicos estudiados.

Tabla I. Nanocompositos orgánico-inorgánicos.

<b>Sistemas inorgánicos (Semiconductores)</b>	<b>Sistemas orgánicos (Surfactantes)</b>
Sulfuro de zinc (ZnS) Sulfuro de cadmio (CdS) Mezcla de CdS-ZnS	Catiónico: Bromuro de alquilamonio
Óxido de zinc (ZnO)	Aniónico: Ácidos carboxílicos Alquilsulfonato de sodio Neutro: Aminas de cadena larga

El estudio presentado en este trabajo esperamos sea un aporte importante al conocimiento y entendimiento de los fenómenos involucrados en la formación de estos compuestos híbridos orgánico-inorgánicos, así como de la relación existente entre la estructura generada y las propiedades de estos nuevos sistemas semiconductores. Se espera que el desarrollo de este tipo de materiales pueda conducir a sistemas con

aplicaciones tecnológicas importantes en el campo del diseño de dispositivos optoelectrónicos<sup>3</sup>.

## **I.2.- Materiales nanoestructurados – Efecto de cuantización por tamaño.**

El número de estudios científicos enfocados en el diseño y preparación de materiales con nuevas arquitecturas moleculares y morfologías en escala de tamaño nanométrico, se ha visto incrementado notablemente durante los últimos años. Esto debido a un creciente interés por explorar propiedades novedosas y establecer relaciones estructura-propiedades.

El atributo más notable de un compuesto nanoestructurado --definido como una estructura ultrafina que posee fases en que al menos una de sus dimensiones es del orden de los nanómetros, en el rango de 1 a 100 nm<sup>4</sup>-- es el hecho de que sus propiedades químicas y físicas difieren marcadamente en comparación con aquellos del sólido en volumen “bulk”<sup>5</sup>. La razón de este comportamiento se debe a dos fenómenos fundamentales<sup>5,6</sup>:

El primero es la gran área superficial de los sistemas nanocristalinos, donde el número de átomos en la superficie o límites de grano de las regiones cristalinas se compara con el número de átomos localizados en la red, generando nuevas propiedades físicas y químicas, diferentes de aquellas de los productos de tamaño convencional usualmente determinadas por la estructura molecular de la red en volumen. Estas propiedades del sólido ahora están dominadas de forma creciente por los defectos estructurales de la superficie, y/o la forma como esa superficie interactúa con el medio.

El segundo fenómeno, que ocurre fundamentalmente en semiconductores y en metales de tamaño nanométrico, está relacionado con el llamado efecto de cuantización por tamaño<sup>5-10</sup>. Este es un fenómeno netamente electrónico propio de la transición entre un sólido convencional y el correspondiente estado molecular que se refleja, entre otros, en el incremento de la brecha de energía con la disminución del tamaño de la partícula.

### I.2.1.- Efecto de cuantización por tamaño.

En un cristal semiconductor en volumen “bulk”, el par electrón-hueco ( $e^-h^+$ ) puede interactuar a través de una atracción de Coulomb, generando una nueva cuasipartícula llamada excitón Mott-Wannier<sup>10</sup>. El movimiento relativo de este excitón con respecto al centro de masa, puede ser analizado en forma similar al átomo de hidrógeno de Bohr (electrón + protón). En un movimiento relativo (rotacional), los niveles de energía están cuantizados, con dependencia del número cuántico principal.

La ecuación de onda de Schrödinger se resuelve para un electrón y un hueco en una caja 1D, 2D o 3D y con dimensiones del orden del radio de Bohr del electrón, del hueco o del excitón. En este rango de tamaño intermedio entre el material molecular y el volumen, llamado nanoescala, los estados de energía individuales de las moléculas y las bandas de energía continuas de los sólidos comienzan a ser discretas y su separación de energía depende de las dimensiones del material.

Este comportamiento se representa en el esquema mostrado en la figura 1A, que muestra la transformación de la densidad de estados electrónicos (DOS) de las bandas de valencia y conducción en semiconductores, a partir de estados continuos en materiales en volumen a estados discretos en nanocristales (confinamiento cuántico).

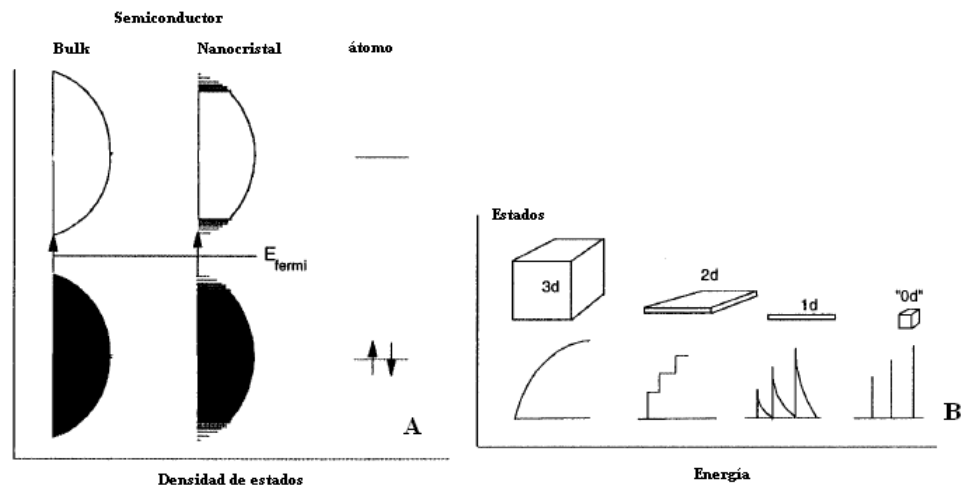


Figura 1. A. Relación entre los estados de materiales en volumen, con confinamiento cuántico y molecular<sup>11</sup> y B. Densidad de estados en una banda de un semiconductor como una función de la dimensión<sup>8</sup>.

La figura 1B muestra una representación de la variación en la densidad de estados electrónicos (DOS) con la dimensionalidad en un material semiconductor. Se tiene en primer lugar niveles continuos con una forma parabólica en la DOS de un material en volumen (3D); una parábola escalonada en las láminas cuánticas (2D); una escala de parábolas invertidas en un alambre cuántico (1D) y finalmente, niveles discretos en materiales en un punto cuántico de dimensionalidad nula (0D).

El efecto de cuantización por tamaño se observa a través de un desplazamiento hacia el azul, en el máximo de la banda de absorción de un cristal semiconductor de tamaño nanométrico, generando un aumento de la brecha de energía del material y, también, de una creciente estructuración de la banda de absorción.

El desplazamiento en la brecha de energía se ajusta a la siguiente relación<sup>12</sup>:

$$\Delta E = E_g - E_g^{\text{bulk}} = E_b \left( \frac{\pi a_B}{R} \right)^2 \quad (1)$$

donde:

$\Delta E$  es el desplazamiento en la brecha de energía.

$E_g$  es el valor de la brecha de energía.

$E_g^{\text{bulk}}$  es el valor de la brecha de energía esperada para el semiconductor en volumen.

$E_b$  es la energía de enlace del excitón.

$a_B$  es el radio del excitón de Bohr.

$R$  es el radio de la partícula (suponiendo una forma esférica).

La energía de enlace del excitón ( $E_b$ ) viene dada por<sup>10</sup>:

$$E_b = \frac{\mu R_0}{m_e \varepsilon^2} \quad (2)$$

donde:

$\mu$  es la masa reducida del excitón

$R_0$  es la constante de Rydberg

$\varepsilon$  es la constante dieléctrica del material

$m_e$  es la masa del electrón

El radio del excitón de Bohr ( $a_B$ ) es<sup>10</sup>:

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (3)$$

donde:

$m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas del electrón y el hueco respectivamente.

Estas ecuaciones (1-3) contienen la base del efecto de cuantización por tamaño. La ecuación 1 refleja una dependencia del inverso del cuadrado del radio de la partícula con el desplazamiento de la brecha de energía ( $\Delta E$ ). Así, al disminuir el tamaño de la partícula se genera un aumento en la brecha de energía del material semiconductor.

### **I.3.- Nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos.**

Un nanocomposito híbrido orgánico-inorgánico es un compuesto bifásico donde las fases orgánica e inorgánica se encuentran unidas a escala nanométrica. En ellos, las interfases juegan un papel preponderante logrando que las propiedades de los productos difieran de la simple suma de aquellas de los componentes.

Esta forma de agregación, que se encuentra ampliamente representada en la naturaleza, por ejemplo en la biomineralización<sup>13</sup>, se origina generalmente por un proceso de auto-ensamblaje en donde las superficies orgánicas preorganizadas regulan la nucleación, crecimiento, morfología y orientación de cristales inorgánicos, a través del establecimiento de interacciones sutiles, tipo puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals. Así, en estos procesos la estabilidad de los productos está determinada más por la cantidad de interacciones que por la fuerza individual de las mismas.

Los compuestos híbridos orgánico-inorgánicos corresponden habitualmente a fases metaestables, donde las condiciones de preparación son en general suaves, propio de la denominada “química dulce”<sup>14</sup> que permite un acceso fácil y versátil al diseño químico de materiales orgánico-inorgánicos. La fuerza motriz para la formación de estos compuestos proviene de la afinidad entre las fases, donde se conjugan conceptos como el reconocimiento molecular, el auto-ordenamiento y la co-organización.

La estructura, el grado de organización y las propiedades de estos materiales híbridos orgánico-inorgánicos dependen de la naturaleza química de sus componentes, así como del sinergismo entre los mismos. Un punto clave para el diseño de nuevos híbridos es la conexión entre la naturaleza de sus componentes, su extensión, y la accesibilidad a la interfase<sup>14</sup>.

#### **I.4.- Reconocimiento Molecular, Auto-ordenamiento y Co-organización.**

##### **I.4.1.- Química Supramolecular: Fenómeno de Reconocimiento Molecular.**

Muchas especies moleculares y atómicas presentan la capacidad de unirse a otras en forma selectiva a través de interacciones no covalentes, generalmente sutiles (enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, fuerzas electrostáticas, interacciones  $\pi$ - $\pi$ , entre otras), originando especies de mayor complejidad, denominados complejos supramoleculares.

La visión de química supramolecular de Jean-Marie Lehn<sup>15</sup> “*una química que va más allá de las propias moléculas*”, considera como el **Reconocimiento Molecular** puede conducir espontáneamente al auto-ensamble de materiales supramoleculares. La formulación de construcción utilizada por Lehn consistió de moléculas orgánicas e inorgánicas que, complementariamente, se reconocen una a la otra a través de interacciones intermoleculares, descrita como un tipo de interacción llave-cerradura, que genera un ensamblaje molecular de forma espontánea.

Las fuerzas directrices para esta organización molecular son variadas e incluyen interacciones iónicas, covalentes, no covalentes, de coordinación y por enlace de hidrógeno, así como, fenómenos estéricos produciendo estructuras con propiedades diferentes a los de los componentes individuales.

Este fenómeno de Reconocimiento Molecular es habitual en muchos sistemas biológicos, por ejemplo en procesos de replicación genética y construcción de proteínas. Estos procesos son comúnmente generados espontáneamente por auto-organización más que por uniones secuenciales.

#### I.4.2.- Química de Surfactantes: Fenómeno de Auto-ordenamiento.

Como hemos visto, el reconocimiento molecular a menudo se manifiesta en procesos de organización espontánea, fenómeno conocido como **auto-ordenamiento** (self-assembly)<sup>11,13,16</sup>. La forma y las propiedades de los arreglos supramoleculares obtenidos por auto-ordenamiento dependen esencialmente de las características químicas de las moléculas constituyentes. El diseño de moléculas con la forma y propiedades adecuadas para originar, por auto-ordenamiento, estructuras químicas complejas predeterminadas, es una herramienta esencial en la arquitectura supramolecular.

La química de los surfactantes provee ejemplos interesantes y bastante conocidos de auto-ordenamiento. Los surfactantes son moléculas que presentan características hidrofílicas e hidrofóbicas y están estructuradas por dos regiones bien definidas. Estas son, una cabeza polar (hidrofílica) que puede ser un grupo catiónico, aniónico, neutro o zwitteriónico, y una cola apolar (hidrofóbica) formada por una cadena hidrocarbonada de longitud variable (Fig. 2).

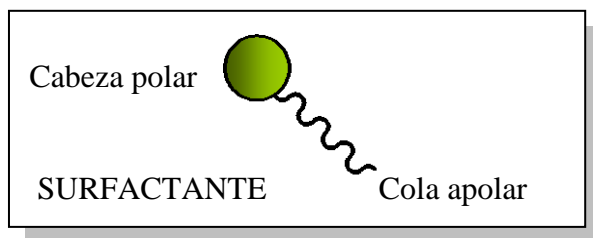


Figura 2. Esquema de la estructura de una molécula de surfactante.

Cuando la concentración de surfactante en una solución acuosa se incrementa por sobre un valor característico, conocido como concentración micelar crítica (CMC), sus moléculas tienden a asociarse en forma de agregados dinámicos llamados micelas. Más allá de esta concentración umbral, algunas propiedades de las soluciones tales como: presión osmótica, turbidez y conductividad, sufren alteraciones. La CMC a menudo es considerada un valor único.

En soluciones acuosas, las moléculas de surfactante se asocian de manera que las colas hidrofóbicas están orientadas hacia el centro del agregado y las cabezas polares apuntando hacia fuera de la estructura. Esta forma de asociación, conocida con el nombre de micela, elimina la interfase hidrocarburo-agua haciendo la estructura energéticamente favorable. Las fuerzas de repulsión entre los grupos de la cabeza polar controlan el tamaño y la forma de las micelas. Los cambios en la fuerza iónica, y la adición de pequeñas cantidades de solventes orgánicos, son algunos de los factores que pueden afectar dichas propiedades.

Un surfactante disuelto en un solvente dado puede existir en dos estados: un estado disperso y otro condensado. La transición del estado disperso al condensado, que corresponde a la concentración micelar crítica mencionada arriba, involucra el autoensamblaje de las moléculas.

Las moléculas anfifílicas originan una amplia variedad de estructuras ordenadas en el estado condensado. Estas estructuras se transforman de una a la otra cuando cambian las condiciones de la solución, como pH, temperatura o concentraciones de electrolitos. La fuerza directora de las moléculas anfifílicas para formar agregados bien definidos, son las fuerzas hidrofóbicas en la interfase hidrocarburo-agua, las fuerzas inductivas entre los segmentos apolares, y las repulsiones iónicas o estéricas entre los grupos cabezas (igual carga).

La descripción clásica de la organización de surfactantes en arreglos líquido-cristalinos anfifílicos, está dada en términos del parámetro efectivo local de empaquetamiento (ecuación 4), descrito por Israelachvili<sup>17</sup>:

$$P = V/a_0 \cdot l_c \quad (4)$$

donde  $V$  es el volumen total de la cadena hidrocarbonada del surfactante más cualquier cosolvente de moléculas orgánicas dentro de las cadenas;  $a_0$  es el área efectiva del grupo cabeza en la superficie de la micela; e  $l_c$  es la longitud cinética de la cadena. En la Figura 3 se pueden observar los diferentes tipos de empaquetamientos líquido-cristalinos de los anfifilos y el parámetro de empaquetamiento correspondiente.



Si este factor tiene un valor  $< 1/3$  el anfifilo tiene la tendencia a formar micelas esféricas. Cuando está entre  $1/3 < P < 1/2$  las micelas cilíndricas resultan favorecidas. En el intervalo  $1/2 < P < 1$ , se producen bicapas con una curvatura espontánea (vesículas). A  $P=1$ , se favorece la formación de bicapas planas y finalmente si  $P > 1$  se producen las llamadas micelas inversas<sup>18</sup>.

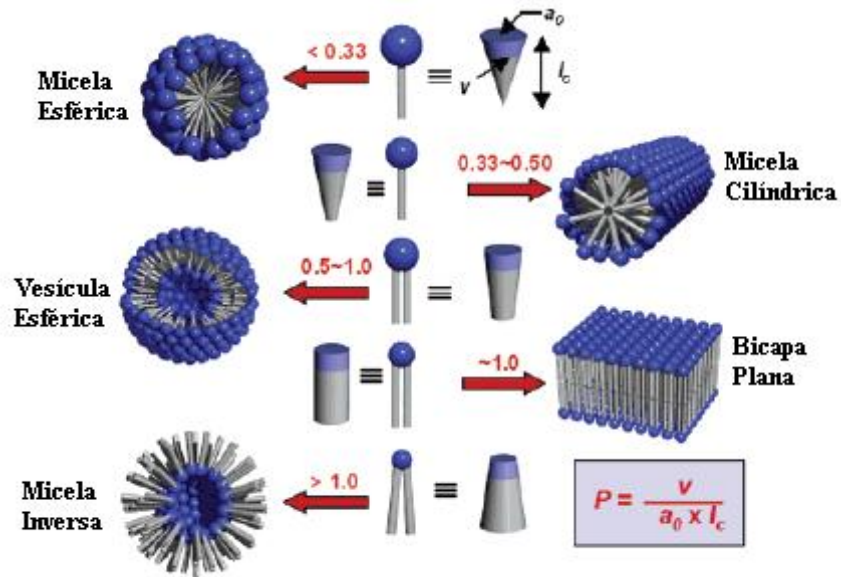


Figura 3. Parámetro de empaquetamiento y origen de las diversas geometrías de las fases líquido-cristalinas<sup>18</sup>.

Este parámetro de empaquetamiento ( $P$ ) depende de la geometría molecular de las especies surfactantes, definido principalmente por el número de átomos de carbono de la cadena hidrofóbica, el grado de saturación de la cadena y el tamaño o carga del grupo cabeza polar. Adicionalmente, las condiciones de las soluciones, incluyendo fuerza iónica (concentración del electrolito), pH, concentración de cosurfactante y temperatura influyen en los valores de  $V$ ,  $a_0$  y  $l_c$ .

Un ejemplo que describe la complejidad y versatilidad de la química de un surfactante catiónico es el diagrama de fases ilustrado en la Figura 4. Allí, se aprecian las diversas formas de auto-ordenamiento que se pueden lograr utilizando una sal de amonio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), en mezclas de agua y aceite<sup>13,19</sup>. En solución acuosa por encima de la CMC, se tienen ensamblajes del surfactante en estructuras micelares, esféricas, o cilíndricas, que mantienen la parte hidrofílica en contacto con el agua mientras que la parte hidrofóbica esta protegida dentro del interior micelar. Un incremento relativo de la concentración del surfactante genera el auto-ensamblaje del mismo en mesofases periódicas hexagonales, cúbicas y laminares.

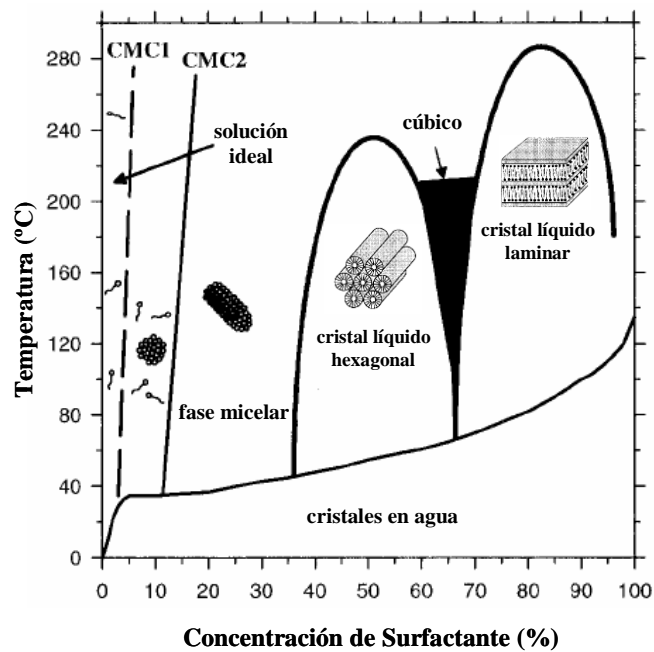


Figura 4. Diagrama de fase esquemático para el CTAB en agua<sup>13,19</sup>.

### I.4.3.- Dirección de la estructura: Fenómeno de Co-organización.

Otra herramienta altamente eficiente en la arquitectura e ingeniería supramolecular es la **co-organización** (template-directed assembly)<sup>20</sup>. En estos procesos los compuestos orgánicos o polímeros capaces de auto-ordenarse actúan como agentes directores de estructura en la construcción de una matriz inorgánica. La plantilla orgánica cumple roles como llenar el espacio, balancear cargas y servir de sustrato para interactuar, mediante reconocimiento molecular, con moléculas o elementos estructurales inorgánicos, permitiendo así la formación directa de una estructura específica<sup>20</sup>.

En la literatura se informan ejemplos interesantes de la utilización de sistemas auto-ordenados de surfactantes como patrones o directores de la estructura en proceso de co-organización. Entre ellos están la preparación de sólidos micro o mesoporosos a base de sílica<sup>21-23</sup> y sílica-alúmina<sup>23</sup>; la obtención de mesoestructuras cúbicas, hexagonales y laminares a base de óxidos de metales de transición<sup>24,25</sup> y mesoestructuras hexagonales de CdS<sup>25,26</sup>, CdSe<sup>25,26</sup> y ZnS<sup>25,27</sup>.

El miembro más importante de la familia de sólidos mesoporosos a base de sílice es un sistema con un arreglo hexagonal de poros, conocido como MCM-41. Su formación se explica a través de un mecanismo de direccionamiento líquido-cristalino, donde las moléculas de surfactantes actúan como agente director de la estructura. Beck y colab.<sup>23</sup> proponen que la estructura de este enrejado está definida por la organización de las moléculas del surfactante en un cristal-líquido que sirve como plantilla para la formación de la estructura MCM-41. El primer paso en la síntesis consiste en la formación de un cilindro micelar, a partir de micelas esféricas del surfactante. En un segundo paso se produce un arreglo hexagonal de estos cilindros, seguido por la incorporación de una matriz inorgánica (sílica o sílica-alúmina) alrededor de este.

Davis y colab.<sup>23</sup> proponen un mecanismo alternativo, en que las micelas orgánicas cilíndricas ordenadas aleatoriamente interactúan con las especies inorgánicas (sílica), produciendo dos o tres monocapas de sílica alrededor de la superficie externa de las micelas (paso 2). Posteriormente, estas especies compuestas forman espontáneamente

(por condensación) el arreglo hexagonal de estos cilindros y, finalmente, se remueve el surfactante por calcinación, obteniéndose el silicato mesoporoso tipo MCM-41 (Fig. 5).

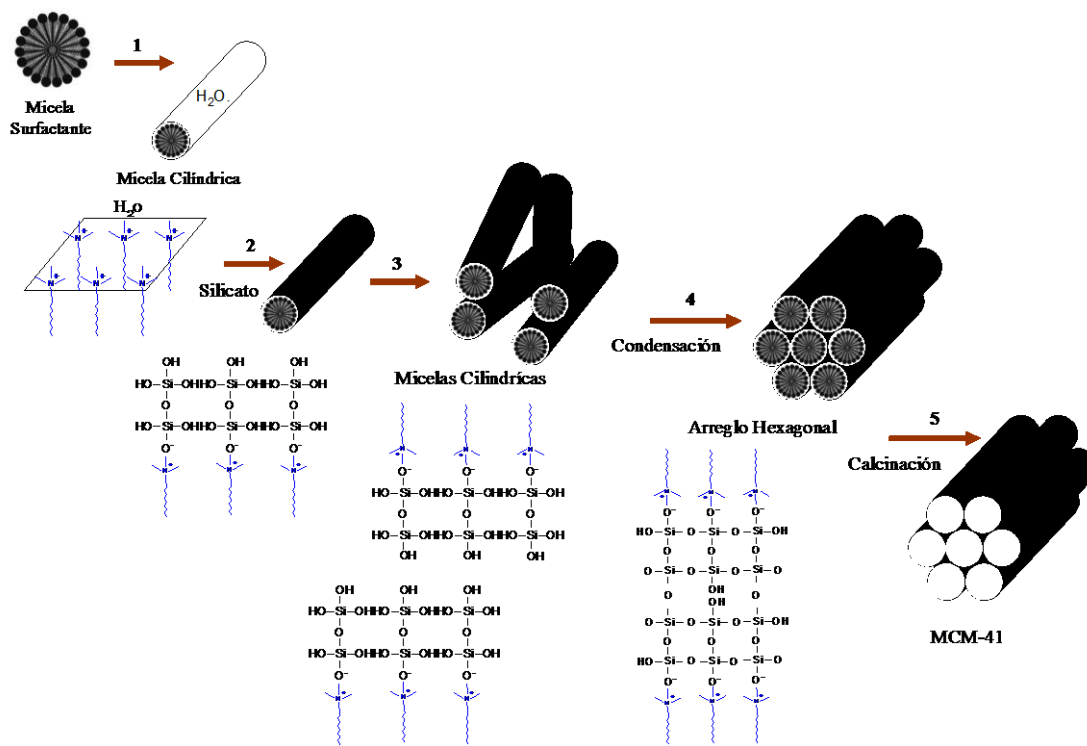


Figura 5. Mecanismo de formación del sólido mesoporoso MCM-41<sup>23</sup>.

Stucky y colab.<sup>23</sup> desarrollaron un modelo que explica la organización cooperativa de las especies moleculares orgánicas e inorgánicas en arreglos estructurados tridimensionalmente. Ellos dividen el proceso global de reacción en tres pasos: A.- enlazamiento multidentado de los oligómeros de silicato al surfactante catiónico, B.- polimerización preferencial de la sílica en la región interfacial, y C.- el apareamiento de la densidad de carga entre el surfactante y la sílica. (Fig. 6). Según este mecanismo, el criterio de apareamiento de densidad de carga en la interfase componente inorgánico-surfactante gobierna el proceso de ensamblaje, y consecuentemente, el tipo de estructura generada.

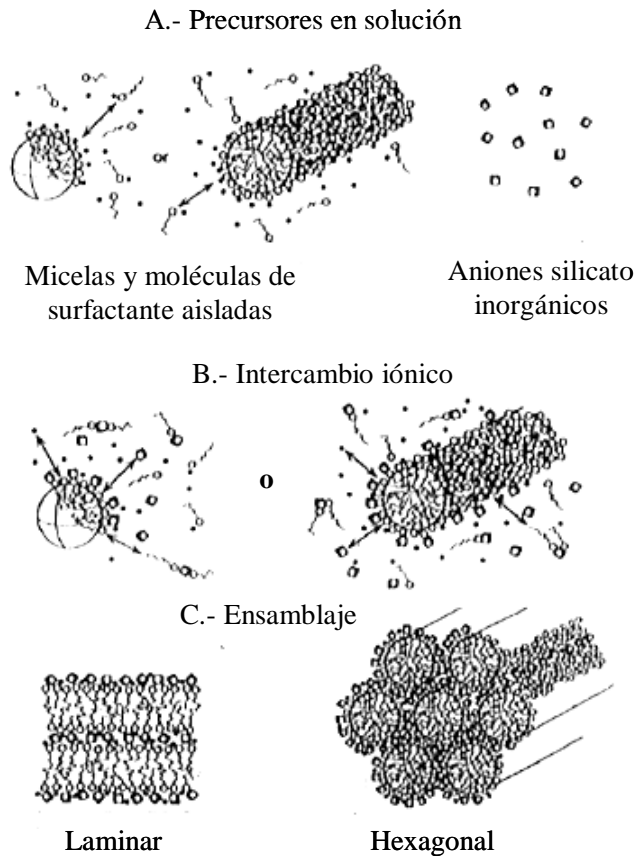


Figura 6. Diagrama esquemático de la organización cooperativa de una mesofase silicato-surfactante<sup>23</sup>

Los nanocompositos orgánico-inorgánicos laminares sintetizados incluyen matrices inorgánicas como cloruros metálicos de zinc y cadmio, sulfuros metálicos de zinc y cadmio, y óxido de zinc

### **I.5.- Cloruros metálicos.**

#### **I.5.1.- Cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ).**

Se conocen tres formas polimórficas del  $ZnCl_2$ . La forma  $\alpha$ , obtenida a partir de una solución o por rápido enfriamiento del sólido fundido, produce una estructura tridimensional generada por la unión de tetraedros de  $ZnCl_4$ , con un arreglo cúbico compacto de iones cloruro en el que los iones zinc ocupan algunos huecos tetraédricos.

Un enfriamiento lento del sólido fundido produce la forma  $\beta$ , con iones cloruro empaquetados de forma hexagonal donde los iones zinc ocupan algunos huecos tetraédricos. La forma  $\gamma$ , obtenida a partir de una solución calentada a una temperatura mayor o igual a  $75^{\circ}\text{C}$ , tiene una estructura en capas parecida al  $\text{HgI}_2$ , con iones zinc en los huecos tetraédricos entre las capas alternadas de iones cloruro que forman un empaquetamiento cúbico compacto (Fig.7). A concentraciones menores de 1M, las soluciones de  $\text{ZnCl}_2$  están completamente disociadas en iones  $\text{Zn}^{+2}(\text{ac})$  y iones  $\text{Cl}^{-}(\text{ac})$ . Soluciones más concentradas contienen moléculas lineales  $\text{ZnCl}_2$ , tetraedros  $\text{ZnCl}_4^{-2}$  y posiblemente iones planares  $\text{ZnCl}_3^{-}$ <sup>28</sup>.

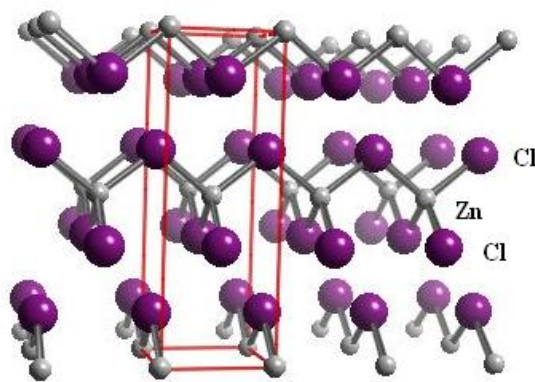


Figura 7. Estructura laminar de cloruro de zinc ( $\gamma\text{-ZnCl}_2$ ).

### I.5.2.- Cloruro de cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ).

El  $\text{CdCl}_2$  tiene una estructura en capas y puede ser descrito como un arreglo de iones cloruro en un empaquetamiento cúbico compacto, con iones cadmio ocupando todos los huecos octaédricos entre pares de capas alternadas; la pseudo-celda hexagonal tiene dimensiones  $a' = 0,38 \text{ nm}$ ,  $c' = 0,17 \text{ nm}$ ,  $Z=3$  (Fig.8)<sup>28</sup>.

La estructura del  $\text{CdCl}_2$  puede representarse por una celda unitaria hexagonal. Las posiciones de los iones  $\text{Cd}^{+2}$  y los octaedros  $\text{CdCl}_6$ , están alternadas a lo largo del eje  $c$  y dan origen a tres capas repetitivas de iones  $\text{Cd}^{+2}$  (CBA) y a seis capas de iones  $\text{Cl}^{-}$  (ABCABC). La celda unitaria de  $\text{CdCl}_2$  en una proyección en el eje  $c$  se muestra en

la figura 8b. Las capas de cloruro están en:  $c = 0(A)$ ,  $2/12 (B)$  y  $4/12 (C)$ , esta secuencia se repite en:  $c = 6/12$ ,  $8/12$  y  $10/12$ . Entre estas capas de  $\text{Cl}^-$  en 0 y  $2/12$  están los iones  $\text{Cd}^{+2}$  en los huecos octaédricos en  $1/12$ . Sin embargo, los sitios octaédricos entre las capas de  $\text{Cl}^-$  en  $2/12$  y  $4/12$  están vacías (estos sitios, en  $c=3/12$  están directamente debajo de los iones  $\text{Cd}^{+2}$  en  $9/12$ )<sup>28</sup>.

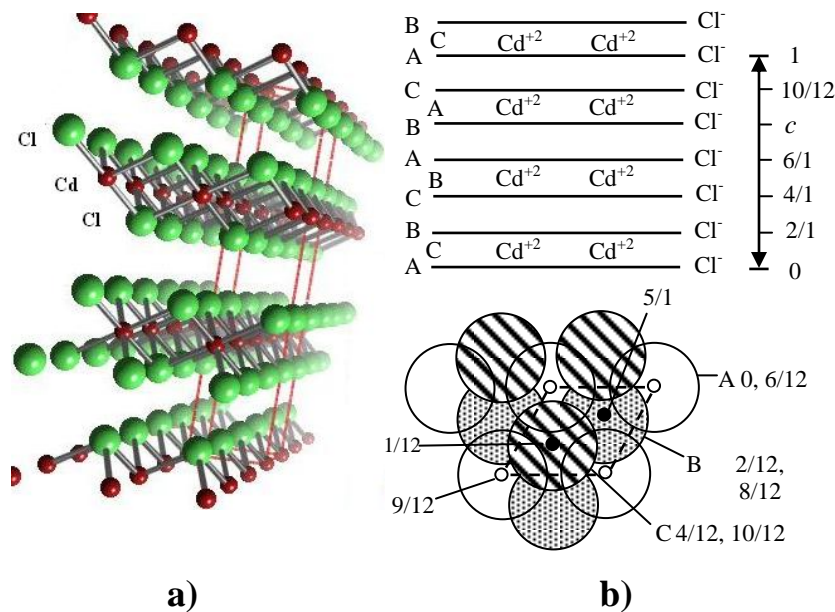


Figura 8. Estructura laminar del cloruro de cadmio.

### I.5.3.- Haluros metálicos – Surfactantes: Estado del Arte.

En la actualidad hay un considerable interés en el diseño y obtención de materiales orgánico-inorgánicos en los que las características del componente orgánico y del inorgánico se complementan entre sí, permitiendo obtener diferentes estructuras en estado sólido y materiales con nuevas composiciones y propiedades. Entre los ejemplos más representativos de este tipo de compuestos están los complejos metálicos divalentes conformados estructuralmente por anfífilos simples. Así, sales de tetrahalogenometalatos de bis(alquilamonio) del tipo  $(\text{RNH}_3)_2[\text{MH}_4]$  (R: n-alquil, M: Cu,

Mn, Cd, Fe, Pd, Co, Zn; X:Cl, Br) muestran estructuras bidimensionales, donde las sales de los iones metálicos divalentes forman capas con la ayuda del componente anfifílico orgánico. Tales materiales presentan una modificación estructural en capas, determinados por la naturaleza del metal en las que las características de las regiones interlaminares dependen de la flexibilidad del componente orgánico<sup>29</sup>.

Las espumas metálicas (*metallic soup*)<sup>30</sup>, precursores de lo que frecuentemente se describe como cristales líquidos iónicos, representan un híbrido orgánico-inorgánico que consiste en la interacción de los grupos iónicos de la cabeza del surfactante con los iones inorgánicos. Tales sales híbridas muestran un comportamiento líquido-cristalino termotrópico intrínseco, así como, diversas texturas líquido-cristalinas liotrópicas cuando se preparan en solventes. Estos materiales líquido-cristalinos iónicos han sido preparados con iones inorgánicos discretos del tipo  $M^{+n}$ ,  $MX_4^{-n}$  y  $MX_6^{-n}$ . Compuestos inorgánicos con bajo punto de fusión como los haluros metálicos permiten en general el uso de surfactantes como plantillas para el diseño de líquidos inorgánicos estructurados<sup>31</sup>.

Martín y colab.<sup>31</sup> estudiaron el uso de surfactantes catiónicos como agentes directores estructurales en la obtención de redes inorgánicas de haluros metálicos divalentes (incluyendo Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe y Mn) con un bajo punto de fusión, capaces de generar estructuras anisotrópicas con una variedad de fases líquido-cristalinas. El carácter anfifílico del híbrido orgánico-inorgánico y el respectivo cambio de la densidad de carga de los aniones inorgánicos, serían los responsables de la variación en la estructura líquido- cristalina.

La ingeniería de la estructura y propiedades por variación de la concentración del componente inorgánico puede relacionarse con un comportamiento líquido-cristalino liotrópico cuando la fracción del volumen que ocupa el respectivo bloque es controlada por la cantidad de solvente presente. En ausencia de solventes, la variación de la concentración del componente inorgánico origina sistemas con un amplio contenido de fases que depende de la temperatura y el arreglo estructural de la molécula, conocidos como cristales líquidos termotrópicos. Esta nueva clase de materiales que presentan



cambios estructurales, obtenidos a partir de una variación de la concentración de la red inorgánica, se ha descrito como un cristal líquido metalotrópico<sup>31</sup>.

Estos estudios<sup>31</sup> han permitido diseñar estructuras líquido-cristalinas -- laminares, cúbicas y hexagonales de haluro metálico-surfactante -- controlando la fracción de volumen y naturaleza del bloque inorgánico con respecto a la fracción de surfactante (sal de alquilamonio). Ellos encontraron que la utilización de un alto contenido de metal en estos sistemas líquidos cristalinos permite avanzar significativamente en el campo de los metalmesógenos, originando nuevos materiales que permiten combinar las propiedades magnéticas, electrónicas, ópticas, redox y catalíticas propias de los materiales inorgánicos con las propiedades de fluidos de los cristales líquidos.

## **I.6.- Sulfuros metálicos.**

### **I.6.1.- Sulfuro de Zinc (ZnS).**

El sulfuro de zinc presenta una estructura cúbica tipo blenda de zinc (estable a bajas temperaturas), donde los átomos de zinc se encuentran rodeados tetraédricamente por los átomos de azufre. A temperaturas elevadas ocurre una transformación de esta estructura cúbica (Fig.9) a una hexagonal tipo wurtzita (Fig.10)<sup>32</sup>.

Los átomos de azufre en la estructura blenda de zinc se encuentran en un empaquetamiento cúbico compacto, mientras que en la estructura wurtzita están en un empaquetamiento hexagonal compacto. En ambos casos los átomos de zinc ocupan la mitad de los huecos tetraédricos.

El sulfuro de zinc es un semiconductor intrínseco, con una brecha de energía de 3,68 eV para la estructura cúbica (blenda de zinc) y de 3,8 eV para la estructura hexagonal (wurtzita)<sup>33</sup>. Esta última posee propiedades piezo- y piroeléctricas y es fotoconductor a una longitud de onda máxima de 340 nm. Las propiedades ópticas son interesantes, debido a que el sólido emite radiación cuando se excita con radiación ultravioleta (por encima de 335 nm), rayos catódicos, rayos X, radiación  $\gamma$  o por un

campo eléctrico (electroluminiscencia). La longitud de onda de la radiación emitida puede ser alterada por la presencia de aditivos<sup>32</sup>.

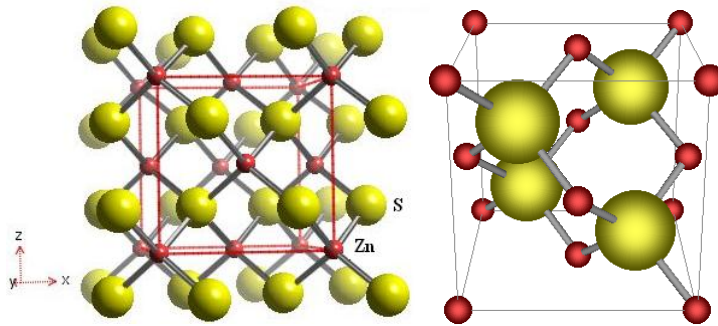


Figura 9. Estructura cúbica (blenda de zinc) del sulfuro de zinc.

Se conocen numerosas aplicaciones del sulfuro de zinc en dispositivos electrónicos y electro-ópticos<sup>34,35</sup>. De hecho el ZnS es un importante semiconductor con muchas aplicaciones en dispositivos de pantallas planas, fotocatalisis y dispositivos electroluminiscentes, debido a su distinguible capacidad de transferencia fotoelectrónica<sup>29</sup>. También, el ZnS en una solución sólida con CaS, ZnSe y pequeñas cantidades de activadores como Cu, Mn y Ag ha sido utilizado en las pantallas de televisión, pinturas fluorescentes y luminosas debido a sus propiedades fosforescentes<sup>29</sup>.

### **I.6.2.- Sulfuro de Cadmio (CdS).**

El sulfuro de cadmio presenta dos tipos de estructura, la forma  $\alpha$  y la  $\beta$ .

La forma  $\alpha$  es hexagonal tipo wurtzita (Fig. 10), donde los átomos de cadmio están rodeados octaédricamente por los átomos de azufre; con parámetros de red  $a= 0,41$  nm,  $c= 0,67$  nm,  $Z=2$ ;  $d(\text{Cd-S})= 0,25$  nm y una densidad= $4,82\text{g/cm}^3$ . El sólido con esta fase cristalina sublima a una temperatura por encima de los  $1000$  °C en una atmósfera inerte y funde a  $1475 \pm 15$  °C en argón a  $10$  atm de presión.

La forma  $\beta$  es menos densa ( $4,50 \text{ g/cm}^3$ ) y adopta una estructura cúbica tipo blenda de zinc, con parámetros de red  $a= 0,58 \text{ nm}$ ,  $Z=4$ .

El color de ambas formas varía de amarillo brillante a anaranjado-marrón<sup>29</sup>.

El CdS es usado tanto como pigmento, solo o mezclado con CdSe y BaSO<sub>4</sub> (rojo de cadmio), o como fósforo en varios dispositivos electrónicos<sup>29</sup>. El CdS es un material semiconductor con una brecha de energía alrededor de  $2,40 \text{ eV}$ , y es bastante eficiente en la fabricación de estructuras destinadas a celdas solares, debido a su alta transmitividad y baja resistividad<sup>36</sup>.

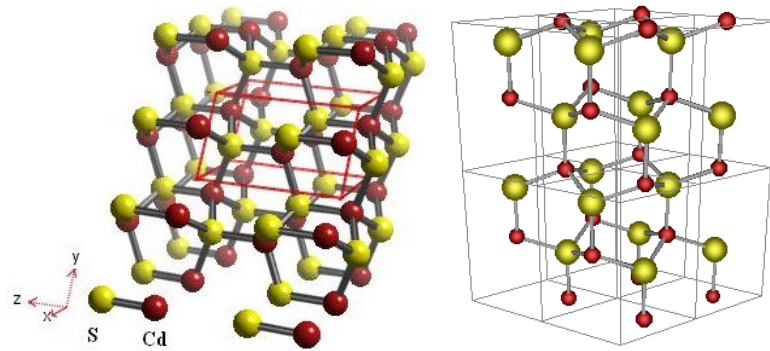


Figura 10. Estructura hexagonal (wurtzita) del sulfuro de cadmio.

### I.6.3.- Nanoestructuras de ZnS, CdS y mezcla CdS-ZnS.

#### ESTADO DEL ARTE.

Muchos esfuerzos han estado focalizados en el desarrollo de estrategias que llevan al ensamblaje de nanopartículas semiconductoras en arreglos bien definidos. La obtención de nanomateriales depende en general de la calidad de los nanocristales, su forma, tamaño y química superficial, así como de su orientación espacial y arreglo estructural<sup>37</sup>.

En la literatura se ha informado<sup>38</sup> un amplio rango de métodos sintéticos que permiten obtener materiales nanoparticulados de semiconductores del grupo II-VI tales como: CdS, ZnS, PbS, CdSe, entre otros. Nanopartículas de estos compuestos

generalmente se forman en diversos sistemas estabilizantes o arreglos orgánicos autoensamblados, mostrando nuevas propiedades foto- y electroluminiscentes.

El desarrollo de técnicas de “química suave” en la preparación de nanopartículas se ha incrementado significativamente en los últimos años. Los logros en este campo se enmarcan en el direccionamiento de nanomateriales dentro de sistemas surfactantes tales como soluciones micelares, microemulsiones y mesofases condensadas liotrópicas.

La síntesis de nanopartículas de CdS y ZnS se ha logrado utilizando diversos sistemas estabilizantes tales como materiales mesoporosos<sup>39</sup> (tipos MCM-41<sup>40</sup> y SBA-15<sup>41</sup>), materiales microporosos (tipos zeolita A, X, Y)<sup>42,43</sup>, dendrímeros<sup>44</sup>, polímeros<sup>45</sup>, o utilizando agentes directores de la estructura tales como surfactantes catiónicos<sup>46</sup>, mezcla de surfactantes<sup>47,48</sup>, aminas<sup>33,37,49-53</sup>, polímeros<sup>54-58</sup>, copolímeros<sup>59</sup>, fase hexagonal de un anfífilo como el oligo(óxido de etilen)oleil eter<sup>60-61,27</sup>, en una solución micelar de un glicolípido<sup>62</sup> o micela reversa<sup>63</sup>.

P. Braun y colab.<sup>27,28</sup> informan la obtención de un nanocomposito orgánico-inorgánico de CdS y ZnS dirigido por una mesofase hexagonal de un cristal líquido liotrópico. Ellos encuentran una estructura con una simetría y periodicidad equiparada, señalando que este tipo de reacción constituye el primer ejemplo que permite obtener una nanoestructura con las características de espaciamiento y simetría de la mesofase precursora. La mesofase consiste en agregados cilíndricos de moléculas anfifílicas con un empaquetamiento en un arreglo hexagonal, donde los iones cadmio o zinc se encuentran en la superficie hidrofílica de cilindros cuyas cavidades centrales están ocupadas por un arreglo micelar de las colas hidrofóbicas de los segmentos orgánicos.

La preparación de nanopartículas de CdS con una estructura mesoporosa en una fase cúbica bicontinua de un cristal líquido liotrópico fue informado por Huan y colab.<sup>64</sup>, mostrando que el proceso de crecimiento del nanocrystal en la matriz cúbica no desorganiza la estructura anfifílica.

Zhang y colab.<sup>65</sup> muestran la obtención de nanobarras de ZnS en una plantilla líquido-cristalina laminar. Las concentraciones relativas del surfactante y del

componente inorgánico tienen una influencia significativa en la morfología y tamaño del nanomaterial obtenido.

La síntesis de materiales semiconductores tipo CdS y ZnS en arreglos bidimensionales aparece escasamente informada en literatura. No obstante, se pueden encontrar algunos informes donde se utilizan principalmente aminas como agentes directores de la estructura. Así, S-H. Yu y M. Yoshimura<sup>51</sup> muestran un método sintético que permite obtener nanoláminas de ZnS y dendritas en forma de hojuelas de ZnO a partir de la descomposición térmica de un precursor laminar del ZnS ( $\text{ZnS} \cdot (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ ).

Nuevas estructuras laminares orgánica-inorgánicas de CdE-etilendiamina (CdE·0,5 en donde E: S, Se y Te); se obtuvieron a través de la reacción de polvos de E elemental con  $\text{Cd}^{+2}$  a temperaturas solvotermales apropiadas<sup>49</sup>. Estos compuestos contienen láminas atómicas del esqueleto inorgánico (CdE) espaciadas por moléculas de etilendiamina que sirven como puentes entre dos átomos de Cd y las láminas inorgánicas vecinas. Las moléculas orgánicas evitan que las láminas inorgánicas colapsen, condensen y generen una estructura tridimensional de CdE.

Y. Sun y colab.<sup>52</sup> informan la síntesis de nanoláminas híbridas ZnS/OA por una ruta hidrotermal suave, utilizando octilamina (OA) como agente director de la estructura. Los resultados muestran que las nanoláminas sintetizadas adoptan una estructura tipo sandwich con las moléculas de OA intercaladas entre las capas cristalinas del ZnS. Las mediciones de absorción óptica revelan que las nanoláminas de ZnS/OA exhiben un fuerte efecto de confinamiento cuántico, con un desplazamiento de la brecha de energía respecto al ZnS “bulk”.

Otro tipo de aminas tales como n-butilamina, etilamina y tetraetilenpentamina han sido también utilizadas en la obtención de nanoalambres de nanocompositos de ZnS/amina bajo condiciones suaves de síntesis<sup>33</sup>. Tanto los nanocompositos ZnS/amina y las nanobarras de ZnS presentan efectos de cuantización por tamaño, reflejados en los espectros de absorción en el UV-visible y espectros de emisión fotoluminiscentes.

La obtención de mezclas de CdS y ZnS se ha realizado principalmente en dispersiones coloidales estabilizadas en algunos sistemas como: arcilla<sup>66</sup>, polímeros<sup>67</sup>, vesículas de surfactantes<sup>68</sup>, micelas reversas<sup>69</sup> y papel filtro<sup>70</sup>.

Así, J.H. Flender y colab.<sup>68</sup> informan la obtención de partículas semiconductoras compuestas de cristales mezclados homogéneamente,  $Zn_xCd_{1-x}S$ , o cristales CdS recubiertos en la superficie con ZnS, generados “*in situ*” y estabilizados mediante su incorporación en vesículas de dihexadecilfosfato (DHP). Esas vesículas de DHP sensibilizan eficientemente la reacción de foto-reducción de agua para la generación de hidrógeno en ausencia de un catalizador metálico. La velocidad de producción de hidrógeno en el sistema de vesículas DHP fue 5 veces más alta usando CdS recubierto con ZnS (Zn:Cd 1:1) que un semiconductor CdS puro.

Nanoestructuras tipo *core/shell* de CdS/ZnS son obtenidas a través de química coloidal<sup>69</sup>. La nanoestructura generada de CdS/ZnS fue estabilizada en un sistema de micela reversa, formada por nanogotas de agua dispersadas en heptano. El crecimiento de la capa (*shell*) de ZnS en el corazón (*core*) de CdS, ocurre por dislocaciones parciales, resultando una capa que presenta la misma estructura cristalina que el núcleo, sea esta una estructura cúbica (blenda de zinc) o hexagonal (wurtzita).

La velocidad de producción de hidrógeno molecular a partir de una solución de  $Na_2S/Na_2SO_3$  bajo la iluminación con radiación solar y luz visible, en presencia CdS, ZnS o una mezcla CdS-ZnS estabilizados en un papel filtro, fue evaluada por A.M. Roy y G.C. De<sup>70</sup>. La curva de la brecha de energía versus la relación molar de CdS-ZnS revela la formación de un compuesto ternario  $Zn_xCd_{1-x}S$ , cuyos  $E_g$  en cada una de las mezclas presenta un valor intermedio entre el CdS y el ZnS puros.

### **I.7.- Óxido de Zinc (ZnO).**

El óxido de zinc puro se prepara en el laboratorio por descomposición térmica del hidróxido, carbonato u oxalato de zinc. Este óxido ha sido ampliamente utilizado en los componentes del caucho, en pinturas, en la manufactura de otros compuestos de zinc (carboxilatos de zinc y estabilizadores para plásticos) así como, en tecnologías para la producción de superficies vítreas y esmaltes. El sólido normalmente es de color blanco, pero cambia a color amarillo en el calentamiento. Este cambio de color se debe a los diferentes tipos de defectos generados en la red cristalina<sup>32</sup>.

El óxido de zinc es un semiconductor intrínseco con una brecha de energía ancha de 3,37 eV y una energía de enlace del excitón de 60 meV a temperatura ambiente<sup>71</sup>. En el calentamiento de polvos de este óxido se generan átomos de zinc “extra-red” en el sólido, ocupando estos átomos los huecos octaédricos (radio: 0,95Å) en la red cristalina. El sólido con un exceso de átomos de zinc es un semiconductor tipo n. Los cristales dopados con exceso de zinc son coloreados y brillantes, presentando un color amarillo, verde, marrón o rojo, dependiendo de la cantidad de átomos de zinc extra-red<sup>32</sup>.

La fase cristalográfica del óxido de zinc termodinámicamente estable es una fase hexagonal tipo wurtzita que se encuentra de forma natural en el mineral zincita. Esta estructura iónica y polar se describe como un empaquetamiento hexagonal compacto (HCP) (Fig.11) de átomos de oxígeno y zinc, grupo puntual 3m y grupo espacial  $P6_3mc$ , con átomos de zinc ubicados en los sitios tetraédricos<sup>72</sup>.

El ZnO normalmente absorbe radiación por encima de 365,5nm (3,39eV) a temperatura ambiente. El dopaje de este material genera un desplazamiento en este límite a longitudes de onda más largas. Dopando al óxido de zinc por ejemplo, con pequeñas cantidades de metales de transición, pueden producirse fósforos que emiten luz visible cuando se excitan con rayos-X o radiación UV. El óxido de zinc también exhibe termoluminiscencia, catodoluminiscencia y fotoconductividad. La radiación láser también induce fluorescencia y, además, incrementa su fotoconductividad<sup>32</sup>.

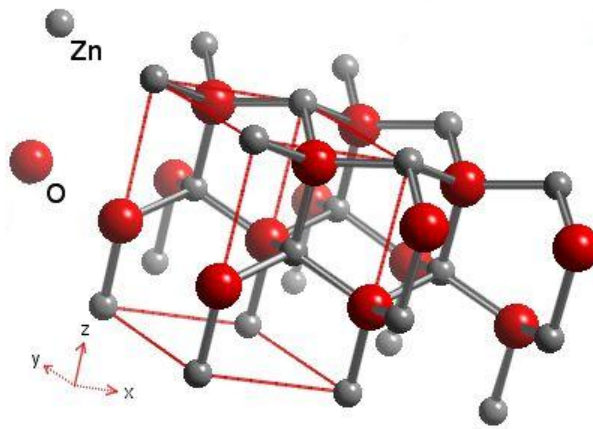


Figura 11. Estructura hexagonal (wurtzita) del óxido de zinc.

### I.7.1.- Nanoestructuras de ZnO: Estado del Arte

En los estudios de materiales semiconductores, el ZnO ha recibido creciente atención debido a sus propiedades versátiles, así como, a su preparación fácil y de bajo costo. El extenso rango de aplicaciones de este material, entre los que se incluyen sensores químicos (sensores de gas), celdas solares fotovoltaicas (alternativo para  $\text{TiO}_2$  en celdas solares sensibilizadas por un tinte), dispositivos piezoeléctricos, catalizadores, absorbente de rayos UV en pantallas solares y aditivos de caucho, hacen que las nanoestructuras de ZnO sean un material tecnológicamente clave. Sin embargo, para ello se requiere del diseño de estructuras con diferentes morfologías, tamaños y funcionalidad superficial<sup>73</sup>.

El diseño de nanoestructuras de ZnO con diferentes morfologías, tamaños de cristales o tipos de confinamiento es también significativamente importante desde el punto de vista de la investigación fundamental, así como, para el desarrollo de nuevos dispositivos opto-electrónicos en la nanoescala<sup>74</sup>. Se han desarrollado nuevas aproximaciones sintéticas para la obtención de nanoestructuras a base de ZnO, las cuales se pueden clasificar en dos categorías, síntesis en fase gaseosa y síntesis en solución<sup>75</sup>.



Entre los procesos en fase gas se encuentran el crecimiento de cristales en un sistema sólido-líquido-vapor (VLS)<sup>76</sup>, deposición química de vapor (CVD)<sup>77</sup>, descomposición térmica<sup>78</sup> y evaporación térmica<sup>79,80</sup>. Estos procesos son favorables por su simplicidad y la alta calidad de los productos. No obstante, son métodos que requieren elevadas temperaturas y equipos costosos para llevar a cabo la reacción, lo que limita sus potenciales aplicaciones particularmente en una producción a gran escala.

Las rutas sintéticas en solución, a diferencia de las rutas en fase gas, han recibido mayor atención debido a que requieren temperaturas de reacción menores, son de bajo costo, alta eficiencia, y consiguiente gran potencial para su escalamiento. Así, técnicas como la microemulsión, el autoensamblaje hidrotermal y procesos sol-gel asistido por agentes directores de estructura se han estado empleado en forma cada vez mas recurrente para la síntesis de nanoestructuras de ZnO<sup>81</sup> en 1D<sup>73,75,82-88</sup> (nanobarras y nanoalambres), en 2-D<sup>89-99</sup> (nanoláminas y películas) y 0-D<sup>72,100-103</sup> (puntos cuánticos).

Entre los ejemplos informados en la literatura, concernientes a la formación de diferentes tipos de nanoestructuras de ZnO utilizando rutas sintéticas en solución, y que guardan relación directa con el tema de esta tesis se pueden mencionar los siguientes:

1.- Procesos solvotermales, que hacen uso de solventes coordinantes tipo amina de cadena corta, para la obtención de nanobarras y nanoalambres de ZnO<sup>75</sup>.

2.-Procesos hidrotermales en los que se han utilizado como directores estructurales surfactantes aniónicos tales como sales de ácidos carboxílicos ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{M}^+$ )<sup>91,92</sup>, u oleato de sodio ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-\text{Na}^+$ )<sup>73</sup>, líquidos iónicos<sup>86</sup>, surfactantes catiónicos tipo bromuro de hexadeciltrimetil amonio<sup>83,95,98</sup>, o aminas<sup>84,97,99</sup>, para la obtención de nanoestructuras ZnO de diferentes tipos como nanopartículas, nanoláminas, nanoalambres, nanobarras o nanoflores.

3.- Electrodeposición de películas nanoestructuradas, utilizando el ensamblaje entre superficies cooperativas de surfactantes catiónico (Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio – CTAB) o aniónicos (Dodecilsulfato de Sodio – SDS) o alquilsulfonatos con diferentes longitudes de cadena, y las especies inorgánicas bajo la influencia de un potencial electrostático<sup>93</sup> o por electrodeposición<sup>94</sup>

## **I.8.- INVESTIGACIÓN PROPUESTA**

### **I.8.1.- HIPÓTESIS.**

Las hipótesis que se plantearon en el desarrollo de este trabajo fueron las siguientes:

1.- El uso de sistemas de surfactantes (cristales líquidos liotrópicos), capaces de auto-ordenarse en patrones predeterminados por la naturaleza de la especie y del medio en que se encuentren, permitirá bajo condiciones de síntesis suaves la co-organización de las especies inorgánicas y orgánicas en materiales semiconductores a base de sulfuros u óxidos metálicos que copien la forma y dimensionalidad del agente director de estructura.

2.- Los patrones auto-organizados actuando como plantillas, permitirán inducir el crecimiento de matrices inorgánicas en hábitos de cristalización diferentes a los habituales y en extensiones variables, lo que originará grados de confinamiento regulables de los materiales semiconductores en estudio.

3.- Tanto los cambios estructurales como los grados de confinamiento alterarán las distribuciones electrónicas en la matriz, cambiando la brecha de energía del semiconductor y, de esa manera, también sus propiedades ópticas y fotocatalíticas, abriendo así la posibilidad de una regulación de las mismas.

### **I.8.2.-ESTRATEGIAS PARA LA VALIDACIÓN DE LAS HIPÓTESIS.**

Para validar cada una de estas hipótesis se abordó el problema en diferentes etapas: Primero, se definieron y diseñaron las estrategias de síntesis que permitiesen obtener nanocompositos semiconductores laminares (2-D), a través de la formación de compuestos híbridos orgánico-inorgánicos. Segundo, se sintetizó y caracterizó cada uno de los compuestos obtenidos. Tercero, con la información obtenida de la caracterización se establecieron modelos que explicasen la influencia de los parámetros de síntesis en la estructura obtenida. Cuarto, se estableció la relación entre la estructura y las propiedades ópticas y fotocatalíticas, intentando explicar la naturaleza de las variaciones en las brechas de energía ( $E_g$ ), la estructura electrónica, y la transferencia de las cargas hacia el exterior en los materiales semiconductores laminares obtenidos.

### **I.8.3.- OBJETIVOS.**

#### **I.8.3.1.- OBJETIVO GENERAL.**

En lo general, el desarrollo de este trabajo ha tenido por objeto contribuir al conocimiento y mejor entendimiento de los compuestos híbridos orgánico-inorgánicos, de los fenómenos involucrados en su formación, así como, sus propiedades. Ha sido también parte del objetivo principal estudiar el rol que juegan las interacciones específicas entre los componentes que conducen a la generación del reconocimiento molecular, la forma cómo estas interacciones determinan las propiedades de los productos obtenidos, y cómo este conocimiento puede ser útil para el diseño y obtención de nuevos materiales con propiedades predeterminadas.

#### **I.8.3.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- 1 Sintetizar matrices laminares de semiconductores a base de sulfuro de zinc (ZnS), sulfuro de cadmio (CdS), sulfuros binarios (CdS-ZnS) y óxido de zinc (ZnO) utilizando patrones ordenados de sistemas surfactantes como agentes directores de la estructura.
- 2 Caracterizar morfológica y estructuralmente los sistemas obtenidos a través de las técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X de polvos (DRX), Análisis elemental, Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), y Análisis Térmico (TG/DSC).
- 3 Evaluar las propiedades ópticas y fotocatalíticas de los materiales semiconductores.
- 4 Correlacionar la estructura y las propiedades de cada sistema, con el fin de establecer criterios que permitan la predicción y regulación de las propiedades de los productos mediante una adecuada selección de los componentes.

## CAPÍTULO II

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### II.1.- MATERIALES

Los reactivos empleados en la síntesis de cada uno de los compuestos mencionados en los objetivos, se describen en la Tabla II. Estos fueron adquiridos comercialmente y se utilizaron sin purificación previa.

Tabla II. Reactivos y solventes utilizados.

<b>Solvente ó Reactivo</b>	<b>Laboratorio</b>	<b>Pureza</b>
Agua deionizada	Nanopure infinity®	Resistividad: 18 MΩ · cm
Etanol	Winkler Ltda	p.a.
Acetona		
Cloruro de Zinc (ZnCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O)	MERCK	-
Cloruro de Cadmio (CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O)	Aldrich®	-
Óxido de Zinc (ZnO)	SIGMA-ALDRICK®	99%
Sulfato de Zinc		
Carbonato de Sodio		
Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB)	SIGMA®	99%
Bromuro de Octadeciltrimetilamonio (OTAB)	ALDRICH®	97%
Ácido Mirístico	ALDRICH®	95%
Ácido Palmítico	ALDRICH®	90%
Ácido Esteárico	SIGMA-ALDRICH®	95%
Octilamina	MERCK	p.s.
Decilamina	MERCK	p.s.
Dodecilamina	Aldrich®	98%
Octadecilamina	MERCK	>95%
Hexadecilsulfonato de Sodio (S <sup>-</sup> )	Aldrich®	98%
Sulfuro de Hierro (FeS)	MERCK	-
Ácido Clorhídrico (HCl)	Winkler Ltda	p.a.

p.a.: para análisis, p.s.: para síntesis

## II.2.- SÍNTESIS.

### II.2.1.- Haluros metálicos laminares en surfactantes: $M_wX_x(OH)_y(CnTA)_z$ .

Para la síntesis de los compuestos  $M_wX_x(OH)_y$ -surfactante (M: Zn, Cd ó 50%Cd/50%Zn) se preparó un gel del surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio,  $C_{19}H_{42}NBr$  (CTAB) o bromuro de octadeciltrimetilamonio,  $C_{21}H_{46}NBr$  (OTAB) en agua deionizada con una composición molar surfactante:H<sub>2</sub>O = 1:25 (aproximadamente 80% de concentración en peso), bajo agitación a 60 °C. Se adicionó luego una solución de  $MCl_2$  0,05 M en etanol, originando una composición molar  $MCl_2$ : surfactante de 1:2. La mezcla se agitó durante 24 horas a una temperatura de 60 °C. Tras ese tiempo de reacción y disminuir la temperatura se obtuvo, en todos los casos, un sólido blanco (Fig.12).



Figura 12. Nanocomposito de haluro metálico con surfactante.

### II.2.2.- Nanocompositos laminares: $Zn_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$ .

Para la obtención de los nanocompositos laminares de  $ZnS$ , un complejo  $ZnCl_2$ -surfactante en suspensión -- preparado en forma análoga a lo descrito en la sección II.2.1.- (Solvente: etanol,  $[ZnCl_2]= 0,05$  M y  $ZnCl_2:CnTAB$  en relación molar 1:2) -- se hizo reaccionar con un flujo constante de  $H_2S^*$  gas (\*:Obtención del  $H_2S$ ) por intervalos de tiempo de 2, 4, 8, 16 y 24 horas a temperatura ambiente en un balón cerrado con

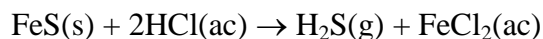
agitación continua. Al culminar el tiempo de reacción correspondiente se obtienen sólidos de color blanco. (Fig. 13).



Figura 13. Nanocomposito de sulfuro de zinc con surfactante.

(\*): Obtención del sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ).

El  $H_2S$  gaseoso se obtuvo a partir de sulfuro de hierro II ( $FeS$ ) y  $HCl$  concentrado, mediante la siguiente reacción:



El gas se generó en un aparato Kipp, se lavó con agua deionizada y se secó con  $CaCl_2$ .

### II.2.3.- Nanocompositos laminares: $Cd_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$

Para la obtención de los nanocompositos laminares de  $CdS$ , un complejo  $CdCl_2$ -surfactante en suspensión -- preparado en forma análoga a lo descrito en la sección II.2.1.- (Solvente: etanol,  $[CdCl_2]= 0,05$  M y  $CdCl_2:CnTAB$  en relación molar 1:2) -- se hizo reaccionar con un flujo constante de  $H_2S$  gas por intervalos de tiempo de 2, 4, 8, 16 y 24 horas a temperatura ambiente en un balón cerrado con agitación continua. Al culminar el tiempo de reacción se obtienen sólidos de color amarillo (Fig.14).



Figura 14. Nanocomposito de sulfuro de cadmio con surfactante.

#### II.2.4.- Nanocompositos laminares: $Zn_wCd_{1-w}S_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$ .

Para la obtención de las mezclas de los nanocompositos laminares de CdS-ZnS, los complejos  $MCl_2$ -surfactante en suspensión -- preparado en forma análoga a lo descrito en la sección II.2.1.- (Solvente: etanol  $[MCl_2]= 0,05$  M y  $MCl_2:CnTAB$  en relación molar 1:2, donde M es una fracción en peso de 75% $CdCl_2$ -25% $ZnCl_2$ , 50% $CdCl_2$ -50% $ZnCl_2$ , 25% $CdCl_2$ -75% $ZnCl_2$ ) -- se hicieron reaccionar con un flujo constante de  $H_2S$  gas por un tiempo de 16 horas a temperatura ambiente en un balón cerrado con agitación continua. Al culminar el tiempo de reacción se obtienen sólidos de color amarillo (75/25), amarillo claro (50/50) o blanco (25/75) (Fig.15).



Figura 15. Nanocompositos resultantes de la mezcla de sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc en diferentes proporciones, con surfactante.

Todos los productos se separaron por centrifugación, se lavaron con etanol, se secaron y almacenaron al vacío.

## II.2.5.- Nanocompositos laminares de ZnO.

### II.2.5.1.- En ácido carboxílico: $(\text{ZnO})_1\text{H}_y(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_z$ .

Para la obtención de los compuestos de ZnO en ácido carboxílico se prepararon geles con composición molar 1,0ZnO:0,3AC:1,0NaOH:0,6H<sub>2</sub>O, con ácidos carboxílicos (AC) diferentes: ácido mirístico (C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>), ácido palmítico (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>) y ácido esteárico (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>). Primero, se prepararon soluciones acuosas de ZnSO<sub>4</sub>, de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y de NaOH con una concentración 1M. A una alícuota de 10 ml de la solución de ZnSO<sub>4</sub> se agregaron 20 ml de la mezcla 10 ml Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 10 ml NaOH, bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente obteniéndose un gel de color blanco. A este gel, se agregó una solución del AC disuelto en una mezcla de agua:acetona. La mezcla de reacción se calentó a 60 °C por 30 horas en agitación continua. Al culminar el tiempo de reacción se obtienen sólidos blancos que se separaron por centrifugación, se lavaron con una mezcla agua:acetona y se secaron a una temperatura de 80 °C por un tiempo de 24 horas.

### II.2.5.2.- En aminas: $(\text{ZnO})_1(\text{OH})_y(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+)_z$ .

Para la síntesis de los compuestos ZnO-amina se utilizó una solución de 2 g de amina en 40 ml de etanol. Las aminas utilizadas fueron: Octilamina (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>), Decilamina (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>), Dodecilamina (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>) y Octadecilamina (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>NH<sub>2</sub>). A cada una de esta soluciones se agregó una solución de ZnCl<sub>2</sub> en 10 ml etanol con una concentración calculada para tener una composición molar ZnCl<sub>2</sub>:amina=1:2. La mezcla de reacción se mantuvo por un tiempo de 20 horas a 75 °C con agitación continua. Tras finalizar la reacción y disminuir la temperatura se formaron sólidos blancos (Fig. 16).

Todos los productos se separaron por centrifugación, se lavaron con etanol, se secaron y almacenaron al vacío.





Figura 16. Nanocompositos de óxido de zinc con octadecilamina, dodecilamina y decilamina (de izquierda a derecha).

### II.2.5.3.- En alquilsulfonato de sodio: $(\text{ZnO})_1\text{H}_y(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3^-)_z$ .

Para la obtención de ZnO-alquilsulfonato se preparó un gel con una composición molar 1,0ZnO:0,3S<sup>-</sup>:1,0NaOH:0,6H<sub>2</sub>O. Primero, se prepararon soluciones acuosas de ZnSO<sub>4</sub>, de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y de NaOH con una concentración de 1M. A una alícuota de 10 ml de la solución de ZnSO<sub>4</sub> se agregó la mezcla 10 ml Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 10 ml NaOH y se agitó vigorosamente a temperatura ambiente. Se obtuvo un gel de color blanco al cual se agregó una solución del surfactante (hexadecilsulfonato de sodio CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>), disuelto en una mezcla de agua:acetona. La mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de 60 °C por un período de 30 horas bajo agitación continua. Al culminar este tiempo, se obtuvo un sólido blanco que se separó por centrifugación; se lavó con una mezcla agua:acetona y se secó a una temperatura de 80 °C durante 24 horas (Fig.17).



Figura 17. Nanocomposito de óxido de zinc con alquilsulfonato.

### **II.3.- CARACTERIZACIÓN.**

La caracterización de los productos obtenidos se realizó a través de las siguientes técnicas, Difracción de Rayos-X de polvos, Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución (HRSEM), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, Análisis Térmico, y Análisis Elemental. Las condiciones y metodología de análisis de estas técnicas se describen a continuación:

#### **II.3.1.- Difracción de Rayos X.**

II.3.1.1.- Los patrones de Difracción de Rayos X por el método de polvo se obtuvieron en un difractómetro marca SIEMENS, modelo D5000, bajo las siguientes condiciones de operación: Radiación Cu-K $\alpha$  (30 mA, 40 KV,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) en un rango de barrido 1,7°-70,0°, con un paso de 0,02° y un tiempo de paso de 1,0s a temperatura ambiente.

#### **II.3.2.- Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución.**

Para la caracterización morfológica de los sólidos se utilizaron un microscopio electrónico de barrido marca HITACHI S8000 y un microscopio electrónico de barrido de alta resolución modelo S-5000 con filamento de emisión de campo. Para ello, las muestras se dispersaron en una mezcla etanol:agua 1:100 en un aparato de ultrasonido. Se colocó una gota de la suspensión en una grilla de carbón bien limpia y se evaporó el solvente. Las grillas con las muestras se metalizaron con una capa de Pt/Ir/C (1,3-1,5nm) con un ángulo de rotación de 65° haciendo uso de un evaporizador de alto vacío marca BAF 300 BALZERS (2400V/50mA); se exploraron las muestras y se tomaron micrografías a diferentes magnificaciones.

#### **II.3.3.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).**

Los espectros FTIR se obtuvieron utilizando pastillas de los sólidos en KBr. Para ello se utilizó un espectrofotómetro Bruker modelo IFS 25. Las mediciones se realizaron en rangos de número de onda 4000  $\text{cm}^{-1}$  - 500  $\text{cm}^{-1}$  y de 4000  $\text{cm}^{-1}$  - 250  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **II.3.4.- Análisis Térmico.**

El estudio del comportamiento térmico de los compuestos obtenidos se realizó mediante análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TG/DSC) simultáneos, utilizando un analizador SDT Q600. Las mediciones se realizaron en atmósfera de argón, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un intervalo de temperatura entre ambiente y 550 °C. Se emplearon crisoles de alúmina con cantidades de muestra entre 2 y 16 mg.

#### **II.3.5.- Análisis Elemental.**

##### II.3.5.1.- Determinación de C, N, H y S.

La concentración de C, N, H y S se determinó en un microanalizador elemental Perkin Elmer 240C.

##### II.3.5.2.- Determinación del metal (Zn o Cd).

La determinación de la concentración total de zinc o cadmio en los sólidos se realizó por absorción atómica utilizando un espectrómetro de Absorción Atómica UNICAM 929 y lámparas de cátodo del elemento (Zn o Cd). Se realizó una curva de calibración de patrones del metal en concentraciones entre 0,5 y 4 ppm.

## **II.4.- PROPIEDADES.**

Las propiedades ópticas de los nanocompositos obtenidos se estudiaron a través de los espectros de reflectancia difusa, espectros de emisión y excitación fluorescente. Las propiedades fotocatalíticas se estudiaron a través de la fotodegradación del azul de metileno.

### **II.4.1.- Propiedades Ópticas: Espectroscopía de UV-Visible.**

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu de doble haz, modelo 2450 PC, equipado con una esfera integradora. Como referencia se utilizó BaSO<sub>4</sub>. Las mediciones se realizaron en un rango de longitudes de onda 200-800 nm a temperatura ambiente. Se utilizó una abertura de 0,1nm y velocidad de barrido media.

### **II.4.2.- Propiedades Ópticas: Luminiscencia.**

Los espectros de emisión y excitación de fluorescencia de las muestras sólidas se obtuvieron en un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer Modelo LS 55 equipado con una lámpara de xenón (150 w), un monocromador de excitación que provee de una longitud de onda selectiva de excitación sobre la muestra (entre 200 y 800 nm), un monocromador de emisión que permite separar selectivamente la longitud de onda de la luz emitida por la muestra (entre 200 y 800 nm), y un detector con un tubo fotomultiplicador (R-106) que permite determinar la intensidad de la luz emitida. El espectrofotómetro consta de un porta muestra que permite obtener el espectro de fluorescencia emitida para muestras sólidas.

### **II.4.3.- Propiedades Fotocatalíticas: Fotodegradación del Azul de Metileno.**

Las actividades fotocatalíticas de los productos fueron evaluadas mediante la fotodegradación de una solución acuosa de azul de metileno ( $2 \times 10^{-5}$  M, 50 ml) empleando una carga de fotocatalizador de 0,5 y 0,6 g/L. La solución fue irradiada con una lámpara de UV-visible 270-310 nm. El decrecimiento sucesivo de la absorbancia en la mezcla de reacción fue seguido en intervalos de tiempo regulares entre 30 min y 240 min en un espectrómetro de UV-visible Shimadzu de doble haz, modelo 2450 PC.

## CAPÍTULO III

### HALUROS METÁLICOS LAMINARES

En este capítulo se presenta el estudio de la formación de nanocompositos orgánico-inorgánicos de haluros metálicos laminares de  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  y mezclas  $\text{CdCl}_2$ - $\text{ZnCl}_2$  en sistemas auto-ordenados de surfactantes tipo sales de alquilamonio de cadena larga, que actúan como agentes directores de la estructura. Se describen aspectos relacionados con la síntesis de estos compuestos, así como de la caracterización elemental, estructural, y térmica de los productos. La estructura y el comportamiento de estos compuestos laminares de haluro metálico-surfactante obtenidos nos son importantes, debido a que ellos se utilizan como precursores en la obtención de los nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos de semiconductores laminares a base de  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  y  $\text{CdS-ZnS}$  descritos en el Capítulo IV.

En lo siguiente se describen aspectos relacionados con los resultados obtenidos en la caracterización de compuestos laminares de  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  y mezclas  $\text{CdCl}_2$ - $\text{ZnCl}_2$  empleando dos surfactantes catiónicos el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y bromuro de octadeciltrimetilamonio (OTAB))

#### III.1.- Difracción de rayos-X de polvos.

Los patrones de DRX de polvos de los sólidos obtenidos por reacción de  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  y mezcla 50% $\text{CdCl}_2$ -50% $\text{ZnCl}_2$  con los surfactantes bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) o bromuro de octadeciltrimetilamonio (OTAB)) se muestran en las figuras 18a y 18b.

En estos patrones se puede observar la existencia de fases laminares en los sólidos. El espaciamiento entre las láminas varía entre 2,96 y 3,13 nm para los compuestos con CTAB y entre 3,25 y 3,74 nm para los compuestos con OTAB (Tabla III). La indexación de estos patrones de DRX muestra la presencia de dos series: una de mayor intensidad (\*) y otra de intensidad mucho menor (•). En ambas las reflexiones a bajo ángulo dan una relación de distancias interplanares como  $(d1/d1)=1$ ,  $(d1/d2)=2$ ,

$(d1/d3)=3$ ; y, así, consecutivamente hasta un sexto orden, indicando la presencia de un ordenamiento laminar en la dirección de los planos (00l).

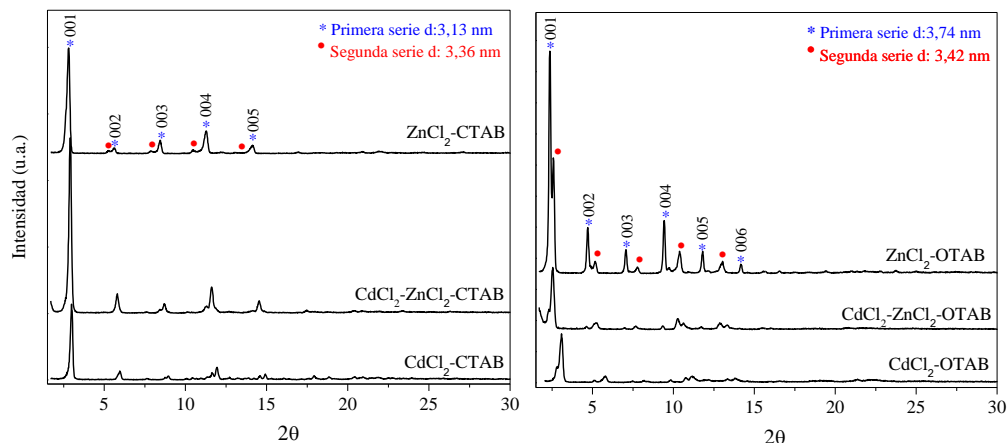


Figura 18. Patrones de DRX de polvos obtenidos para haluros metálicos con CTAB y haluros metálicos con OTAB.

Las dos series presentan valores de distancias interlaminares diferentes, tal como se muestra en la figura 18. Ello se atribuye a la presencia de una mezcla de fases laminares en los sólidos<sup>104</sup>.

Tabla III. Distancias interlaminares e índices de Miller de las reflexiones obtenidas a partir de los patrones de DRX de polvos de los compuestos de haluros metálicos en los dos surfactantes (series de mayor intensidad).

Surfactante	Haluro metálico	Distancia interlaminares (nm)	Índices de Miller
CTAB	ZnCl <sub>2</sub>	3,13	00l hasta 5
	CdCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub>	3,04	orden
	CdCl <sub>2</sub>	2,96	
OTAB	ZnCl <sub>2</sub>	3,74	00l hasta 5
	CdCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub>	3,48	orden
	CdCl <sub>2</sub>	3,25	

### III.2.- Análisis Elemental.

En la Tabla IV se muestran los resultados, obtenidos por técnicas de análisis elemental, correspondientes al contenido de los elementos en los sólidos preparados. Considerando el balance de masa y de carga apropiado (descrito en el Apéndice A), se determinaron las fórmulas estequiométricas de cada uno de los compuestos. Entre paréntesis se indican los valores porcentuales calculados para la estequiometría asignada.

Tabla IV. Resultados obtenidos por análisis elemental y la fórmula estequiométrica de los sólidos.

Sólido	Análisis Elemental (%) <sup>*</sup>					Fórmula estequiométrica <sup>**</sup>
	N <sup>a</sup>	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	Zn <sup>b</sup>	Cd <sup>b</sup>	
ZnCl <sub>2</sub> -CTAB	3,19 (3,20)	52,01 (52,23)	12,42 (11,01)	6,84 (6,24)	-	Zn <sub>1</sub> X <sub>3,6</sub> (OH) <sub>0,8</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>2,4</sub> ·6,5H <sub>2</sub> O
50/50-CTAB	2,90 (3,07)	50,19 (50,05)	12,57 (9,53)	8,10 (8,08)	8,47 (8,52)	Zn <sub>0,62</sub> Cd <sub>0,38</sub> X <sub>2,2</sub> (OH) <sub>0,9</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,1</sub> ·0,16H <sub>2</sub> O
CdCl <sub>2</sub> -CTAB	3,05 (3,13)	50,20 (50,99)	10,99 (10,13)	-	11,16 (10,92)	Cd <sub>1</sub> X <sub>3,5</sub> (OH) <sub>0,8</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>2,3</sub> ·3H <sub>2</sub> O
ZnCl <sub>2</sub> -OTAB	2,97 (3,09)	55,35 (55,70)	10,84 (10,31)	7,86 (7,60)	-	Zn <sub>1</sub> X <sub>3,3</sub> (OH) <sub>0,6</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,9</sub> ·5,8H <sub>2</sub> O
50/50-OTAB	2,71 (2,84)	51,92 (51,15)	13,44 (9,67)	7,81 (7,84)	9,48 (9,76)	Zn <sub>0,58</sub> Cd <sub>0,42</sub> X <sub>2,04</sub> (OH) <sub>0,94</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>0,98</sub> ·0,18H <sub>2</sub> O
CdCl <sub>2</sub> -OTAB	2,83 (2,85)	51,53 (51,46)	11,24 (10,15)	-	11,73 (11,45)	Cd <sub>1</sub> X <sub>3,2</sub> (OH) <sub>0,8</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O

\*a= ± 0,30% b= ± 0,10%

\*\* X<sup>-</sup> = yCl<sup>-</sup> + (1-y)Br<sup>-</sup>

La fórmula estequiométrica calculada para cada uno de los compuestos refleja la obtención de un nanocomposito híbrido orgánico-inorgánico con una carga total igual a cero (compuesto neutro), con contenido de agua de hidratación indicado. No se observan diferencias significativas entre las estequiometrías obtenidas para cada uno de ellos, la que resulta, así, ser independiente del tipo de metal y del largo de la cadena del

surfactante utilizado. La relación M:CnTA coincide con la relación teórica  $MCl_2:Cn TA$  1:2. En el caso de los compuestos mezcla Cd/Zn se tiene una relación bastante cercana a  $CdX_2:ZnX_2$  1:1.

El porcentaje calculado para la fórmula estequiométrica asignada a los nanocompositos correlaciona linealmente con el porcentaje experimental de los elementos contenidos en los sólidos (Fig. A1, Apéndice A). Del conjunto de sólidos estudiados la desviación estándar del porcentaje calculado respecto al observado se encuentra entre 0,37 % y 1,94%.



### III.3.- Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución.

La exploración de los sólidos  $M_wX_x(OH)_y(\text{surfactante})_z \cdot nH_2O$  por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución provee información acerca de las características morfológicas de los mismos.

Las imágenes de electrones secundarios obtenidas para el nanocomposito  $Zn_1X_{3,6}(OH)_{0,8}(C_{19}H_{42}N)_{2,4} \cdot 6,5H_2O$ , mostradas en la figura 19, revelan la formación de partículas con una morfología en multicapas (19a) con un tamaño de 57 nm x 73 nm aproximadamente (19b). La exploración detallada de este sólido muestra agregados laminares en la superficie de las partículas (19a), el apilamiento de estos agregados forman multicapas con un espesor de 13  $\mu\text{m}$  app. (19c).

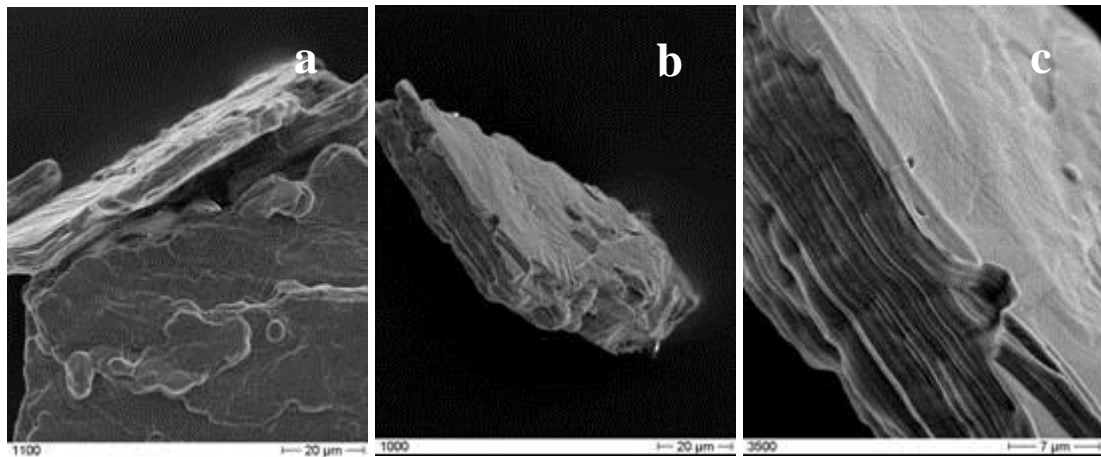


Figura 19. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito  $Zn_1X_{3,6}(OH)_{0,8}(C_{19}H_{42}N)_{2,4} \cdot 6,5H_2O$ , (a) y (b) vista general de las partículas, (c) detalle del apilamiento laminar de las partículas.

Por otro lado, la exploración del nanocomposito  $Zn_1X_{3,3}(OH)_{0,6}(C_{21}H_{46}N)_{1,9} \cdot 5,8H_2O$  en el microscopio electrónico de barrido revela la formación de un sólido con una morfología no homogénea (Fig. 20). En las imágenes obtenidas se observan partículas formadas por el apilamiento de placas (Fig. 20a). Una observación detallada de la muestra a mayor magnificación revela el apilamiento laminar en las partículas (Fig. 20b); éstos parecieran formarse por la coalescencia de partículas esféricas pequeñas (Fig. 20c). En otra zona se observa la formación de placas con un espesor de 40 nm en promedio (Fig. 20d).

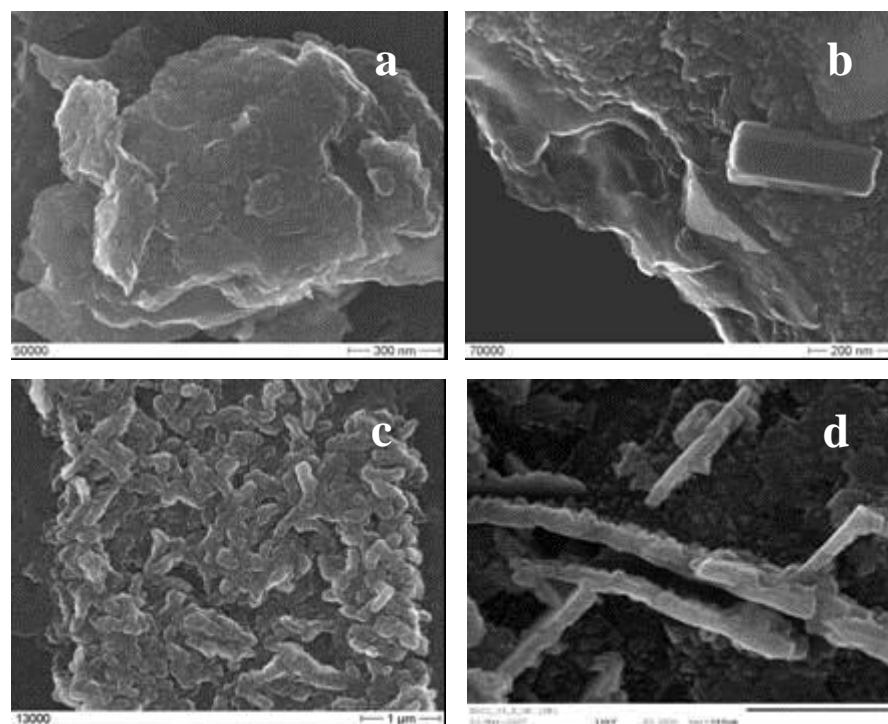


Figura 20. Imágenes de electrones secundarios obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito  $Zn_1X_{3,3}(OH)_{0,6}(C_{21}H_{46}N)_{1,9} \cdot 5,8H_2O$  (a) vista general de las partículas , (b) detalle de la superficie de una partícula, (c) detalle de una partícula en formación, (d) vista de la formación de placas.

La figura 21 muestra las imágenes de HRSEM obtenidas para el nanocomposito  $\text{Cd}_1\text{X}_{3,2}(\text{OH})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{N})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Una vista general de este sólido revela la formación de placas (Fig. 21a). En el detalle de la superficie de las placas se puede observar el crecimiento de una fase hexagonal sobre las mismas (Fig. 21b).

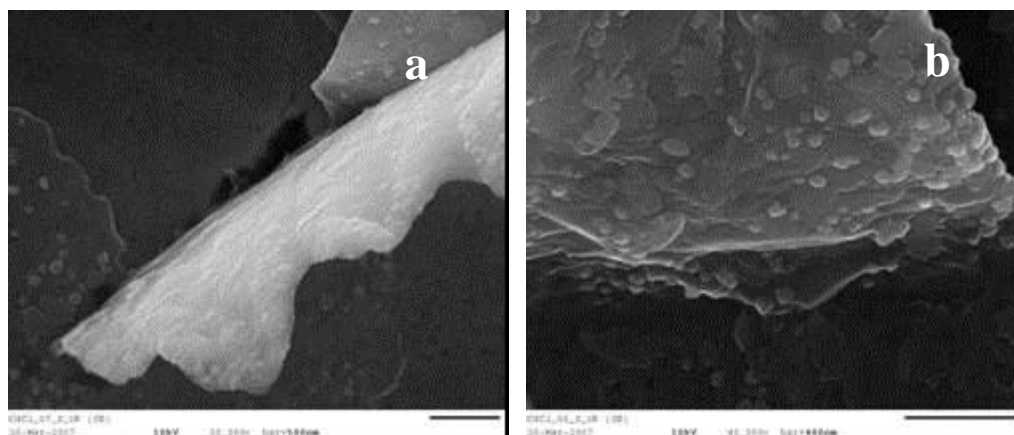


Figura 21. Imágenes de electrones secundarios obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito  $\text{Cd}_1\text{X}_{3,2}(\text{OH})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{N})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (a) vista general de las placas formadas y (b) detalle de la superficie de las placas.

### III.4.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.

La espectroscopía infrarroja nos permite estudiar la conformación y organización de las cadenas alquílicas de los sistemas surfactantes en los compuestos laminares obtenidos. Esto se puede ver claramente a través de las variaciones de las frecuencias vibracionales (modos “stretching” y “bending”) de los grupos metileno (-CH<sub>2</sub>-), sensibles a las conformaciones “*trans*” o “*gauche*” de las cadenas alquílicas, así como a las interacciones entre ellas<sup>105</sup>. En las figuras 22a y 22b se muestran los espectros de FTIR para los compuestos obtenidos, comparándolos con los espectros de la sal de surfactante utilizada. Las asignaciones de las bandas aparecen resumidas en la Tabla AI, Apéndice A.

En los espectros de FT-IR de las sales de amonio se observan dos bandas intensas ubicadas a 2919 cm<sup>-1</sup> y 2849 cm<sup>-1</sup>, que se asignan a las frecuencias de vibración para los estiramientos antisimétrico ( $\nu_{as}$ ) y simétrico ( $\nu_s$ ) respectivamente, de los grupos -CH<sub>2</sub> de la cadena hidrocarbonada del surfactante. Estas bandas se observan también para cada uno de los compuestos de haluro metálico laminar. Dichas bandas están desplazadas a frecuencias superiores en 1 unidad para  $\nu_{as}$  y 2 unidades para  $\nu_s$ . Este desplazamiento positivo puede ser interpretado en términos de un orden estructural de los grupos de la cadena hidrocarbonada en los nanocompositos<sup>105</sup>. K. F. Hayes y colab.<sup>105</sup> observaron en el espectro de FT-IR de una solución micelar de CTAB un desplazamiento a frecuencias mas altas en las vibraciones del  $\nu_{as}$  y  $\nu_s$  del grupo -CH<sub>2</sub>, con respecto al CTAB en estado sólido, atribuyendo este comportamiento a un incremento del orden estructural de las cadenas alquílicas del surfactante en la solución micelar.

Se observa, además, que no hay un incremento significativo en el valor de las frecuencias de vibración antisimétrica y simétrica de los grupos -CH<sub>2</sub> en los haluros metálicos laminares, en comparación con la sal de surfactante respectiva (se mantiene una relación casi constante). Esto significa que el surfactante intercalado dentro de las láminas del compuesto inorgánico adopta una conformación parecida a la de la sal de amonio y que ésta es del tipo *all-trans*, una conformación ordenada observada en n-

alcanos cristalinos<sup>106</sup>. Este mismo comportamiento se ha observado particularmente en compuestos intercalados que contienen altas concentraciones de surfactante<sup>107</sup>.

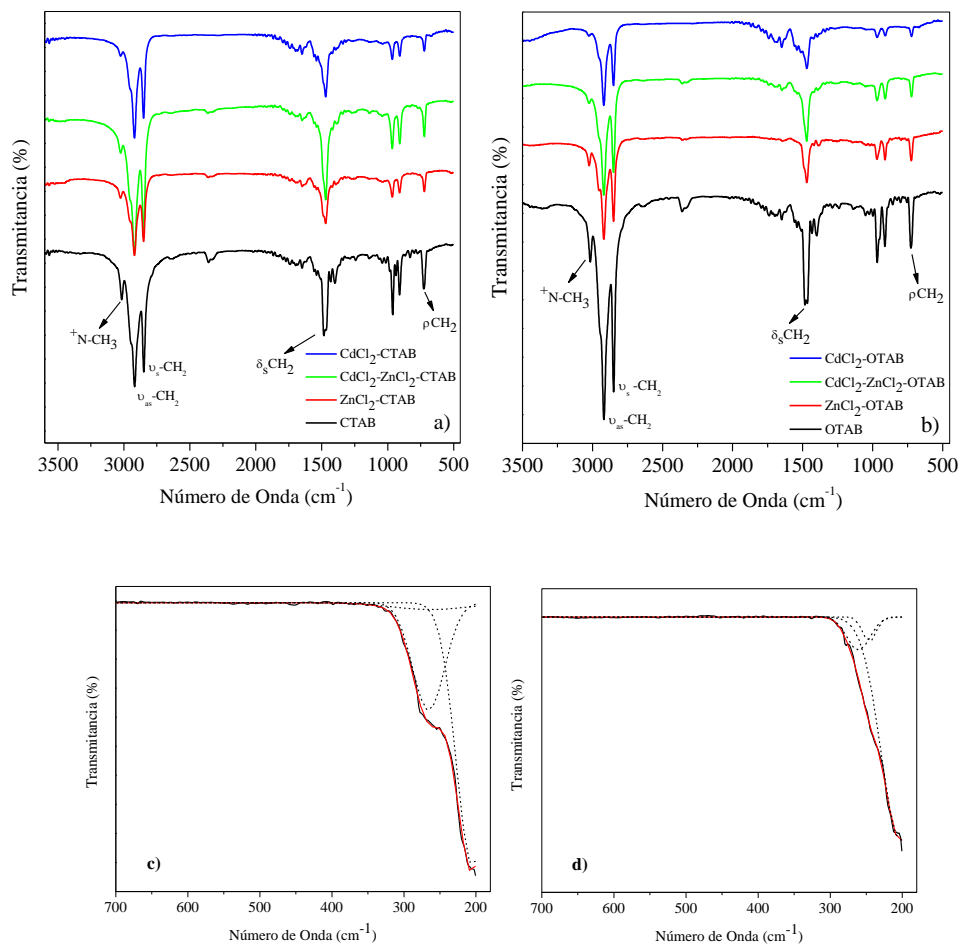


Figura 22. Espectros de FT-IR (a) CTAB y compuestos MCl<sub>2</sub>-CTAB (b) OTAB y compuestos MCl<sub>2</sub>-OTAB, (c) en el rango 700-200 cm<sup>-1</sup> para el nanocomposito Zn<sub>1</sub>X<sub>3,6</sub>(OH)<sub>0,8</sub>(C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>N)<sub>2,4</sub>·6,5H<sub>2</sub>O y (d) para Cd<sub>1</sub>X<sub>3,2</sub>(OH)<sub>0,8</sub>(C<sub>19</sub>H<sub>46</sub>N)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O

Por otra parte, aparecen en los espectros de FTIR de las sales de surfactante un doblete a  $1484\text{ cm}^{-1}$  y una banda a  $726\text{ cm}^{-1}$  asignadas a la deformación tijera ( $\delta_s\text{ CH}_2$ ) y a la vibración “rocking” ( $\rho\text{ CH}_2$ ) de los grupos  $-\text{CH}_2$  respectivamente. En los haluros metálicos laminares, se observa que ambas bandas están desplazadas a números de onda menores en un valor de  $14\text{ cm}^{-1}$  para la deformación tijera y en un valor entre  $3$  y  $5\text{ cm}^{-1}$  para la vibración “rocking”. Este desplazamiento negativo se atribuye a la interacción intermolecular entre dos cadenas hidrocarbonadas adyacentes<sup>107</sup>.

La banda de baja intensidad a  $3016\text{ cm}^{-1}$  en las sales de amonio se asigna a la frecuencia de vibración del grupo  $^+\text{N-CH}_3$  (estiramiento asimétrico). En los espectros de los compuestos laminares de haluros metálicos, esta banda está desplazada a frecuencias mayores ( $3024\text{-}3025\text{ cm}^{-1}$ ) en  $8\text{-}9$  unidades. El corrimiento en la frecuencia de vibración de este grupo indica la interacción de los grupos  $^+\text{N-CH}_3$  (cabeza del surfactante) con la matriz inorgánica de  $\text{M}_w\text{X}_x(\text{OH})_y$  (M: Zn, Cd o Cd-Zn).

Finalmente, se tienen las vibraciones de los grupos inorgánicos a frecuencias bajas entre  $500$  y  $250\text{ cm}^{-1}$ . En las figuras 22c y 22d se muestran los espectros de FTIR obtenidos para los nanocompositos laminares  $\text{Zn}_1\text{X}_{3,6}(\text{OH})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{2,4}\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cd}_1\text{X}_{3,2}(\text{OH})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{N})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , en el rango entre  $700$  y  $200\text{ cm}^{-1}$ . Se observa una banda ancha en ambos casos, la que se ajusta a tres curvas gaussianas cuyos máximos se asignan a las frecuencias de vibración indicadas en la Tabla AI, Apéndice A.

En el nanocomposito  $\text{Zn}_1\text{X}_{3,6}(\text{OH})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{2,4}\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$  se tiene una banda de baja intensidad a  $263\text{ cm}^{-1}$  asignada a una vibración del tipo Zn-O que puede estar en el rango  $270\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de mediana intensidad y alta intensidad a  $266\text{ cm}^{-1}$  y  $205\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, se asignan a la vibración  $\text{Zn}^{+2}\text{-X}$  (X:  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ ).

En el nanocomposito  $\text{Cd}_1\text{X}_{3,2}(\text{OH})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{N})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se observan bandas de baja, mediana y fuerte intensidad a los  $246\text{ cm}^{-1}$ ,  $261\text{ cm}^{-1}$  y  $202\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, asignadas a la vibración  $\text{Cd}^{+2}\text{-X}$  (X:  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ ), que puede estar entre  $315$  y  $120\text{ cm}^{-1}$ , o a la vibración Cd-O, entre  $320$  y  $170\text{ cm}^{-1}$ (<sup>108</sup>).

### III.5.- Análisis Térmico.

El análisis simultáneo TG/DSC de los compuestos laminares de  $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2$  y de su mezcla 50%  $CdCl_2$  / 50%  $ZnCl_2$  en los dos surfactantes permitió establecer la estabilidad térmica de estos sólidos. La cantidad de surfactante presente en cada uno de ellos obtenida del análisis termogravimétrico (TG) concuerda con los resultados obtenidos por análisis elemental. Las diferentes transiciones de fase que ocurren durante el proceso de descomposición de la fase orgánica se estudian a través de calorimetría diferencial de barrido (DSC). La temperatura a la cual ocurre la pérdida de masa se determina a través de la variación  $dTG/dT$ , cuya área bajo la curva en cada intervalo de temperatura provee información más certera de la misma.

Los termogramas obtenidos por TG/DSC para el nanocomposito  $ZnCl_2$ -CTAB ( $Zn_1X_{3,6}(OH)_{0,8}(C_{19}H_{42}N)_{2,4} \cdot 6,5H_2O$ ) y la respectiva sal de amonio CTAB se ilustran en la figura 23. En la Tabla AII, Apéndice A, se resumen los valores de pérdidas de peso observados para todos los compuestos estudiados.

La sal de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) tiene una pérdida de masa de 99,9% en un intervalo de temperatura entre 200 y 400 °C. En los compuestos de  $ZnCl_2$ -CTAB y  $ZnCl_2$ -OTAB, la pérdida de masa en el mismo intervalo de temperatura, es 97,3% y 96,9% respectivamente. En los compuestos  $CdCl_2$ -CTAB y  $CdCl_2$ -OTAB es de 74,6% y 73,8% respectivamente. Finalmente, para las mezclas (50% $CdCl_2$ /50% $ZnCl_2$ )-CTAB y (50% $CdCl_2$ /50% $ZnCl_2$ )-OTAB la pérdida de masa es de 82,9% y 84,9% respectivamente.

Como se puede apreciar, las temperaturas a las que ocurren las pérdidas de masa varían de un compuesto a otro, dependiendo del metal o de la presencia de mezcla de ellos. Los diferentes picos de desorción y descomposición pueden ser asignados a las distintas especies presentes en las muestras considerando las temperaturas de evaporación y fusión informadas en la bibliografía para esas especies.

Para todos los compuestos  $MCl_2$ -surfactante, las curvas de TG permiten calcular fácilmente las fracciones de peso de los diferentes componentes en forma similar a como se ilustra en la figura 23 para el  $ZnCl_2$ -CTAB a modo de ejemplo.

El termograma de la sal de amonio (CTAB) muestra un punto de descomposición de 267,7 °C. Este valor corresponde aproximadamente al informado en la bibliografía para el punto de fusión de este compuesto (>230°C)<sup>109</sup>.

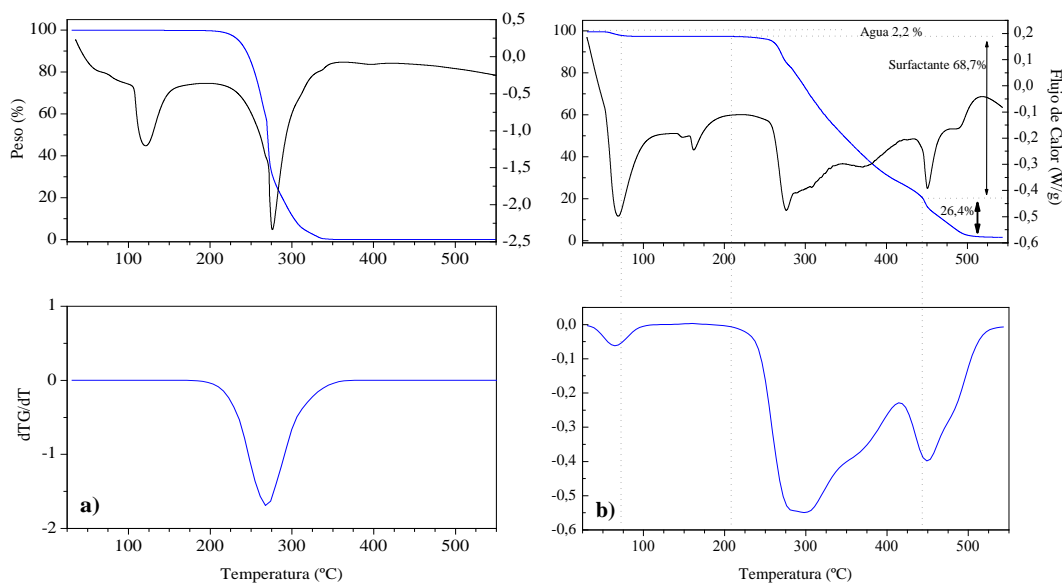


Figura 23. Curvas de pérdidas de peso y variación de flujo de calor (arriba) y derivada dTG/dT (abajo) para (a) bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y (b) el nanocomposito laminar ZnCl<sub>2</sub>-CTAB (Zn<sub>1</sub>X<sub>3,6</sub>(OH)<sub>0,8</sub>(C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>N)<sub>2,4</sub>·6,5H<sub>2</sub>O).

En los nanocompositos laminares de ZnCl<sub>2</sub>-surfactante, el pico alrededor de 65°C corresponde a la desorción de solvente (etanol). En estos compuestos la descomposición del material orgánico (200-400 °C) ocurre a dos temperaturas a 284,8 °C y 349,5 °C para el ZnCl<sub>2</sub>-CTAB; y para el ZnCl<sub>2</sub>-OTAB a 282,6 °C y 344,0 °C. Esto ha sido interpretado como la existencia de dos tipos de enlazamiento del surfactante, uno entre el surfactante y la superficie de la lámina inorgánica y, el otro, entre las moléculas de surfactante<sup>110</sup>. Sin embargo, esa interpretación no nos parece satisfactoria, pues al descomponerse el surfactante y abandonar el sólido, el proceso debería involucrar simultáneamente ambos tipos de interacciones, lo que no justificaría la observación de dos temperaturas de descomposición distintas. Finalmente, el pico alrededor de 449-452 °C correspondería a la descomposición de otra especie, posiblemente una especie de zinc diferente formada después de la pérdida de la fase orgánica en los compuestos.



Para los compuestos laminares  $\text{CdCl}_2$ -surfactante en el rango 200-400 °C, se observa que la descomposición de la fase orgánica también ocurre a dos temperaturas a 264,6 °C y 312,3 °C para el  $\text{CdCl}_2$ -CTAB, y para el  $\text{CdCl}_2$ -OTAB a 280,6 °C y 336,4 °C.

En el caso de las mezclas 50% $\text{CdCl}_2$ -50% $\text{ZnCl}_2$ , con ambos surfactantes, se observa un comportamiento térmico similar a los compuestos  $\text{ZnCl}_2$ -surfactante y  $\text{CdCl}_2$ -surfactante: desorción de solvente a 60-70 °C; descomposición de la fase orgánica en el rango 200-400 °C, a una temperatura de 310,8 °C para el 50% $\text{Cd}$ -50% $\text{Zn}$ -CTAB y de 289,8 °C para el 50% $\text{Cd}$ -50% $\text{Zn}$ -OTAB; y, finalmente, la descomposición de la otra especie de zinc formada, que ocurre a 440,2 °C y 445,1 °C respectivamente.

Para identificar la especie de zinc que se forma después de la descomposición del material orgánico en los compuestos de  $\text{ZnCl}_2$ -surfactante, se calentó la muestra  $\text{ZnCl}_2$ -CTAB ( $\text{Zn}_1\text{X}_{3,6}\text{OH}_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{2,4}\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ ) a una temperatura de 300 °C y la especie residuo se analizó por difracción de rayos X de polvos. La indexación del patrón de DRX de polvos del residuo (Fig. 24) indica la formación de una fase de nitruro de zinc ( $\text{Zn}_3\text{N}_2$ ) cúbica centrada en el cuerpo<sup>111</sup>. Este compuesto tiene una elevada volatilidad, quedando, tras la descomposición total de los compuestos de  $\text{ZnCl}_2$  con ambos surfactantes, sólo un 3% de residuo metálico.

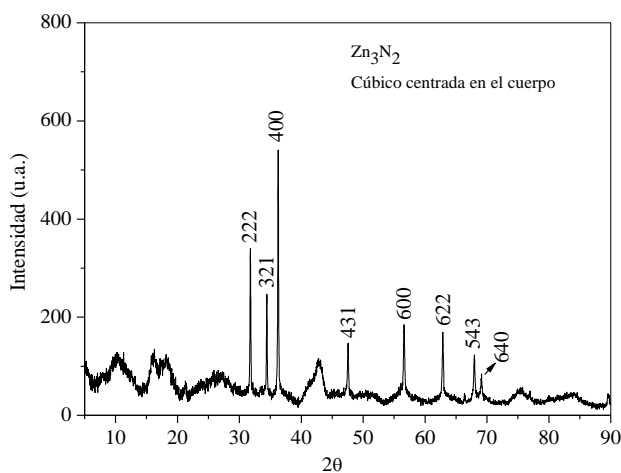


Figura 24. Patrón de DRX de polvos del residuo obtenido por calcinación a 300 °C del nanocomposito laminar  $\text{Zn}_1\text{X}_{3,6}\text{OH}_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{2,4}\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ .

En la figura 25 se muestran las curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido para todos los compuestos de  $MCl_2$ -surfactante en el rango 30-400 °C. En la Tabla AII, Apéndice A, se resumen los valores de temperatura para las diferentes transiciones de fases observadas durante el calentamiento de estos compuestos.

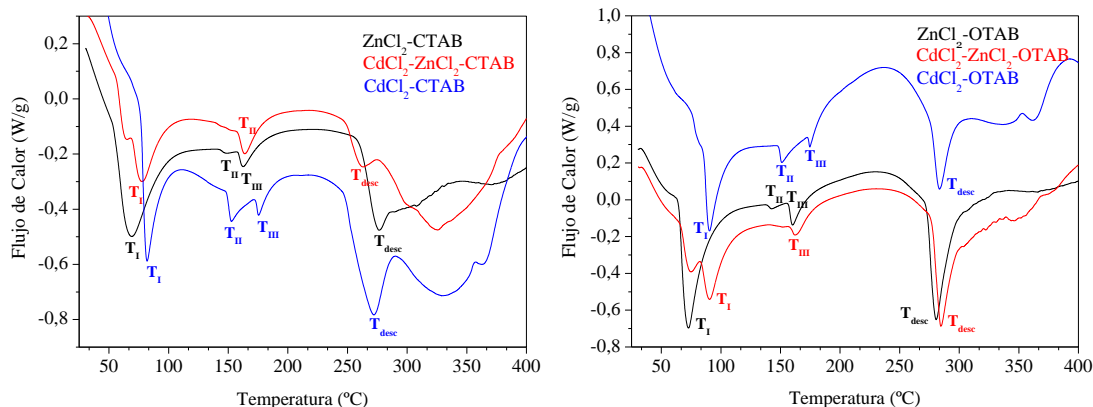


Figura 25. Variación de flujo de calor obtenido por el análisis DSC para los compuestos laminares haluros metálicos en los dos surfactantes.

En los termogramas de DSC, todos los complejos  $MCl_2$ -surfactante mostraron claramente eventos endotérmicos que corresponden a:

$T_I$ , la desorción de solvente o agua adsorbida en los compuestos, que supera los 100 °C para la sal de amonio CTAB y está entre 69 °C y 73 °C para los nanocompositos de  $ZnCl_2$ -surfactante, entre 82 °C y 90 °C para los nanocompositos de  $CdCl_2$ -surfactante, y entre 65 °C y 90 °C para la mezcla 50% $CdCl_2$ /50% $ZnCl_2$ -surfactante.

$T_{II}$  y  $T_{III}$ , transiciones de fase líquido-cristalinas observadas sólo para los haluros metálicos en los dos surfactantes ( $MCl_2$ -surfactante) y no para la sal de amonio CTAB, donde podría estar ocurriendo un movimiento de las cadenas alquílicas del surfactante antes de su descomposición.

$T_{desc}$ , la temperatura de descomposición de los compuestos.

Finalmente, se observa que por ambas técnicas (TG y análisis elemental) se obtienen resultados similares en cuanto al contenido de componente orgánico en cada uno de los nanocompositos laminares de haluros metálicos estudiados (Tabla AIV, Apéndice A).

### III.6.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

La metodología de síntesis empleada resultó ser eficiente en la obtención de nanocompositos híbridos haluro metálico-surfactante laminares. Las condiciones de reacción son suaves, una temperatura que no supera los 60 °C y un tiempo de reacción moderado, 24 horas. Se utilizan sales de haluros metálicos y sales de alquilamonio sin purificación previa, lo que nos permite disponer de un método sencillo, en comparación al informado por Martin y colab.<sup>31</sup> para la obtención de nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos similares. Ellos sintetizan redes inorgánicas de haluros metálicos de Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe y Mn en diferentes arreglos micelares con surfactantes catiónicos, en reacciones de estado sólido a elevadas temperaturas.

Los productos obtenidos presentan patrones de DRX de polvos que indican arreglos ordenados de planos con una distancia entre ellos de alrededor de 3 nm, distancia que varía dependiendo del tipo de surfactante y metal utilizado (Tabla III). La serie de reflexiones espaciadas que aparecen en la región de ángulo bajo ( $1,7^\circ < 2\theta < 11^\circ$ ) es característica de esta estructura laminar y se atribuye a las reflexiones en la dirección de los planos (*00l*).

Las características morfológicas de estos nanocompositos observadas en las imágenes de microscopía electrónica de barrido corroboran la naturaleza laminar de los mismos. Se observaron morfologías típicas de materiales laminares, cristales en forma de placas de espesores variables formadas por un apilamiento en multicapas. Esta morfología se corresponde con lo observado en los patrones de DRX de estos compuestos que indican la presencia de un material ordenado laminarmente a escala nanométrica.

La fórmula estequiométrica calculada para cada uno de estos nanocompositos laminares es de la forma  $M_wX_x(OH)_y(CnTA)_z \cdot nH_2O$  (TABLA IV), mostrando que se forman compuestos neutros con una relación M:CnTA cercana 1:2, que coincide con la relación teórica  $MCl_2:CnTAB$  utilizada en la preparación. La relación  $X^-:OH^-$ , cercana a 4:1, no presenta diferencias significativas entre los diversos compuestos. El exceso de  $H_2$  se calcula como proveniente de moléculas de agua de hidratación.

El análisis por espectroscopía infrarroja de los nanocompositos indica que existen interacciones laterales entre las cadenas hidrocarbonadas del surfactante. Dichas cadenas presentan una conformación “*all trans*” muy parecida a la presentada por la sal de amonio en estado sólido. Adicionalmente, se detectan las interacciones entre la cabeza polar del surfactante y la matriz inorgánica a través del desplazamiento de las frecuencias de vibración de los grupos polares.

Los análisis termogravimétricos (TG) de los sólidos analizados muestran pérdidas de peso en el rango 30-400 °C correspondientes a agua y solvente adsorbido superficialmente y al material orgánico intercalado. Las relaciones de fases orgánica e inorgánica coinciden con los resultados de análisis elemental y con las fórmulas estequiométricas calculadas para cada nanocomposito. Este análisis permite adicionalmente detectar en los nanocompositos de zinc, la labilidad de los iones  $Zn^{+2}$  para favorecer la formación de una fase de nitruro de zinc (altamente volátil) después de la descomposición del material orgánico. La descomposición de la fase orgánica ocurre a dos temperaturas, lo que estaría asociado a la diferencia de la termodinámica de las interacciones surfactante-matriz inorgánica, y las interacciones laterales entre las cadenas hidrocarbonadas del surfactante.

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los sólidos estudiados presentan eventos endotérmicos para la desorción de agua o solvente y la descomposición del material orgánico, con temperaturas de transición muy cercanas a las observadas en los TG. No obstante, se observan también transiciones de fase líquido-cristalinas, que corresponderían a un rearrreglo de las cadenas hidrocarbonadas antes de la descomposición del surfactante.

Toda esta información nos lleva a proponer que la formación de la estructura de estos nanocompositos laminares de haluros metálicos está favorecida por las interacciones electrostáticas entre las especies inorgánicas y el grupo cabeza polar de las especies anfifílicas auto-ordenadas. Dichas especies actúan a través de reconocimiento molecular y co-organizan al precursor inorgánico dentro del enrejado líquido-cristalino laminar, dirigiendo así la formación de la estructura esperada.

Considerando las distancias interlaminares y las fórmulas estequiométricas de los compuestos obtenidos, determinados ambos experimentalmente, así como los radios de van der Waals de los correspondientes alquilamonio y el espesor de la lámina inorgánica, se propone el modelo geométrico que se discute a continuación.

### III.6.1.- MODELO GEÓMETRICO.

La aplicación de un modelo geométrico es una aproximación relevante para sistematizar toda la información adquirida a través de las diferentes técnicas de caracterización y, así, proponer finalmente una estructura adecuada para los nanocompositos laminares de haluro metálico-surfactante sintetizados.

En los surfactantes catiónicos utilizados el diámetro del grupo cabeza  ${}^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$  es 0,51 nm y la longitud de la cadena hidrocarbonada extendida en una conformación *all-trans* 2,28 nm para el CTAB (Fig. 26) y 2,74 nm para el OTAB. Así, se alcanza una longitud total de 2,79 nm ( $\text{CTA}^+$ ) y 3,25 nm ( $\text{OTA}^+$ ). Luego, para dos moléculas de surfactante con sus cadenas hidrocarbonadas totalmente entrecruzadas, situación en que se obtiene un máximo de interacción entre las cadenas alquílicas, se espera una longitud total de 3,3 nm para el CTAB y de 3,76 nm para el OTAB (Fig. 27).

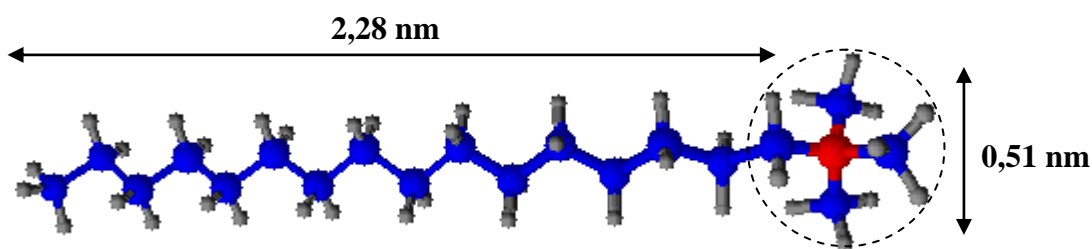


Figura 26. Conformación del ion alquilamonio,  $\text{CTA}^+$ .

Las distancias interlaminares en los nanocompositos híbridos haluro metálico-surfactante, obtenidas a partir de los patrones de DRX de polvos, se encuentra entre 2,96

y 3,13 nm para los compuestos con CTAB y entre 3,25 y 3,74 nm para los compuestos con OTAB. Estas distancias podrían corresponder al largo de dos moléculas de surfactante con las cadenas hidrocarbonadas totalmente entrecruzadas y con un cierto grado de inclinación.

Para calcular el ángulo de inclinación que forma la dirección de las cadenas hidrocarbonadas del surfactante con la normal al plano de la lámina se realiza un análisis geométrico considerando esencialmente dos condiciones de borde: (i) la distancia interlaminar determinada experimentalmente y (ii) el máximo de entrecruzamiento entre las cadenas ancladas a dos láminas contiguas. En estos cálculos se considera un espesor de la lámina inorgánica igual a 0,4 nm (Fig. 27).

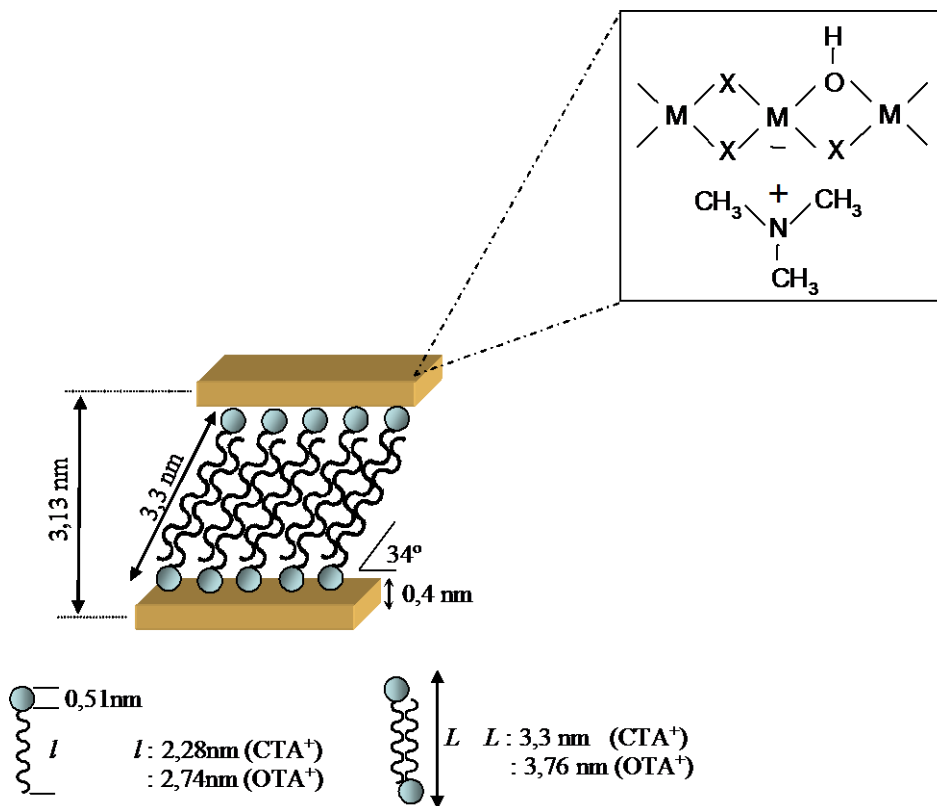


Figura 27. Modelo del arreglo en bicapa laminar de las moléculas de surfactante intercaladas entre las láminas de los haluros metálicos.

En la aplicación de este modelo existe, sin embargo, una tercera condición que es de gran importancia. Esta es que la cantidad de material orgánico intercalado entre las láminas inorgánicas no debe sobrepasar el espacio disponible para ello. Suponiendo que las cadenas de surfactante están orientadas verticalmente a la superficie inorgánica (perpendicularmente o formando un cierto ángulo con la misma), la superficie específica (por unidad de átomo metálico) ocupada por las cabezas del anfifilo en un empaquetamiento compacto de las mismas, no debe sobrepasar la superficie generada por un átomo metálico con sus correspondientes ligantes. Ese valor se debe contrastar con el contenido de surfactante determinado por análisis químico y/o análisis termogravimétrico.

Así por ejemplo, en el compuesto laminar de  $ZnCl_2$  con CTAB ( $Zn_1X_{3,6}OH_{0,8}(C_{19}H_{42}N)_{2,4}\cdot 6,5H_2O$ ), que presenta una distancia interlaminar de 3,13 nm, la bicapa de surfactante intercalado debería formar un ángulo de  $34^\circ$  (Fig. 27). La Tabla AV, Apéndice A, consigna valores de los ángulos para cada uno de los nanocompositos haluro metálico-surfactante obtenidos.

Se observa que para los nanocompositos con un mismo surfactante pero diferentes metales este ángulo máximo de inclinación sigue la siguiente relación  $Zn < Zn-Cd < Cd$ . Para los nanocompositos que contienen el mismo metal pero con diferente surfactante, el ángulo de inclinación es menor en el nanocomposito con el surfactante con la cadena hidrocarbonada de mayor longitud (OTAB).

Por otra parte, la cantidad teórica máxima de surfactante que sería posible intercalar entre las láminas del haluro metálico se obtiene del cociente entre el área específica de la lámina inorgánica ( $1,3 \text{ nm}^2$ ) --constituida por un tetraedro metálico ( $MCl_4^{-2}$ )-- y el área específica de la cabeza del surfactante ( $2,04 \text{ nm}^2$ )-- correspondiente al área del círculo que forma la base de un cono generado por rotación de una molécula del anfifilo--. En los nanocompositos de zinc la razón de intercalación máxima, calculada para una monocapa compacta de surfactante, es 1,3 moléculas de surfactante por ión metálico; esto suponiendo que cada ión metálico puede estar flanqueado por dos moléculas de surfactante. Sin embargo, la relación surfactante: ión metálico determinada experimentalmente para este nanocomposito es de 2,4:1, muy superior a la

correspondiente al espacio interlaminar disponible. Lo mismo se observa en los nanocompositos de cadmio en los que la razón de intercalación calculada es 1,5:1 y la experimental 2,3:1. El exceso de surfactante que arroja el análisis efectuado mediante el modelo geométrico apunta a la formación de un complejo heterosupramolecular laminar. Que, como veremos en lo que sigue, explica bien las observaciones experimentales --fórmulas estequiométricas, el análisis térmico y los patrones de DRX-- que a primera vista pudiesen parecer anómalas.

En lo referente a las fórmulas estequiométricas para los nanocompositos de haluros de zinc y de cadmio con surfactantes dada por  $M_wX_x(OH)_y(CnTA)_z \cdot nH_2O$ , es interesante considerar las cantidades de  $Cl^-$  y  $Br^-$  observadas en las mismas son aproximadamente 70%  $Cl^-$  y 30%  $Br^-$  en los nanocompositos de zinc; 60%  $Cl^-$  y 40%  $Br^-$  en los nanocompositos de cadmio; y 100%  $Cl^-$  en las mezclas Zn-Cd..

Por otra parte resulta procedente recordar que en la descripción de los análisis térmicos de los nanocompositos de zinc y de cadmio llamó la atención la complejidad de la pérdida de material orgánico observada en el rango de 200-400 °C, la que ocurre en dos etapas a temperaturas claramente diferentes. En cada una de esas etapas se observa una pérdida que representa, respectivamente, el 25% y el 75% de la pérdida total en ese rango de temperatura. Interesantemente, esos valores son cercanos a la relación entre los contenidos de halógeno en las fórmulas estequiométricas comentadas en el párrafo anterior.

La hipótesis de la formación de un complejo heterosupramolecular introducida arriba, que concuerda bien con la información obtenida de las relaciones estequiométricas experimentales de los productos y los patrones termogravimétricos de descomposición del componente orgánico, se reafirma al recordar que los patrones DRX de estos nanocompositos muestran dos series de reflexiones ( $00l$ ).

El complejo heterosupramolecular estaría, de acuerdo a esas evidencias, constituido de dos partes, una la lámina inorgánica flanqueada por una bicapa de surfactante catiónico, como se ilustra en la figura 28, y, la otra, formada por una bicapa de surfactante ordenado laminarmente estabilizada por las interacciones iónicas cabeza-ión bromuro-cabeza. Ambos componentes se ordenarían alternadamente para formar el



complejo heterosupramolecular propuesto de acuerdo al esquema ilustrado en la figura 28.

Esta estructura quedaría estabilizada por la conjunción de las interacciones inductivas entre las cadenas hidrocarbonadas adyacentes del surfactante y las interacciones iónicas o coulombicas de la cabeza polar del surfactante y la lámina inorgánica y/o los iones haluro.

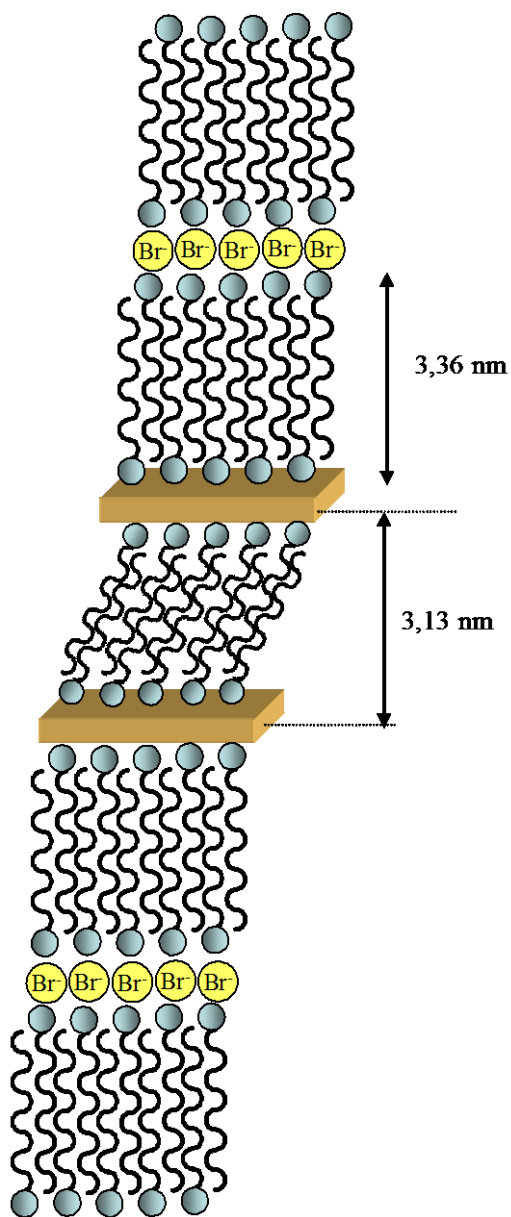


Figura 28. Modelo del complejo heterosupramolecular haluro metálico-CTAB laminar.

## CAPÍTULO IV

### NANOCOMPOSITOS LAMINARES DE SULFUROS METÁLICOS

En este capítulo se presenta el estudio de la obtención de nanocompositos laminares a base de sulfuro de zinc, sulfuro de cadmio y la mezcla de ellos en tres proporciones diferentes.

En lo siguiente se describen aspectos relacionados con los resultados obtenidos en la caracterización elemental, estructural y térmica de los productos obtenidos a partir de la sulfuración con H<sub>2</sub>S en fase gas de los compuestos precursores (haluros metálicos laminares respectivos), ensamblados en los dos surfactantes catiónicos. Se discuten los resultados obtenidos y se explican los fenómenos involucrados en la formación de estos nanocompositos laminares.

#### IV.1.- Nanocompositos laminares de ZnS-surfactante.

##### IV.1.1.- Difracción de rayos-X de polvos.

Los patrones de DRX de los sólidos obtenidos de la reacción de los compuestos laminares de ZnCl<sub>2</sub>-CTAB y ZnCl<sub>2</sub>-OTAB, con H<sub>2</sub>S (gas) a los diferentes tiempos de sulfuración se muestran en la figura 29.

En estos patrones se puede observar la existencia de fases laminares. Los espaciamentos interlaminares observados están en el rango de 3,13-3,20 nm para los compuestos provenientes del precursor ZnCl<sub>2</sub>-CTAB + H<sub>2</sub>S (gas) (Tabla V) y entre 3,22-3,74 nm para aquellos a partir de ZnCl<sub>2</sub>-OTAB + H<sub>2</sub>S (gas) (Tabla V). El espaciamento entre las láminas de los compuestos sulfurados tiene un valor muy cercano al observado para los respectivos precursores laminares.

La indexación de estos patrones de DRX de polvos muestra que las reflexiones a bajo ángulo tienen una relación de distancias interlaminares como  $(d_1/d_1)=1$ ,  $(d_1/d_2)=2$ ,  $(d_1/d_3)=3...$  y así, consecutivamente hasta un quinto orden, indicando el ordenamiento laminar en la dirección de los planos  $(00l)$ .

Para el caso del ZnS “en volumen”, obtenido bajo las mismas condiciones de síntesis pero sin la presencia del surfactante, se tiene la cristalización de ZnS en fase cúbica (Fig. 29). La indexación de este patrón de DRX indica picos anchos alrededor de  $28,6^\circ$ ,  $47,6^\circ$  y  $56,5^\circ$  en  $2\theta$ , que corresponden a los índices de Miller de los planos de reflexión (111), (220) y (311) de una fase cúbica centrada en las caras (fcc) de ZnS<sup>112</sup>.

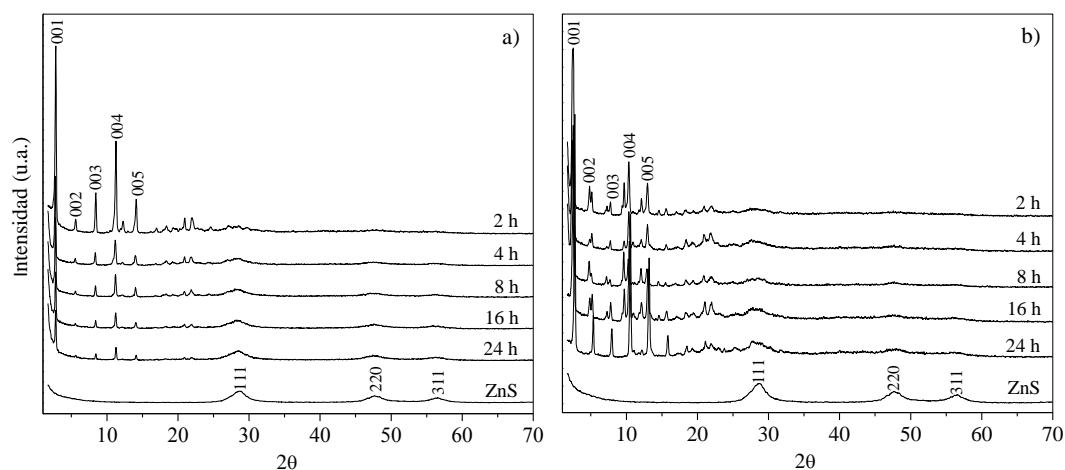


Figura 29. Patrones de DRX de polvos de los sólidos obtenidos para los compuestos de (a) ZnCl<sub>2</sub>-CTAB y (b) ZnCl<sub>2</sub>-OTAB después de la reacción con H<sub>2</sub>S (gas) a los diferentes tiempos de sulfuración.

Adicionalmente, al comparar los patrones de DRX de estos compuestos laminares de ZnCl<sub>2</sub>-surfactante después de la sulfuración, con el patrón del ZnS “bulk” (Fig. 29a-b), se puede observar que la intensidad de las reflexiones, pertenecientes a la fcc de ZnS, aumenta con el tiempo de reacción de sulfuración en estos compuestos.

Tabla V. Distancias interlaminares e índices de Miller de las reflexiones obtenidas a partir de los patrones de DRX de polvos de los compuestos de ZnCl<sub>2</sub>-CTAB y ZnCl<sub>2</sub>-OTAB después de la reacción con H<sub>2</sub>S gas.

<b>Compuestos</b>	<b>Tiempo de reacción (h)</b>	<b>Distancia interlaminares (nm)</b>	<b>Índices de Miller</b>
con CTAB	2	3,13	<i>00l hasta 5 orden 111, 220 y 311</i>
	4	3,22	
	8	3,20	
	16	3,18	
	24	3,18	
con OTAB	2	3,68	<i>00l hasta 5 orden 111, 220 y 311</i>
	4	3,74	
	8	3,77	
	16	3,75	
	24	3,68	

#### IV.1.2.- Análisis Elemental.

Los resultados obtenidos, por las diferentes técnicas de análisis elemental, correspondientes al contenido de los elementos en los sólidos preparados, se muestran en la Tabla VI. Considerando el balance de masa y de carga adecuado (descrito en el Apéndice B), se determinaron las fórmulas estequiométricas de cada uno de los compuestos (Tabla VI). Entre paréntesis se indican los valores porcentuales calculados para la estequiometría asignada.

Tabla VI. Resultados obtenidos por análisis elemental y la fórmula estequiométrica de los compuestos de ZnS con los dos surfactantes.

Sólido	t (h)	Análisis Elemental (%)*					Fórmula estequiométrica**
		N <sup>a</sup>	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	S <sup>a</sup>	Zn <sup>b</sup>	
ZnCl <sub>2</sub> -CTAB + H <sub>2</sub> S	2	2,93 (2,95)	47,85 (48,10)	9,40 (9,01)	6,61 (6,62)	8,49 (8,56)	Zn <sub>1</sub> S <sub>0,55</sub> X <sub>2,25</sub> (OH) <sub>0,26</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,61</sub> ·0,35H <sub>2</sub> O
	4	2,69 (2,63)	42,97 (42,81)	8,69 (8,26)	8,66 (8,60)	9,81 (9,78)	Zn <sub>1</sub> S <sub>0,56</sub> X <sub>1,89</sub> (OH) <sub>0,24</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,25</sub> ·2,4H <sub>2</sub> O
	8	2,37 (2,34)	38,15 (38,17)	7,90 (7,53)	10,50 (10,51)	11,18 (11,58)	Zn <sub>1</sub> S <sub>0,64</sub> X <sub>1,46</sub> (OH) <sub>0,20</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>0,94</sub> ·3,5H <sub>2</sub> O
	16	1,89 (1,85)	30,04 (30,04)	6,04 (5,78)	14,27 (14,27)	11,27 (11,51)	Zn <sub>1</sub> S <sub>0,76</sub> X <sub>1,13</sub> (OH) <sub>0,10</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>0,75</sub> ·2,2H <sub>2</sub> O
	24	1,61 (1,56)	25,44 (25,41)	5,00 (4,78)	16,17 (16,01)	12,11 (12,53)	Zn <sub>1</sub> S <sub>0,87</sub> X <sub>0,42</sub> (OH) <sub>0,08</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>0,24</sub> ·0,15H <sub>2</sub> O
ZnCl <sub>2</sub> -OTAB + H <sub>2</sub> S	2	2,83 (2,85)	51,28 (51,32)	11,65 (10,60)	5,07 (5,09)	9,05 (9,26)	Zn <sub>1</sub> S <sub>0,45</sub> X <sub>2,08</sub> (OH) <sub>0,46</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,44</sub> ·6,8H <sub>2</sub> O
	4	2,81 (2,82)	50,48 (50,82)	11,41 (10,67)	5,55 (5,55)	8,53 (8,31)	Zn <sub>1</sub> S <sub>0,47</sub> X <sub>2,23</sub> (OH) <sub>0,41</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,58</sub> ·9,2H <sub>2</sub> O
	8	2,71 (2,75)	49,25 (49,47)	10,99 (10,31)	6,47 (6,48)	9,48 (9,77)	Zn <sub>1</sub> S <sub>0,52</sub> X <sub>1,9</sub> (OH) <sub>0,37</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,31</sub> ·7,7H <sub>2</sub> O
	16	2,70 (2,72)	48,99 (49,02)	10,34 (9,85)	6,99 (6,98)	9,59 (10,60)	Zn <sub>1</sub> S <sub>0,54</sub> X <sub>1,82</sub> (OH) <sub>0,30</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,20</sub> ·5,1H <sub>2</sub> O
	24	2,69 (2,67)	48,16 (48,14)	10,01 (9,58)	7,20 (7,16)	11,00 (10,18)	Zn <sub>1</sub> S <sub>0,55</sub> X <sub>1,86</sub> (OH) <sub>0,27</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,23</sub> ·4,7H <sub>2</sub> O

\* a= ± 0,30% b=± 0,10%

\*\* X=yCl<sup>-</sup>+(1-y)Br<sup>-</sup>

La variación del contenido de azufre con respecto al tiempo de sulfuración, ilustrada en la figura 30, presenta una relación de tipo polinomial ( $\%S=a+bx-cx^2$ ). Los compuestos obtenidos con el surfactante de cadena más corta (CTAB:C16) incorporan mayor cantidad de azufre, en comparación con los compuestos obtenidos con el surfactante de cadena más larga (OTAB:C18).

Este comportamiento nos indica que existe un fenómeno de impedimento estérico producido por el arreglo del surfactante, que no permite incorporar en los nanocompositos con OTAB una cantidad superior al 7% de azufre, aún tras 24 horas de reacción.

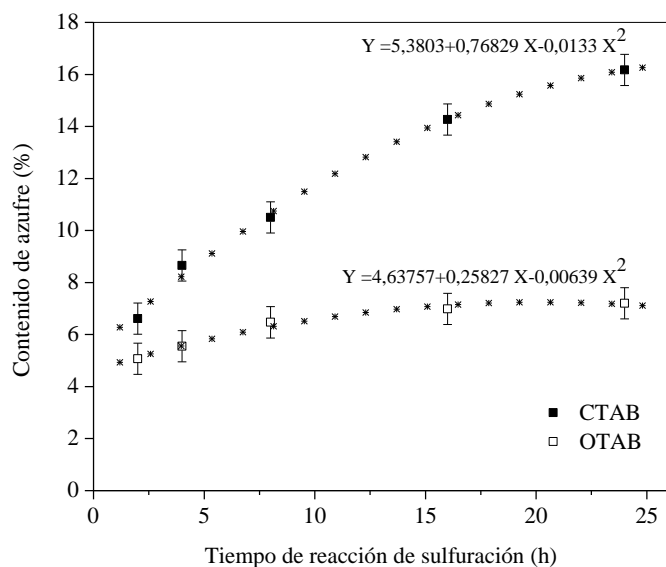


Figura 30. Variación del contenido de azufre con respecto al tiempo de reacción de sulfuración para los nanocompositos laminares de ZnS ( $Zn_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$ ).

La fórmula estequiométrica calculada para cada uno de los compuestos, refleja la obtención de un nanocomposito híbrido orgánico-inorgánico con una carga total igual a cero (compuesto neutro) y un cierto grado de hidratación. Se obtienen nanocompositos laminares de sulfuro de zinc con diferente estequiometría, dependiendo de la cantidad de azufre incorporado en la matriz inorgánica.

El porcentaje calculado para la fórmula estequiométrica asignada a los nanocompositos correlaciona linealmente con el porcentaje experimental de los elementos contenidos en los sólidos (Fig. B1, Apéndice B). Del conjunto de sólidos estudiados la desviación estándar del porcentaje calculado respecto al observado se encuentra entre 0,19 % y 0,64%.

Los valores de la distancia interlamina en los nanocompositos laminares de ZnS no presentaron una variación significativa al aumentar el contenido de azufre en los mismos. Se observa solamente un pequeño incremento en este valor con respecto a la distancia interlamina del nanocomposito laminar precursor (0,03-0,09 nm) (Fig. 31). Los valores que no ajustan a la curva, están posiblemente asociados a errores experimentales y de cálculo.

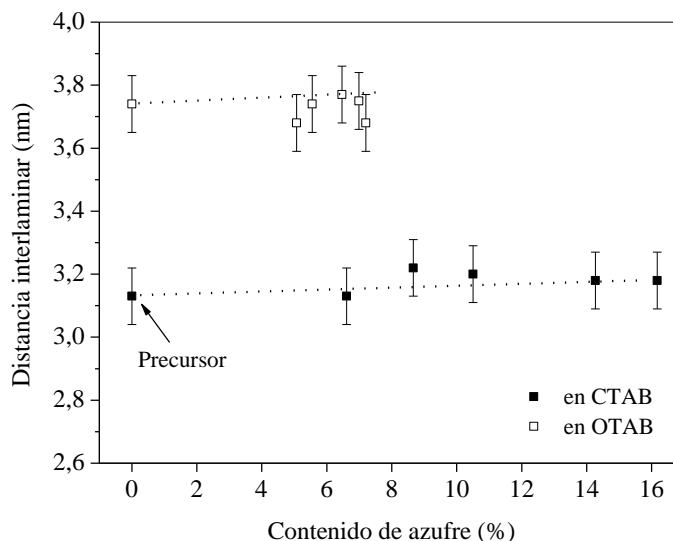


Figura 31. Variación de la distancia interlamina con respecto al contenido de azufre en los nanocompositos laminares de ZnS ( $Zn_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$ ).

#### IV.1.3.- Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución.

La exploración de algunos de los sólidos obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución (HRSEM) (Figs. 32 y 33), muestra las morfologías para los nanocompositos laminares.

Las imágenes del nanocomposito obtenido con CTAB tras 24 horas de sulfuración ( $Zn_1S_{0,87}X_{0,42}(OH)_{0,08}(C_{19}H_{42}N)_{0,24} \cdot 0,15H_2O$ ) ilustradas en la figura 32, revelan la formación de placas orientadas en forma aleatoria con tamaños y espesores variables (Figs. 32a y 32b). La exploración detallada de este sólido permite obtener imágenes de una mayor magnificación que permite observar que las placas tienen un espesor de 126 nm (Fig.32c), y se forman por la coalescencia de partículas más pequeñas, micrografía 32d.

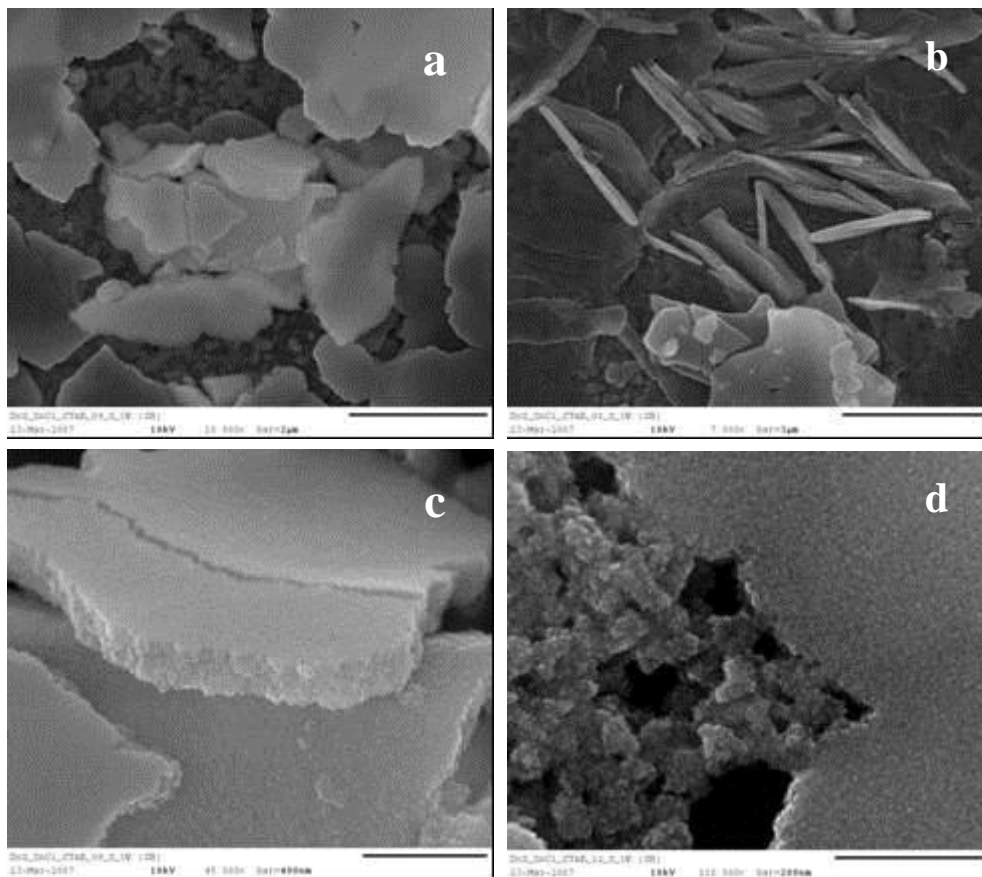


Figura 32. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito  $Zn_1S_{0,87}X_{0,42}(OH)_{0,08}(C_{19}H_{42}N)_{0,24} \cdot 0,15H_2O$ , (a) y (b) vista general de las placas formadas, (c) detalle de estas placas y (d) vista de la coalescencia de partículas pequeñas que favorecen la formación de las placas.



Para el nanocomposito obtenido con OTAB tras 8 horas de sulfuración ( $\text{Zn}_1\text{S}_{0,52}\text{X}_{1,9}(\text{OH})_{0,37}(\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{N})_{1,31}\cdot 7,7\text{H}_2\text{O}$ ) las imágenes obtenidas por HRSEM (Fig. 33), muestran nuevamente la formación de placas de tamaños variables (Fig. 33a).

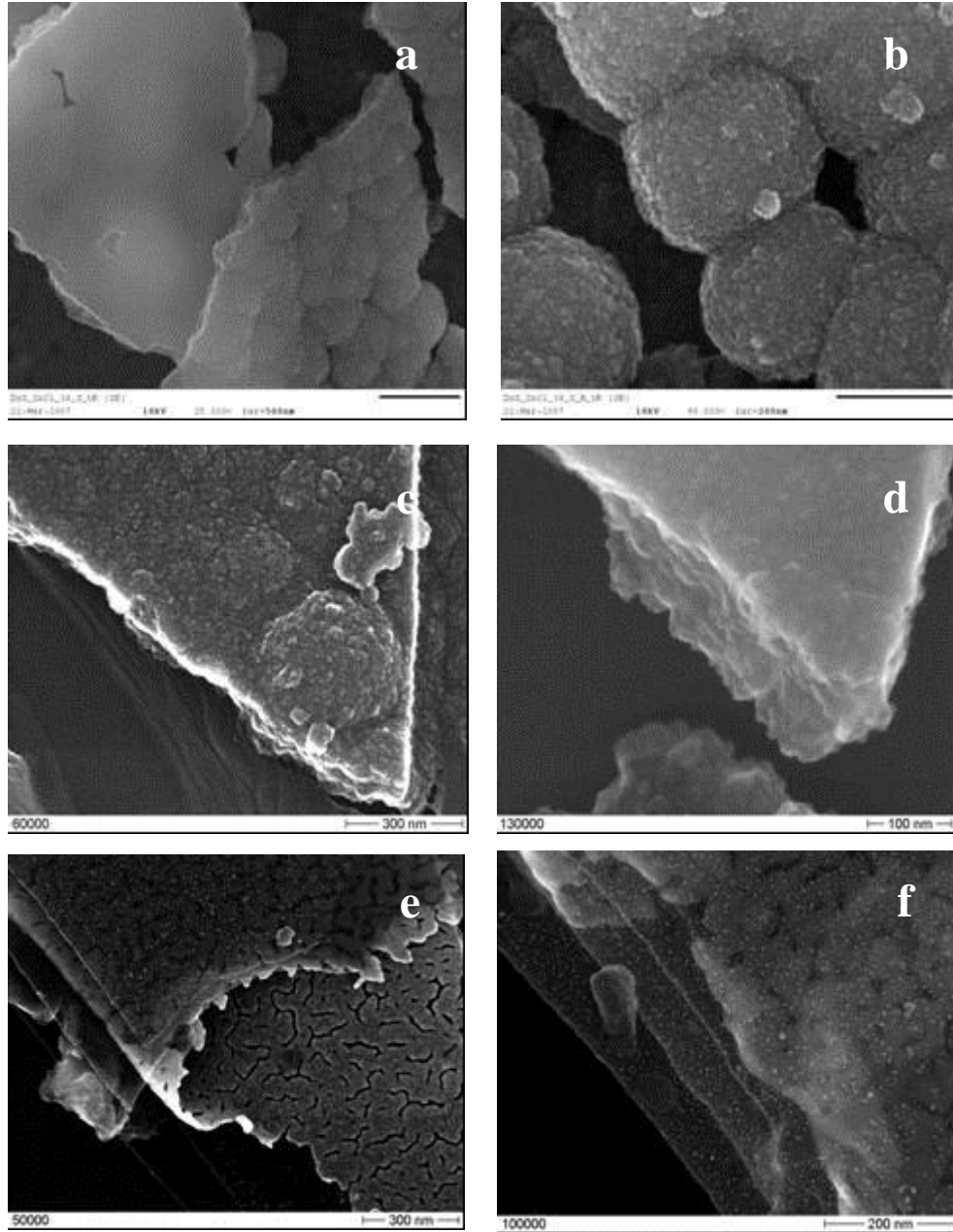


Figura 33. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito  $\text{Zn}_1\text{S}_{0,52}\text{X}_{1,9}(\text{OH})_{0,37}(\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{N})_{1,31}\cdot 7,7\text{H}_2\text{O}$ , (a) vista general de las placas formadas, (b) imagen de alta magnificación que muestra la coalescencia de agregados esféricos que favorece la formación de las placas, (c) superficie de una partícula, (d) imagen que muestra el apilamiento laminar de las partículas, (e) y (f) detalles que revelan la intercalación del material orgánico entre las láminas del material inorgánico.

La coalescencia de agregados esféricos, con un diámetro entre 285-305 nm aproximadamente, sería la responsable de la obtención de dichas placas, tal como se puede observar en la micrografía 33b. Estos agregados esféricos, a su vez, se forman por la agregación de partículas muy pequeñas que se pueden observar en la superficie de los cristales (Fig. 33c). Finalmente, estas placas presentan un apilamiento laminar tal como lo revela la micrografía 33d.

La exploración detallada en otras zonas de este sólido mostró la presencia de partículas en formación, revelando que los mismos se apilan en forma de láminas y entre cada lámina está intercalado el material orgánico (surfactante) tal como se puede observar en las imágenes 33e y 33f, donde las zonas oscuras indica el material inorgánico y las zonas de mayor brillo pertenecen a la fase orgánica.

Es importante destacar, que la morfología de estos compuestos  $Zn_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$  es totalmente diferente a la del ZnS “bulk”, obtenido bajo las mismas condiciones de síntesis, pero sin la presencia del surfactante. Las imágenes de la figura 34, muestran la cristalización de un sólido tridimensional, cuyo patrón de DRX indica que es una fase cúbica centrada en las caras de ZnS.

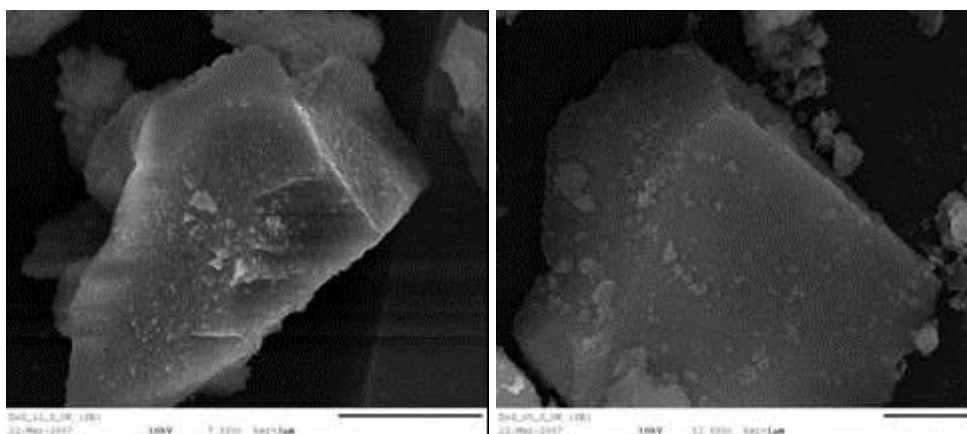


Figura 34. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el compuesto ZnS “bulk” mostrando los cristales tridimensionales típicos para este tipo de sólido.

#### IV.1.4.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.

El análisis por espectroscopía infrarroja de los nanocompositos laminares de sulfuro de zinc permite investigar como se encuentra este surfactante en los productos y verificar si hay alguna modificación respecto al intercalado en el haluro de zinc laminar usado como precursor, tras la sulfuración.

La figura 35, muestra los espectros de FT-IR para el compuesto  $ZnCl_2$ -CTAB obtenido después de 2 (6,61%S) y 24 horas (16,17%S) de sulfuración, y del haluro metálico precursor. Las asignaciones vibracionales correspondientes a cada una de las bandas se consignan en la Tabla BI, Apéndice B.

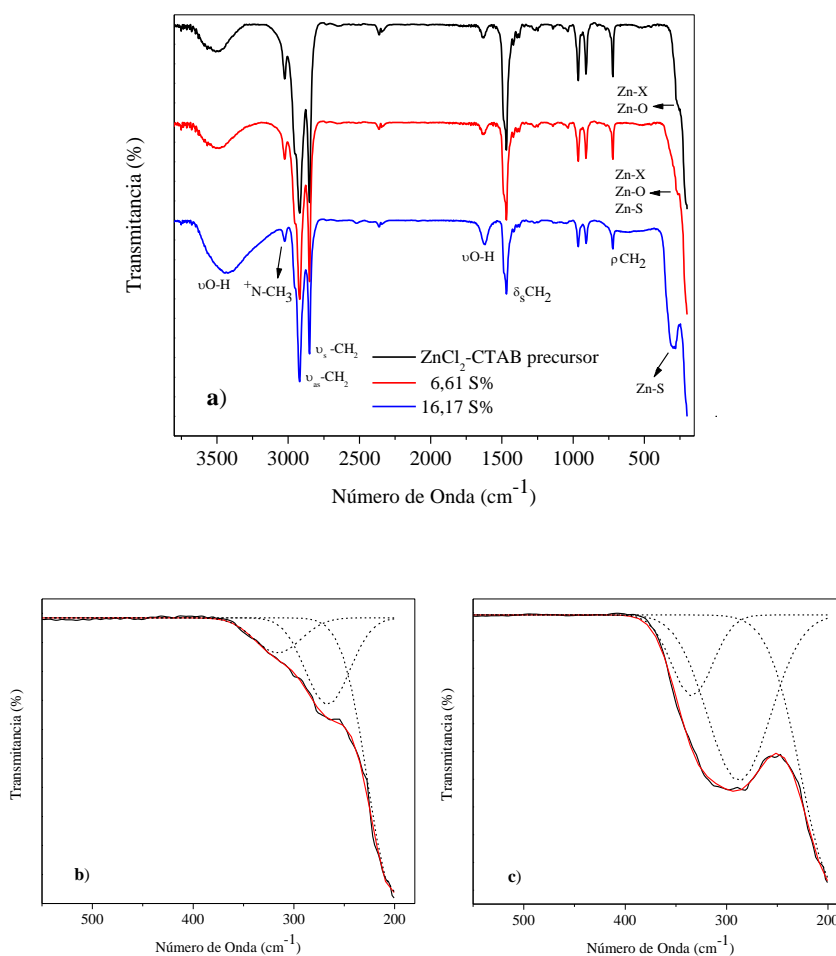


Figura 35. Espectros de FT-IR (a) del haluro de zinc laminar precursor y nanocompositos laminares de ZnS con dos contenidos de azufre, en el rango  $550-200\text{ cm}^{-1}$  para el nanocomposito con (b) 6,61 %S y (c) 16,17 %S.

Para los tres compuestos se observa una banda ancha en el rango 3510-3424  $\text{cm}^{-1}$  y una banda de baja intensidad a 1637-1619  $\text{cm}^{-1}$ , asignables a la frecuencia de vibración del grupo O-H, provenientes de las moléculas de agua de hidratación.

El análisis de los espectros indica que en general no se observan desplazamientos significativos respecto a aquellos de los correspondientes haluros de zinc laminares usados como precursores. Las bandas de vibración simétrica (2851  $\text{cm}^{-1}$ ) y antisimétrica (2920  $\text{cm}^{-1}$ ) de los grupos  $-\text{CH}_2-$  de las cadenas alquílicas; la banda de vibración del grupo  $^+\text{N}-\text{CH}_3$  (3025  $\text{cm}^{-1}$ ); la banda de deformación tijera antisimétrica (1470  $\text{cm}^{-1}$ ) y la banda de vibración “rocking” (722  $\text{cm}^{-1}$ ) tienen las mismas posiciones, intensidades y formas en ambos tipos de compuestos. Este resultado indica que el surfactante no sufre modificación en su conformación inicial del tipo *all-trans* presente en el haluro laminar precursor tras la sulfuración.

Las vibraciones de los grupos inorgánicos observadas a frecuencias bajas entre 500 y 250  $\text{cm}^{-1}$  originan una banda ancha en los tres compuestos. Esta banda se ajusta a tres curvas gaussianas (Figs. 35b y 35c) cuyos máximos se asignan a las frecuencias de vibración indicadas en la Tabla BI, Apéndice B.

En el compuesto laminar  $\text{ZnCl}_2\text{-CTAB}$  ( $\text{Zn}_1\text{X}_{3,6}(\text{OH})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{2,4}\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ ) se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos Zn-X (266  $\text{cm}^{-1}$  y 205  $\text{cm}^{-1}$ ) y Zn-O (263  $\text{cm}^{-1}$ ) señaladas en el capítulo III (sección III.5). En los compuestos sulfurados, además de esas bandas, se observa una nueva de baja intensidad a 316  $\text{cm}^{-1}$  para el compuesto con 6,61 %S, y dos bandas de mediana (288  $\text{cm}^{-1}$ ) y baja intensidad (334  $\text{cm}^{-1}$ ) para el compuesto con 16,17 %S, que se pueden asignar a dos modos de vibración del grupo Zn-S.

#### IV.1.5.- Análisis Térmico.

El análisis simultáneo TG/DSC de los nanocompositos laminares  $Zn_1S_{0,87}X_{0,42}(OH)_{0,08}(C_{19}H_{42}N)_{0,24} \cdot 0,15H_2O$  y  $Zn_1S_{0,52}X_{1,9}(OH)_{0,37}(C_{21}H_{46}N)_{1,31} \cdot 7,7H_2O$ , permitió establecer la estabilidad térmica de estos sólidos.

Los termogramas TG/DSC y dTG/dT para estos compuestos se ilustran en la figura 36. En las Tablas BIV y BV (Apéndice B) se consignan las pérdidas de peso porcentual de peso y el rango de temperatura en las pérdidas observadas en los termogramas, y las transiciones de fases detectadas en el análisis calorimétrico diferencial respectivamente, que ocurren durante el calentamiento.

En el rango de temperatura estudiado, la pérdida de peso total para los nanocompositos  $Zn_1S_{0,87}X_{0,42}(OH)_{0,08}(C_{19}H_{42}N)_{0,24} \cdot 0,15H_2O$  y  $Zn_1S_{0,52}X_{1,9}(OH)_{0,37}(C_{21}H_{46}N)_{1,31} \cdot 7,7H_2O$  alcanza 32,2 % y 88,7 % respectivamente. La pérdida de masa observada corresponde, de acuerdo a los análisis elementales (Tabla BIV, Apéndice B) a agua y material orgánico. Interesantemente la salida de este último ocurre a dos temperaturas cercanas pero claramente distinguibles 248,7 y 310,5°C en el producto con 32,2 % y 287,3-371,2°C en aquél con 63,0%, valores porcentuales cercanos a los obtenidos por análisis elemental. Estas dos temperaturas corresponderían a los dos tipos de enlazamiento del surfactante, uno entre el surfactante y la superficie, y el otro entre las cadenas hidrocarbonadas laterales del surfactante<sup>110</sup>.

La descomposición térmica del producto  $Zn_1S_{0,52}X_{1,9}(OH)_{0,37}(C_{21}H_{46}N)_{1,31} \cdot 7,7H_2O$  resulta ser más compleja. La desorción del solvente ocurre a 69,6°C apareciendo también otro pico alrededor de 460 °C que puede ser atribuido a la descomposición de una nueva especie formada después de la pérdida de la fase orgánica. Dicha especie es el nitruro de zinc, que se produce durante la descomposición térmica de la fracción de compuesto laminar  $ZnCl_2$ -OTAB usado como precursor, similarmente a la descomposición térmica de los haluros de zinc laminares descrita en el capítulo III (sección III.6). El disímil comportamiento de estos productos se debería a la presencia de mayor cantidad del haluro,  $ZnCl_2$ -OTAB, en el nanocomposito  $Zn_1S_{0,52}X_{1,9}(OH)_{0,37}(C_{21}H_{46}N)_{1,31} \cdot 7,7H_2O$ .

El análisis por DSC de estos nanocompositos  $Zn_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$ , muestra claramente eventos endotérmicos que corresponden a  $T_I$ , la temperatura de desorción de solvente o agua adsorbida entre 60 y 75 °C; a  $T_{II}$  y  $T_{III}$ , transiciones de fases líquido-cristalinas observadas en los haluros metálicos precursores, que ocurren antes de la descomposición del surfactante; y a  $T_{desc}$ , la temperatura de descomposición de estos materiales, que tiene un valor superior a los 240 °C.

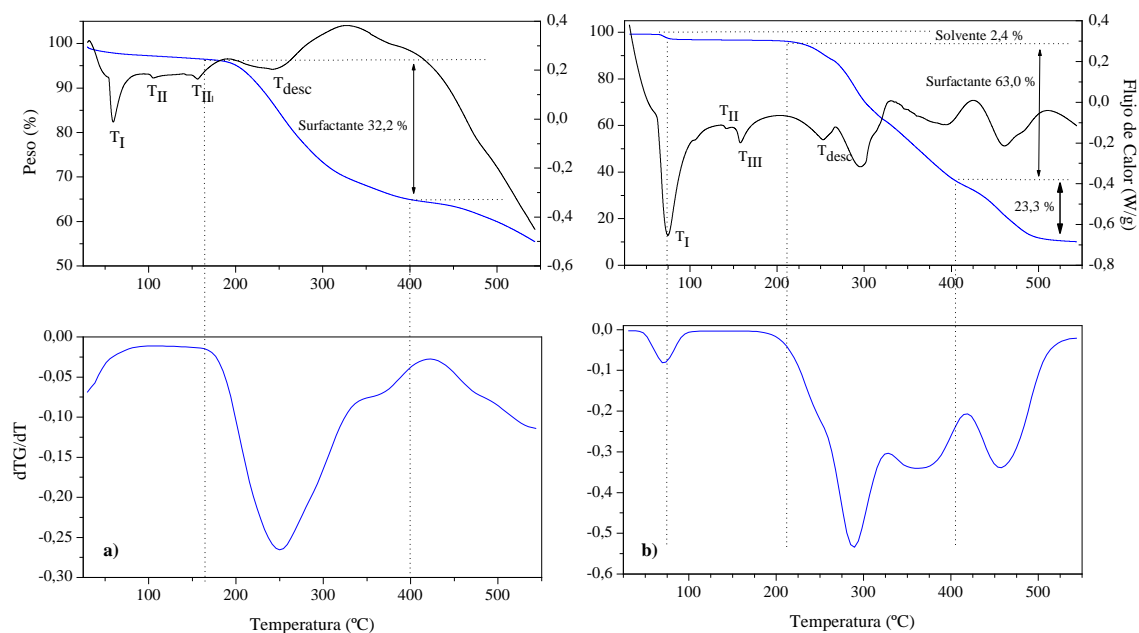


Figura 36. Curvas de pérdidas de peso y variación de flujo de calor (arriba) y derivada  $dTG/dT$  (abajo) para (a)  $Zn_1S_{0,87}X_{0,42}(OH)_{0,08}(C_{19}H_{42}N)_{0,24} \cdot 0,15H_2O$  y (b)  $Zn_1S_{0,52}X_{1,9}(OH)_{0,37}(C_{21}H_{46}N)_{1,31} \cdot 7,7H_2O$ .

## IV.2.- Nanocompositos laminares de CdS.

### IV.2.1.- Difracción de rayos-X de polvos.

Los patrones de DRX de los sólidos obtenidos, después de la reacción de los compuestos laminares de CdCl<sub>2</sub>-CTAB y CdCl<sub>2</sub>-OTAB con H<sub>2</sub>S gas, a los diferentes tiempos de sulfuración se muestran en la figura 37.

En estos patrones se puede observar la existencia de fases laminares con un espaciamiento entre las láminas de 3,00-3,07 nm para los productos de la reacción CdCl<sub>2</sub>-CTAB + H<sub>2</sub>S (gas) (Tabla VII) y de 3,27-3,32 nm para aquellos de la reacción CdCl<sub>2</sub>-OTAB + H<sub>2</sub>S (gas) (Tabla VII). Estas distancias interlaminares tienen un valor muy cercano a los espaciamientos de las láminas encontradas en los respectivos compuestos CdCl<sub>2</sub>-surfactante laminares usados como precursores.

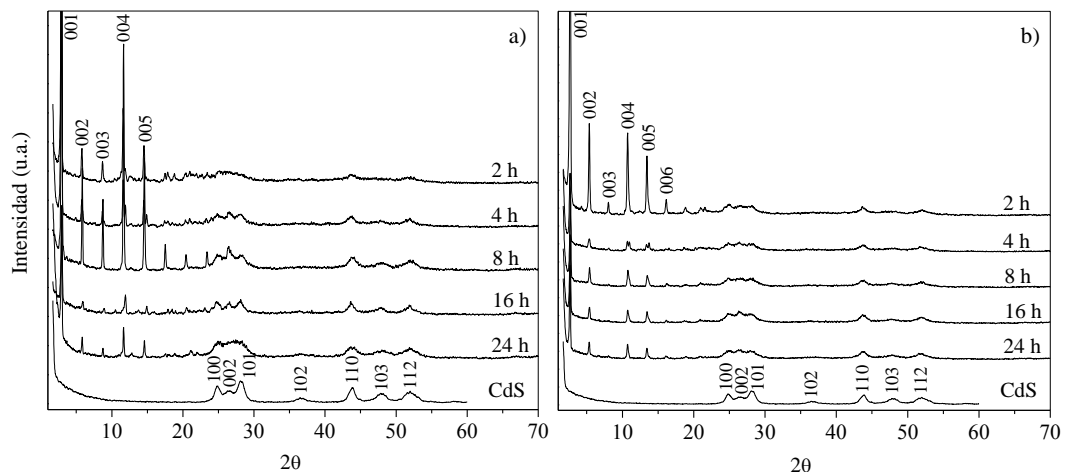


Figura 37. Patrones de DRX de polvos de los sólidos obtenidos para los compuestos de (a) CdCl<sub>2</sub>-CTAB y (b) CdCl<sub>2</sub>-OTAB después de la reacción con H<sub>2</sub>S gas a los diferentes tiempos de sulfuración.

La indexación de estos patrones de DRX de polvos muestra a bajo ángulo una relación de distancias interlaminares como  $(d_1/d_1)=1$ ,  $(d_1/d_2)=2$ ,  $(d_1/d_3)=3$ .... y, así, consecutivamente hasta un quinto y sexto orden, indicando el ordenamiento laminar en la dirección de los planos (00l).

Para el caso del CdS “bulk”, obtenido bajo las mismas condiciones de síntesis pero sin la presencia del surfactante, se obtiene la cristalización de CdS en fase hexagonal (Fig. 37). La indexación de este patrón de DRX indica picos anchos alrededor de 24,9°, 26,7°, 28,3°, 36,8°, 43,9°, 48,1° y 52,1° en 2θ, que corresponden a los índices de Miller de los planos de reflexión (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) respectivamente, de una fase hexagonal primitiva de CdS<sup>113</sup>.

Al comparar los patrones de DRX de los compuestos sulfurados con aquél del CdS “bulk” (Figs. 37a y 37b), se puede observar que independientemente del tiempo de sulfuración y con ambos surfactantes siempre aparecen las reflexiones características de una fase hexagonal de CdS a ángulos 2θ altos (>20°).

Tabla VII. Distancias interlaminares e índices de Miller de las reflexiones obtenidas a partir de los patrones de DRX de polvos de los compuestos de CdCl<sub>2</sub>-CTAB y CdCl<sub>2</sub>-OTAB después de la reacción con H<sub>2</sub>S gas.

Compuestos	Tiempo de reacción (h)	Distancia interlaminares (nm)	Índices de Miller
con CTAB	2	3,05	<i>00l</i> hasta 5 orden <i>100,002,101,102,110,103,112</i>
	4	3,04	
	8	3,00	
	16	3,00	
	24	3,02	
con OTAB	2	3,32	<i>00l</i> hasta 6 orden <i>100,002,101,102,110,103,112</i>
	4	3,32	
	8	3,27	
	16	3,29	
	24	3,32	



#### IV.2.2.- Análisis Elemental.

Los resultados obtenidos, por las diferentes técnicas de análisis elemental, correspondientes al contenido de los elementos en los sólidos preparados, así como los valores porcentuales calculados para las fórmulas estequiométricas asignadas, se muestran en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Resultados obtenidos por análisis elemental y la fórmula estequiométrica de los nanocompositos de CdS con los dos surfactantes.

Sólido	t (h)	Análisis Elemental (%)*					Fórmula estequiométrica**
		N <sup>a</sup>	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	S <sup>a</sup>	Cd <sup>b</sup>	
CdCl <sub>2</sub> -CTAB + H <sub>2</sub> S	2	2,57 (2,50)	40,67 (40,66)	8,48 (8,12)	6,62 (6,57)	8,98 (10,53)	Cd <sub>1</sub> S <sub>0,54</sub> X <sub>2,58</sub> (OH) <sub>0,24</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,9</sub> · 6,3H <sub>2</sub> O
	4	2,21 (2,16)	35,00 (35,15)	7,07 (6,76)	8,03 (8,05)	7,75 (7,87)	Cd <sub>1</sub> S <sub>0,93</sub> X <sub>2,25</sub> (OH) <sub>0,09</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>2,2</sub> · 2,9H <sub>2</sub> O
	8	2,10 (2,05)	33,33 (33,34)	6,80 (6,49)	9,21 (9,22)	9,44 (9,96)	Cd <sub>1</sub> S <sub>0,95</sub> X <sub>1,7</sub> (OH) <sub>0,05</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,65</sub> · 3,6H <sub>2</sub> O
	16	2,03 (1,95)	31,81 (31,81)	6,36 (6,05)	9,36 (9,34)	8,62 (10,70)	Cd <sub>1</sub> S <sub>0,95</sub> X <sub>0,74</sub> (OH) <sub>0,09</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>0,73</sub> · 0,8H <sub>2</sub> O
	24	1,18 (1,16)	18,21 (18,92)	3,17 (3,51)	12,51 (13,00)	18,21 (19,03)	Cd <sub>1</sub> S <sub>0,99</sub> X <sub>0,18</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>0,16</sub>
CdCl <sub>2</sub> -OTAB + H <sub>2</sub> S	2	2,42 (2,37)	42,65 (42,68)	9,10 (8,65)	6,96 (6,95)	3,99 (3,25)	Cd <sub>1</sub> S <sub>0,58</sub> X <sub>1,49</sub> (OH) <sub>0,29</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>0,94</sub> · 4,6H <sub>2</sub> O
	4	2,26 (2,21)	39,71 (39,78)	8,49 (7,88)	7,54 (7,54)	5,34 (5,33)	Cd <sub>1</sub> S <sub>0,62</sub> X <sub>0,99</sub> (OH) <sub>0,32</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>0,55</sub> · 1,9H <sub>2</sub> O
	8	1,94 (1,89)	33,97 (33,95)	7,10 (6,73)	8,97 (8,93)	6,74 (6,45)	Cd <sub>1</sub> S <sub>0,71</sub> X <sub>0,83</sub> (OH) <sub>0,22</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>0,47</sub> · 2,1H <sub>2</sub> O
	16	1,86 (1,84)	32,83 (33,14)	6,77 (6,38)	9,79 (9,90)	7,34 (6,58)	Cd <sub>1</sub> S <sub>0,73</sub> X <sub>0,79</sub> (OH) <sub>0,21</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>0,46</sub> · 0,9H <sub>2</sub> O
	24	1,75 (1,72)	30,92 (30,97)	6,28 (6,01)	10,00 (10,00)	7,38 (6,55)	Cd <sub>1</sub> S <sub>0,97</sub> X <sub>0,51</sub> (OH) <sub>0,08</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>0,53</sub> · 1,6H <sub>2</sub> O

\*a= ± 0,30% b= ± 0,10%

\*\*X=yCl<sup>-</sup>+(1-y)Br<sup>-</sup>

De manera similar a los compuestos laminares de sulfuro de zinc, estos nanocompositos laminares de sulfuro de cadmio presentan diferentes estequiometrías, dependiendo de la cantidad de CdS presente en los sólidos.

En este caso, la variación del contenido de azufre en función del tiempo de sulfuración también presenta una tendencia de tipo polinomial (Fig. 38). No se encuentran diferencias significativas en el contenido de azufre entre los compuestos con los dos surfactantes. Los compuestos obtenidos tanto con el surfactante de cadena más corta (CTAB:C16) como con cadena más larga (OTAB:C18) presentan tasas de incorporación de azufre parecidas, incorporando una cantidad alrededor de 7% de azufre durante las primeras horas de reacción, y un máximo entre 10 y 12% de azufre tras las 24 horas de sulfuración.

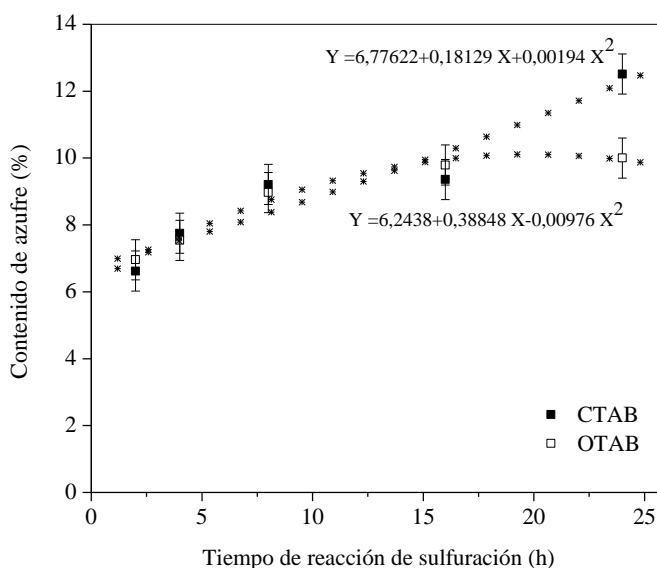


Figura 38. Variación del contenido de azufre con respecto al tiempo de reacción de sulfuración para los nanocompositos laminares de CdS  $(Cd_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z)$ .

La fórmula estequiométrica calculada revela la obtención de nanocompositos de CdS con una carga total igual a cero y un cierto contenido de agua de hidratación. Los nanocompositos presentan diferentes estequiometrías dependiendo del porcentaje de azufre incorporado en la matriz inorgánica.

El porcentaje calculado para la fórmula estequiométrica asignada a los nanocompositos correlaciona linealmente con el porcentaje experimental de los elementos contenidos en los sólidos (Fig. B2, Apéndice B). Del conjunto de sólidos estudiados la desviación estándar del porcentaje calculado respecto al observado se encuentra entre 0,13 % y 1,13%.

El valor de la distancia interlaminar en estos nanocompositos de CdS no varía significativamente al aumentar el contenido de azufre en los mismos. Sin embargo, existe un pequeño incremento del espacio interlaminar respecto a aquel en los nanocompositos laminares precursores (0,02-0,09 nm), figura 39. Los valores que no ajustan a la curva están asociados a errores experimentales y de cálculo.

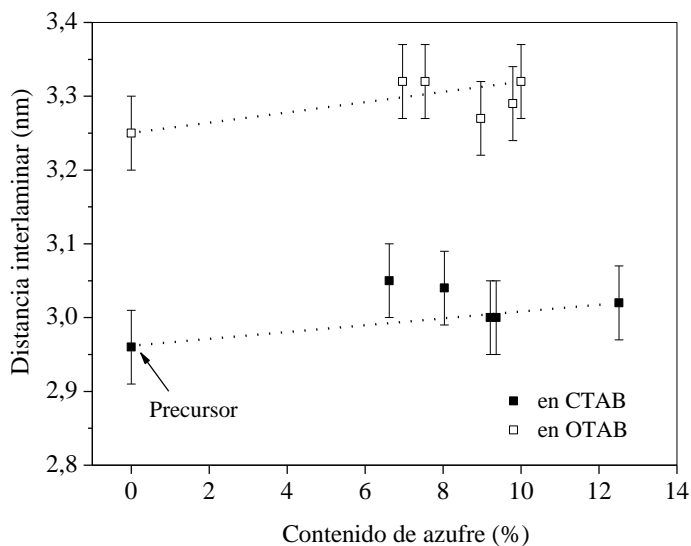


Figura 39. Variación de la distancia interlaminar con respecto al contenido de azufre en los nanocompositos laminares de CdS ( $Cd_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$ ).

#### IV.2.3.- Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución.

La exploración del nanocomposito obtenido con CTAB tras 8 horas de sulfuración ( $\text{Cd}_1\text{S}_{0,95}\text{X}_{1,7}(\text{OH})_{0,05}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{1,65} \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ ) por Microscopía Electrónica de Barrido (Fig. 40) muestra un sólido con una morfología bastante homogénea, conformada por placas con un tamaño de  $94 \mu\text{m} \times 141 \mu\text{m}$  (Fig. 40a).

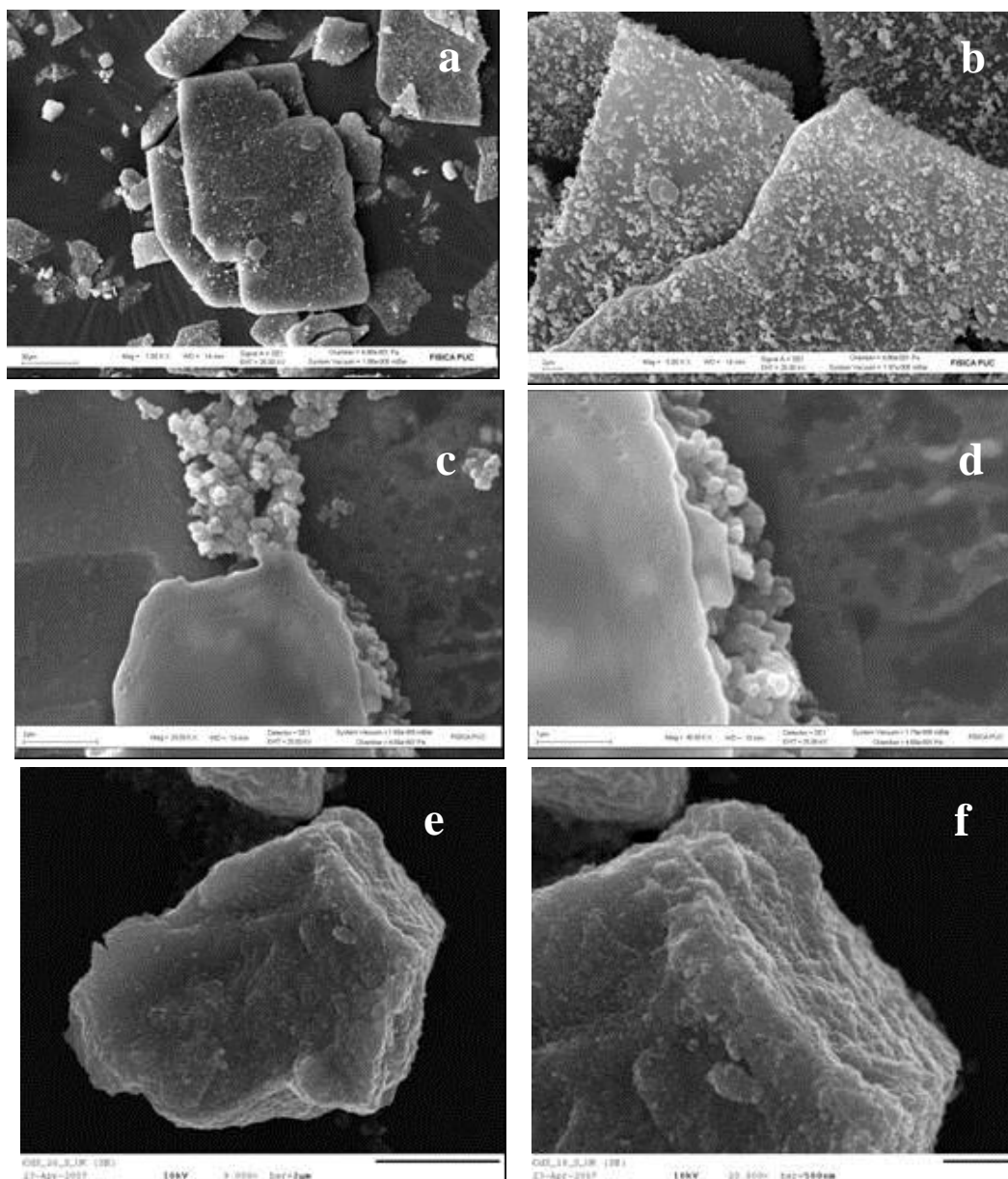


Figura 40. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido para el nanocomposito  $\text{Cd}_1\text{S}_{0,95}\text{X}_{1,7}(\text{OH})_{0,05}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{1,65} \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ , a) y b) vista general de las placas, c) y d) detalles que muestran la formación de estas placas; e) y f) imágenes del compuesto CdS “bulk”.

La exploración detallada de la muestra, permite obtener imágenes de mayor magnificación, donde se puede observar partículas en formación. Las mismas revelan que la coalescencia de aglomerados con una morfología esférica (Fig. 40c) es la responsable de la formación de estas placas, cuyo crecimiento es en forma de multicapas (Fig. 40d).

Es importante destacar que la morfología de este nanocomposito es totalmente diferente a la del CdS “bulk” obtenido bajo las mismas condiciones de síntesis pero sin la presencia del surfactante. Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución (Figs. 40e y 40f) para este compuesto revelan la cristalización de un sólido tridimensional cuyo patrón de DRX indica que es una fase hexagonal de CdS.

#### **IV.2.4.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.**

En la figura 41 se muestra el espectro de FT-IR para el sólido obtenido tras 8 (9,21%S) y 24 horas (12,51%S) de sulfuración de un compuesto laminar CdCl<sub>2</sub>-CTAB, y se compara con el espectro de FTIR del haluro de cadmio laminar precursor. Las asignaciones vibracionales correspondientes a cada una de las bandas aparecen resumidas en la Tabla BII, Apéndice B.

En los tres compuestos se observa una banda ancha alrededor de 3455-3450 cm<sup>-1</sup> y una banda de baja intensidad alrededor de 1629-1618 cm<sup>-1</sup> que corresponden a la vibración del grupo O-H de agua de hidratación.

Al comparar los espectros de los compuestos sulfurados con el espectro del haluro de cadmio laminar precursor no se observan desplazamientos significativos en la frecuencia de vibración de las bandas simétrica (a 2851cm<sup>-1</sup>) y antisimétrica (a 2920 cm<sup>-1</sup>) de los grupos -CH<sub>2</sub> de las cadenas alquílicas; del grupo <sup>+</sup>N-CH<sub>3</sub> (a 3025 cm<sup>-1</sup>), de la deformación tijera antisimétrica (a 1470cm<sup>-1</sup>) ni de vibración “rocking” (a 722 cm<sup>-1</sup>). Este resultado indica que el surfactante con la conformación inicial tipo “*all-trans*” en el haluro de cadmio laminar se mantiene en los compuestos de sulfuro de cadmio laminares.

Las vibraciones de los grupos inorgánicos se observan a frecuencias bajas (500-250 cm<sup>-1</sup>).

En el espectro FTIR del precursor laminar  $\text{Cd}_1\text{X}_{3,2}(\text{OH})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{N})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se distinguen las bandas asignadas a las vibraciones  $\text{Cd}^{2+} - \text{X}$  (X: Cl- o Br-) y Cd-O ( $320-170 \text{ cm}^{-1}$ ). Si embargo, en los nanocompositos laminares de CdS se observa sólo una banda ancha entre  $550$  y  $200 \text{ cm}^{-1}$  que, como se muestra en las figuras 41c y 41d, se ajusta a 3 gaussianas, cuyas asignaciones vibracionales se indican en la Tabla BII, Apéndice B.

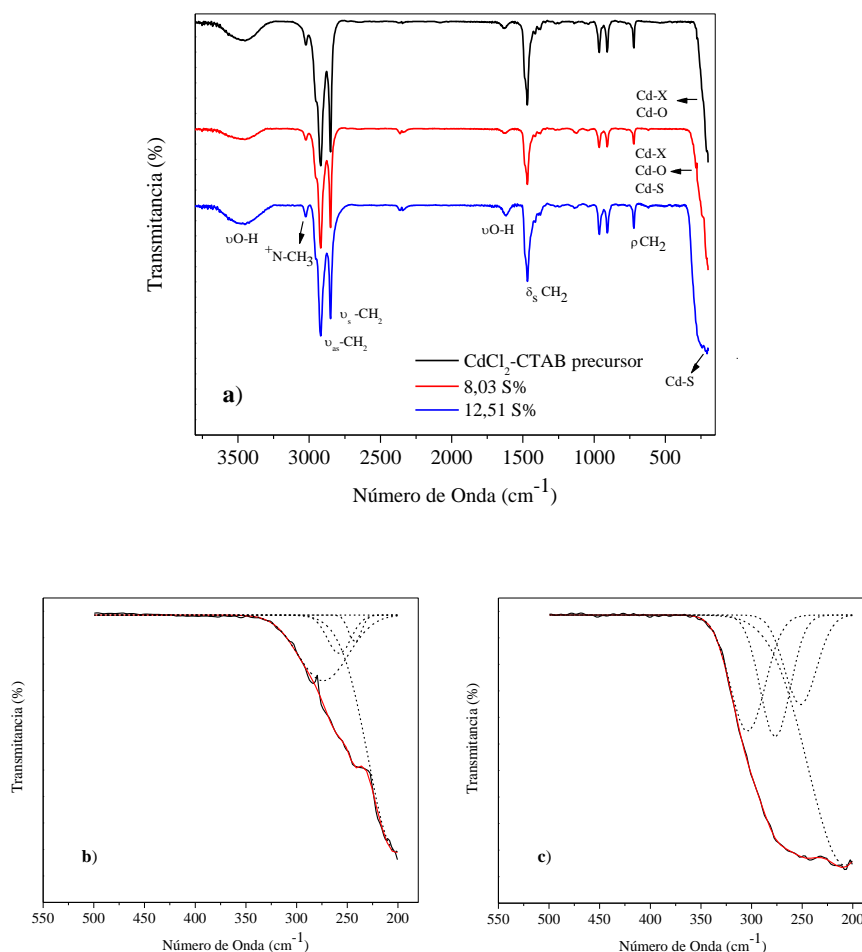


Figura 41. Espectros de FT-IR (a) del haluro de cadmio laminar precursor y nanocompositos laminares de CdS con dos contenidos de azufre, en el rango  $550-200 \text{ cm}^{-1}$  para el nanocomposito con (b) 8,03 %S y (c) 12,51 %S.

Para el nanocomposito laminar con 9,21 %S se observa una banda de intensidad media a  $274 \text{ cm}^{-1}$  y con 12,51 %S se observan dos bandas de intensidad media a  $277 \text{ cm}^{-1}$  y  $304 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración del grupo Cd-S.

#### IV.2.5.- Análisis Térmico.

Los termogramas de TG/DSC y dTG/dT para los nanocompositos  $\text{Cd}_1\text{S}_{0,95}\text{X}_{1,7}(\text{OH})_{0,05}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{1,65}\cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cd}_1\text{S}_{0,73}\text{X}_{0,79}(\text{OH})_{0,21}(\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{N})_{0,46}\cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$ , se ilustran en la figura 42. En las Tablas BVI y BVII, Apéndice B se resumen las principales pérdidas de peso porcentual y sus correspondientes intervalos de temperatura, así como, las temperaturas a las que ocurren las diferentes transiciones de fases observadas durante el calentamiento de estos compuestos.

Durante el calentamiento de los nanocompositos  $\text{Cd}_1\text{S}_{0,95}\text{X}_{1,7}(\text{OH})_{0,05}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{1,65}\cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cd}_1\text{S}_{0,73}\text{X}_{0,79}(\text{OH})_{0,21}(\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{N})_{0,46}\cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$  la pérdida de peso asignable al material orgánico es 45,1% y 39,8% respectivamente, valores que son cercanos a los contenido de CnTA determinados por análisis elemental (Tabla BVI, Apéndice B).

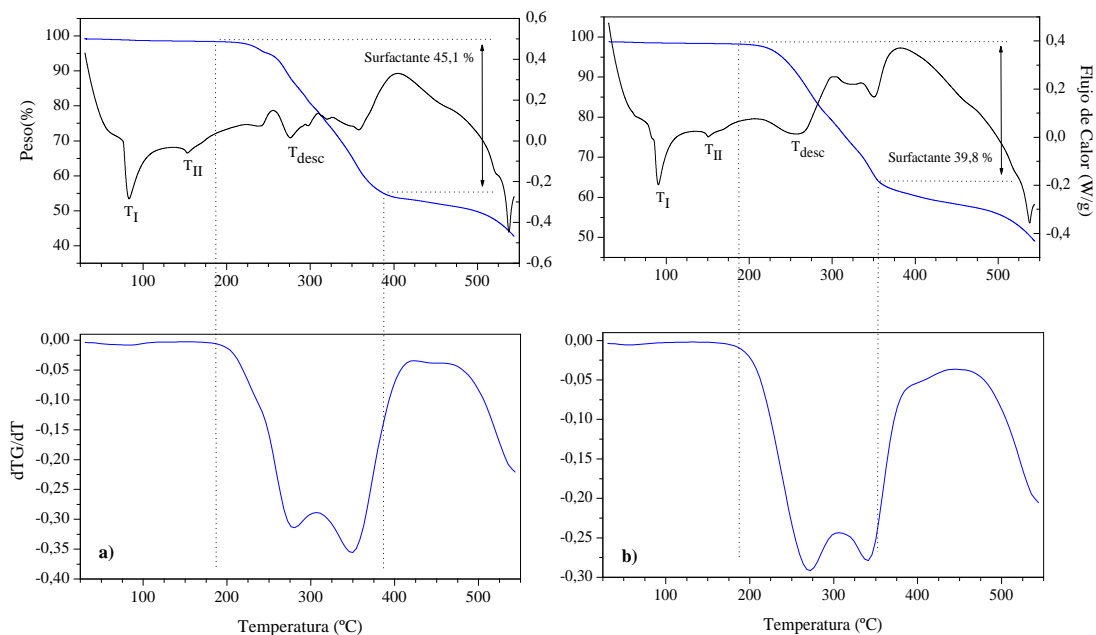


Figura 42. Curvas de pérdidas de peso y variación de flujo de calor (arriba) y derivada dTG/dT (abajo) para a)  $\text{Cd}_1\text{S}_{0,95}\text{X}_{1,7}(\text{OH})_{0,05}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{1,65}\cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$  y b)  $\text{Cd}_1\text{S}_{0,73}\text{X}_{0,79}(\text{OH})_{0,21}(\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{N})_{0,46}\cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$ .

En ambos casos, la pérdida del material orgánico ocurre en el intervalo de 200-400 °C a dos temperaturas, 281,8 °C y 348,7 °C para el nanocomposito con CTAB y 270,2 °C y 337,1°C con OTAB. Estos valores de temperatura son cercanos a los observados para los nanocompositos CdCl<sub>2</sub>-CTAB y CdCl<sub>2</sub>-OTAB respectivamente, utilizados como precursores.

De forma parecida a los compuestos laminares de ZnS, en los termogramas DSC de los compuestos laminares de CdS se observan claramente varios eventos endotérmicos a saber, **T<sub>I</sub>**, la desorción de solvente o agua adsorbida en los sólidos, a una temperatura entre 83 °C y 90 °C; **T<sub>II</sub>**, una transición de fase sin pérdida de peso, atribuida a una transición líquido-cristalina correspondiente a cierta cantidad de precursor CdCl<sub>2</sub>-CnTAB presente en estos compuestos; y **T<sub>desc</sub>**, la temperatura de descomposición de estos materiales, siempre superior a los 250 °C.



### IV.3.- Nanocompositos laminares de CdS-ZnS.

#### IV.3.1.- Difracción de rayos-X de polvos.

En la figura 43 se muestran los patrones de DRX de polvos de los sólidos obtenidos tras la reacción de los productos mixtos CdCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>-CTAB y CdCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>-OTAB con H<sub>2</sub>S gas por 16 horas.

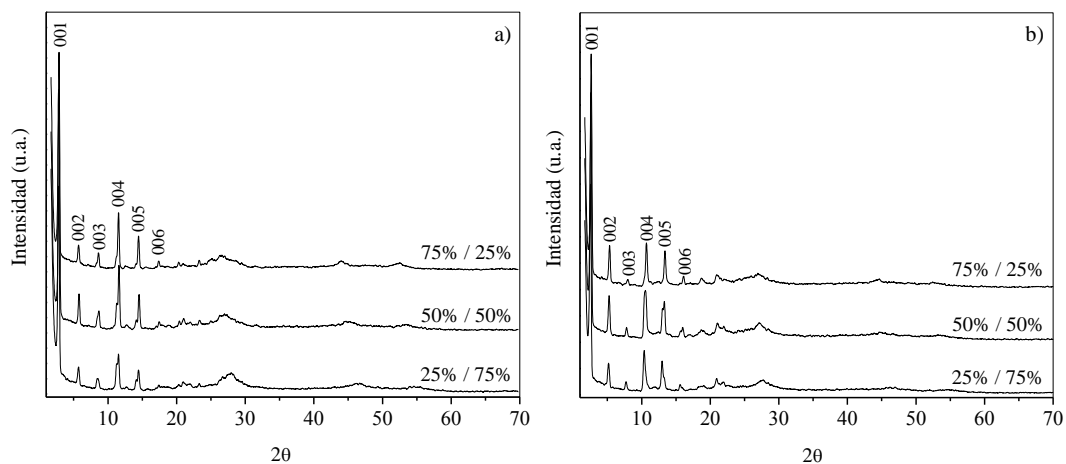


Figura 43. Patrones de DRX de polvos de los sólidos obtenidos para los compuestos de (a) CdCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>-CTAB y (b) CdCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>-OTAB después de la reacción con H<sub>2</sub>S gas.

En estos patrones se detecta claramente la existencia de fases laminares con espaciamentos entre las láminas que se encuentran en el rango 3,09-3,15 nm para los productos con CTAB (Tabla IX) y en el rango 3,37-3,50 nm para aquellos con OTAB (Tabla IX). La indexación de estos patrones de DRX de polvos muestra que las reflexiones a bajo ángulo mantienen una relación de distancias interlaminares como  $(d_1/d_1)=1$ ,  $(d_1/d_2)=2$ ,  $(d_1/d_3)=3...$  y, así, consecutivamente hasta un sexto orden, indicando un ordenamiento laminar en la dirección de los planos (00l).

Tabla IX. Distancias interlaminares e índices de Miller de las reflexiones obtenidas a partir de los patrones de DRX de polvos de los compuestos de CdCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>-CTAB y CdCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>-OTAB después de la reacción con H<sub>2</sub>S gas.

Compuestos	%CdCl <sub>2</sub> /%ZnCl <sub>2</sub>	Distancia interlaminares (nm)	Índices de Miller
con CTAB	75/25	3,15	00l hasta 6 orden
	50/50	3,09	
	25/75	3,15	
con OTAB	75/25	3,37	00l hasta 6 orden
	50/50	3,42	
	25/75	3,50	

#### IV.3.2.- Análisis Elemental.

Los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de análisis elemental, correspondientes al contenido de los elementos en los sólidos preparados, así como los valores porcentuales calculados para las fórmulas estequiométricas asignadas para cada uno de los compuestos, se especifican en la Tabla X.

Tabla X. Resultados obtenidos por análisis elemental y la fórmula estequiométrica de los compuestos de CdS-ZnS en los dos surfactantes, Zn<sub>w</sub>Cd<sub>1-w</sub>S<sub>v</sub>X<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>(CnTA)<sub>z</sub>.

Sólido	%CdCl <sub>2</sub> %ZnCl <sub>2</sub> iniciales	Análisis Elemental (%)*						Fórmula estequiométrica**
		N <sup>a</sup>	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	S <sup>a</sup>	Zn <sup>b</sup>	Cd <sup>b</sup>	
CdCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -CTAB + H <sub>2</sub> S	75/25	2,54 (2,48)	39,71 (40,38)	8,96 (9,09)	7,68 (7,29)	6,67 (6,20)	3,83 (3,55)	Zn <sub>0,75</sub> Cd <sub>0,25</sub> S <sub>0,9</sub> X <sub>1,6</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,4</sub> ·6,4H <sub>2</sub> O
	50/50	2,75 (2,62)	43,22 (42,72)	9,88 (9,75)	7,09 (7,07)	7,74 (7,43)	2,59 (2,25)	Zn <sub>0,85</sub> Cd <sub>0,15</sub> S <sub>0,83</sub> X <sub>1,74</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,4</sub> ·6,8H <sub>2</sub> O
	25/75	2,20 (2,46)	39,40 (40,15)	8,88 (7,60)	9,39 (9,24)	10,18 (9,41)	1,97 (1,80)	Zn <sub>0,9</sub> Cd <sub>0,1</sub> S <sub>0,9</sub> X <sub>0,9</sub> (OH) <sub>0,4</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,1</sub>
CdCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -OTAB + H <sub>2</sub> S	75/25	2,38 (2,53)	45,76 (45,65)	10,54 (8,75)	6,49 (6,08)	9,36 (9,02)	3,42 (3,87)	Zn <sub>0,8</sub> Cd <sub>0,2</sub> S <sub>0,55</sub> X <sub>1,5</sub> (OH) <sub>0,45</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,05</sub> ·0,6H <sub>2</sub> O
	50/50	2,73 (2,63)	47,50 (47,44)	10,20 (9,98)	6,22 (6,23)	7,83 (8,61)	2,40 (2,82)	Zn <sub>0,84</sub> Cd <sub>0,16</sub> S <sub>0,62</sub> X <sub>1,81</sub> (OH) <sub>0,15</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,2</sub> ·4,2H <sub>2</sub> O
	75/25	2,72 (2,61)	47,06 (47,06)	10,13 (8,75)	6,52 (6,49)	8,87 (8,87)	2,12 (2,10)	Zn <sub>0,87</sub> Cd <sub>0,13</sub> S <sub>0,75</sub> X <sub>1,4</sub> (OH) <sub>0,4</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O

\*a= ± 0,30% b= ± 0,10%

\*\*X=yCl<sup>-</sup>+(1-y)Br<sup>-</sup>

Los resultados indican que los sólidos obtenidos para las mezclas de CdS-ZnS con los dos surfactantes presentan contenidos de azufre similares, en el rango 6-9%. El análisis de los metales revela que el contenido de Zn y de Cd en las muestras es bastante parecido siendo, sin embargo, el porcentaje de zinc mayor que el cadmio, independientemente de la fracción CdCl<sub>2</sub>/ZnCl<sub>2</sub> utilizada para la reacción.

Lo anterior se refleja en las fórmulas estequiométricas de los productos calculadas para esta mezcla de los dos semiconductores (Tabla X), las cuales muestran variaciones estrechas entre ellas, tanto para las tres mezclas iniciales de CdCl<sub>2</sub>/ZnCl<sub>2</sub> como para los dos surfactantes utilizados.

El porcentaje calculado para la fórmula estequiométrica asignada a los nanocompositos correlaciona linealmente con el porcentaje experimental de los elementos contenidos en los sólidos (Fig. B3, Apéndice B). Del conjunto de sólidos estudiados la desviación estándar del porcentaje calculado respecto al observado se encuentra entre 0,14 % y 0,87%.

#### **IV.3.3.- Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución.**

En la exploración del nanocomposito laminar Zn<sub>0,84</sub>Cd<sub>0,16</sub>S<sub>0,62</sub>X<sub>1,81</sub>(OH)<sub>0,15</sub>(C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>N)<sub>1,2</sub>·4,2H<sub>2</sub>O por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución (HRSEM), se observó un sólido con una morfología bastante homogénea con la apariencia de cristales totalmente formados y bien definidos.

Las imágenes a) y b) en la figura 44 muestran la obtención de partículas grandes con forma de placa que tiene un tamaño de 55 μm x 40 μm aproximadamente (Fig. 44a). También se encuentran regiones donde se observa el apilamiento de esas placas (Fig. 44b).

La exploración detallada de esta muestra a mayor magnificación revela los detalles superficiales de las placas, observándose claramente el apilamiento de láminas (Figs. 44c y 44d). La unión de aglomerados esféricos (Figs. 44e y 44f) parece inducir el crecimiento de estas láminas, generando finalmente la morfología observada.

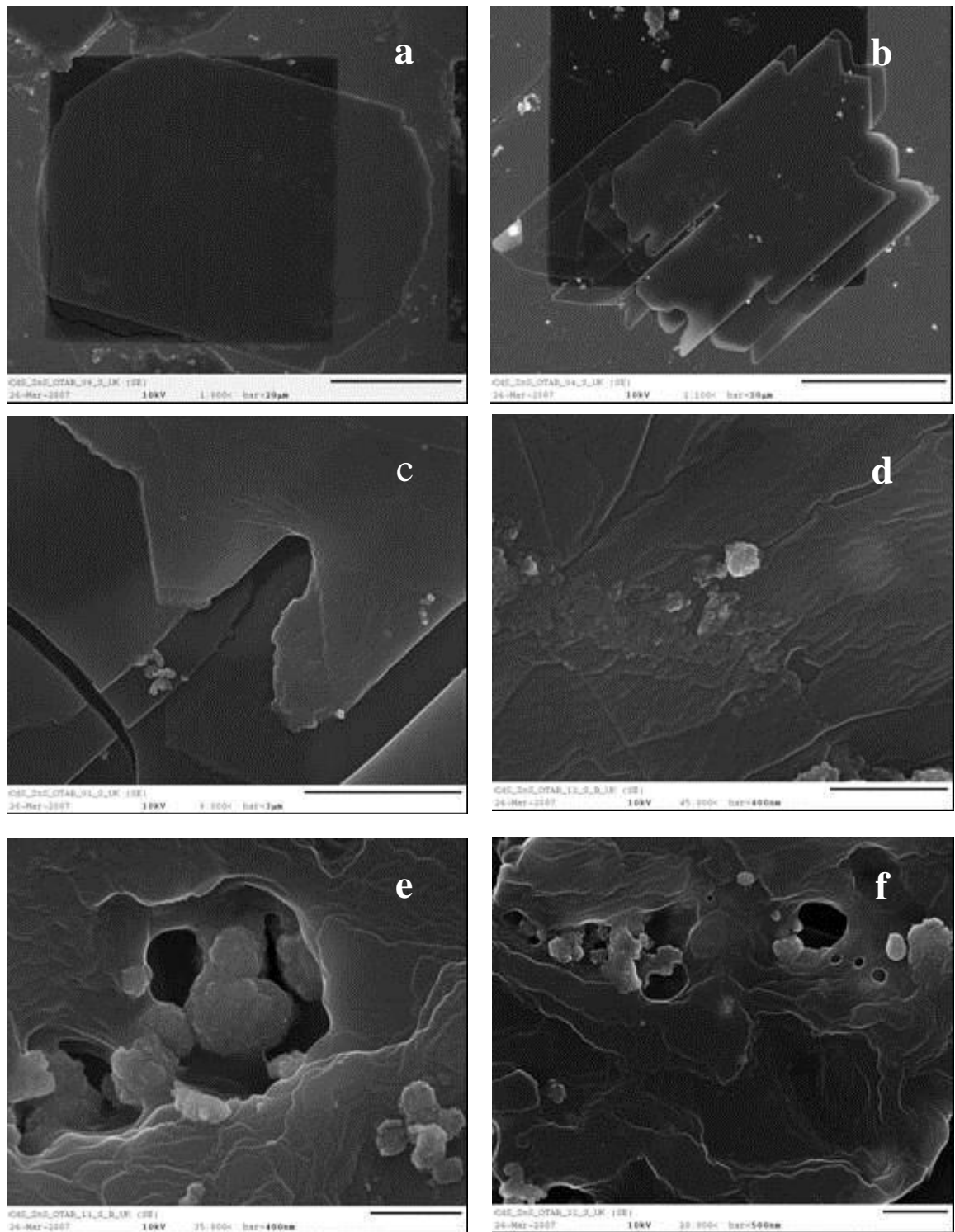


Figura 44. Imágenes de electrones secundarios obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito  $Zn_{0,84}Cd_{0,16}S_{0,62}X_{1,81}(OH)_{0,15}(C_{19}H_{42}N)_{1,2} \cdot 4,2H_2O$ , (a) y (b) vista general de las partículas, (c) y (d) detalles que muestran la superficie de las partículas, (e) y (f) detalles que muestran la formación de las láminas.

#### IV.3.4.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.

El espectro de FT-IR para el nanocomposito  $\text{Zn}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{S}_{0,83}\text{X}_{1,74}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{1,4}\cdot 6,8\text{H}_2\text{O}$  tras 16 horas de sulfuración (7,09%S) se ilustra en la figura 45, junto con el espectro del haluro de cadmio y zinc laminar utilizado como precursor. Las asignaciones vibracionales correspondientes a cada una de las bandas del espectro se consignan en la Tabla BIII, Apéndice B.

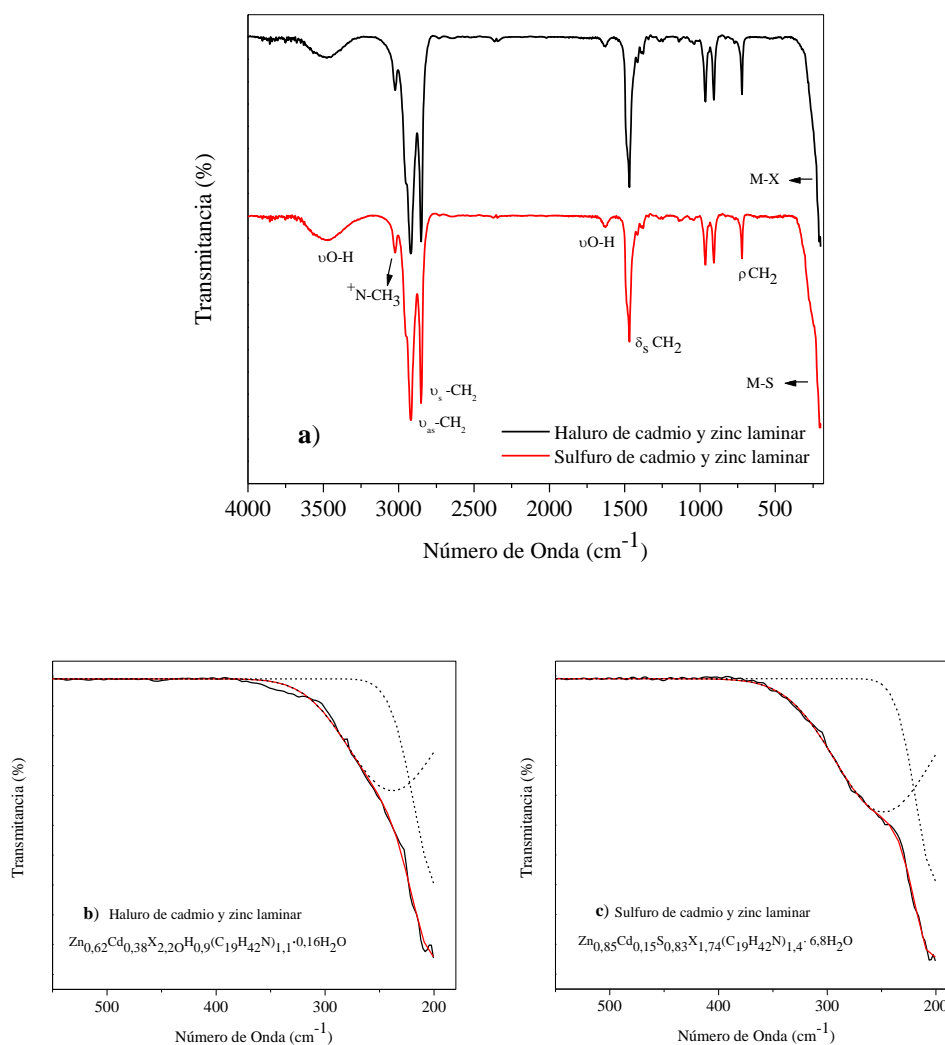


Figura 45. Espectros de FT-IR de (a) los nanocompositos haluro de cadmio y zinc laminar precursor y sulfuro de cadmio y zinc laminar, (b) en el rango  $550\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  para el nanocomposito  $\text{Zn}_{0,62}\text{Cd}_{0,38}\text{X}_{2,2}(\text{OH})_{0,9}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{1,1}\cdot 0,16\text{H}_2\text{O}$  y (c) para  $\text{Zn}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{S}_{0,83}\text{X}_{1,74}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{1,4}\cdot 6,8\text{H}_2\text{O}$ .

En los dos compuestos se observa una banda ancha alrededor de  $3455\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$  y una banda de baja intensidad alrededor de  $1629\text{-}1618\text{ cm}^{-1}$ , ambas correspondientes a la vibración del grupo O-H en el agua de hidratación.

Al comparar los espectros en la figura 45, no se observan desplazamientos significativos en la frecuencia de vibración de las bandas simétrica ( $2851\text{ cm}^{-1}$ ) y antisimétrica ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ) de los grupos  $-\text{CH}_2$  de las cadenas alquílicas; del grupo  $^+\text{N}-\text{CH}_3$  ( $3025\text{ cm}^{-1}$ ); de deformación tijera antisimétrica ( $1470\text{ cm}^{-1}$ ) ni de vibración “rocking” ( $722\text{ cm}^{-1}$ ) en el compuesto sulfurado respecto a aquellas del haluro de cadmio y zinc laminar precursor. Este resultado indica que el arreglo del surfactante con una conformación inicial tipo “*all-trans*” en el haluro de cadmio y zinc laminar se mantiene en el compuesto de CdS-ZnS-surfactante laminar.

Las vibraciones de los grupos inorgánicos se observan a frecuencias bajas entre  $500$  y  $250\text{ cm}^{-1}$ .

En el nanocomposito laminar  $\text{Zn}_{0,62}\text{Cd}_{0,38}\text{X}_{2,2}(\text{OH})_{0,9}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{1,1}\cdot 0,16\text{H}_2\text{O}$  usado como precursor aparece una banda ancha que ajusta a una curva gaussiana (Fig. 45b) con un máximo a  $238\text{ cm}^{-1}$ , banda que contiene la vibración del metal-haluro (M-X).

En el nanocomposito laminar  $\text{Zn}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{S}_{0,83}\text{X}_{1,74}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{1,4}\cdot 6,8\text{H}_2\text{O}$  aparece una banda ancha de intensidad media que también ajusta a una curva gaussiana (Fig. 47c) con un máximo a  $248\text{ cm}^{-1}$ , banda correspondiente a la vibración del grupo M-S (Cd-S ó Zn-S).

#### IV.3.5.- Análisis Térmico.

Los termogramas TG/DSC y dTG/dT de los nanocompositos laminares mezcla CdS-ZnS en los dos surfactantes estudiados,  $Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$  y  $Zn_{0,84}Cd_{0,16}S_{0,62}X_{1,81}OH_{0,15}(C_{19}H_{42}N)_{1,2} \cdot 4,2H_2O$  se ilustran en la figura 46. En las Tablas BVIII y BIX, Apéndice B se resumen los porcentajes de pérdidas de peso principales y sus correspondientes intervalos de temperatura, así como, las temperaturas a las que ocurren las diferentes transiciones de fases observadas durante el calentamiento de estos nanocompositos.

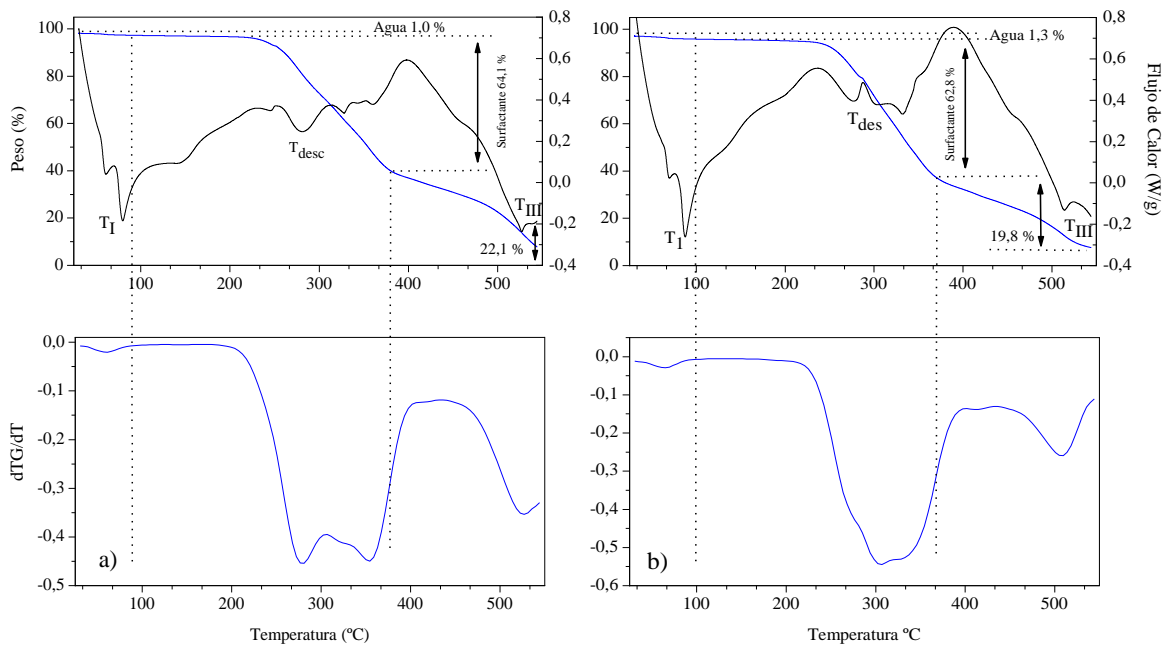


Figura 46. Curvas de pérdidas de peso y variación de flujo de calor (arriba) y derivada dTG/dT (abajo) para (a)  $Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$  y (b)  $Zn_{0,84}Cd_{0,16}S_{0,62}X_{1,81}OH_{0,15}(C_{19}H_{42}N)_{1,2} \cdot 4,2H_2O$ .

Los resultados obtenidos por análisis termogravimétrico (TG) muestran que la pérdida de peso total en los nanocompositos  $Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$  y  $Zn_{0,84}Cd_{0,16}S_{0,62}X_{1,81}OH_{0,15}(C_{19}H_{42}N)_{1,2} \cdot 4,2H_2O$  alcanza 87,2% y 83,9% respectivamente. En ambos casos, la pérdida del material orgánico ocurre en el intervalo de 200-400 °C centrados a dos temperaturas 281,2 °C y 348,2 °C, 288,4 °C y 339,7 °C con pérdidas de surfactante del 64,1% y 62,8%, respectivamente. Los porcentajes en pérdida de la fase orgánica tienen valores cercanos a los obtenidos por análisis elemental (Tabla BVIII, Apéndice B).

La desorción del solvente en estos nanocompositos laminares es del 1% y ocurre alrededor de los 61-65 °C. El pico a 509-527 °C corresponde a la descomposición de otra especie formada después de la pérdida de la fase orgánica. Tal comportamiento también fue observado en los compuestos  $CdCl_2$ - $ZnCl_2$ -surfactante precursores y se estima esta asociado a la fase de  $Zn_3N_2$  formada después de la descomposición de la fase orgánica, proveniente de la fracción de  $ZnCl_2$ -surfactante presente en el nanocomposito.

Los termogramas de estos compuestos obtenidos por DSC muestran eventos endotérmicos (Fig. 46) que corresponden a  $T_I$ , la desorción de solvente o agua adsorbida entre 61-87 °C;  $T_{desc}$ , la temperatura de descomposición de estos materiales; y a  $T_{III}$ , la temperatura de descomposición de otra especie formada después de la descomposición del surfactante.



#### IV.4.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En la obtención de los nanocompositos laminares de sulfuro de zinc, sulfuro de cadmio y la mezcla de ambos, la estrategia de síntesis consistió en la utilización de los nanocompositos laminares de los haluros metálicos respectivos (vistos en el Capítulo II) como compuestos precursores.

Durante el proceso de sulfuración de los precursores, no se requiere de condiciones drásticas de reacción. El proceso se realiza en  $H_2S$  gaseoso a temperatura ambiente, la agitación de la suspensión durante la reacción sí es importante.

La estructura laminar del precursor inicial no sufre alteraciones tras la reacción de sulfuración. Los nanocompositos sulfuros metálicos no presentan variaciones significativas en la distancia interlaminar, determinadas por DRX de polvos respecto a las encontradas en los respectivos precursores (Figs. 31 y 39). La incorporación de azufre en estos compuestos presumiblemente ocurre por un proceso topotático mediante la sustitución de iones  $X^-$  por iones de azufre  $S^{2-}$  en la lámina inorgánica. El nanocomposito laminar resultante queda estabilizado por las interacciones electrostáticas entre las especies de la lámina inorgánica (cargada negativamente) y la cabeza polar del surfactante (con carga positiva). Estas interacciones junto a las interacciones inductivas entre las cadenas hidrocarbonadas del surfactante, mantienen el alto grado de ordenamiento laminar en los compuestos obtenidos.

La fase orgánica intercalada en el nanocomposito haluro metálico laminar precursor no sufre alteraciones en su conformación inicial del tipo “*all trans*”. Dicha conformación se mantiene en todos los productos, aún en aquellos con alto contenido de azufre. Esto último se puede apreciar claramente en las vibraciones asociadas a los grupos  $-CH_2$  de la cadena hidrocarbonada del surfactante en los espectros de FT-IR.

La cantidad de azufre incorporada con respecto al tiempo de sulfuración de los nanocompositos presenta una relación de tipo polinomial. No obstante, este comportamiento depende del tipo de surfactante y del metal. En los nanocompositos de sulfuro de zinc, el arreglo del surfactante de cadena más larga (OTAB) produce un efecto estérico que impide la incorporación de una cantidad de azufre superior al 7%. En los nanocompositos de sulfuro de cadmio, el arreglo de surfactante no influye de manera

significativa en la incorporación de azufre, permitiendo una inserción de azufre de 10-12%.

La naturaleza laminar de estos nanocompositos de sulfuros metálicos se refleja también en las características morfológicas de los productos observadas en las imágenes de microscopía electrónica de barrido. Esta morfología corresponde a partículas en forma de placas con tamaños y espesores variables. Dichas placas se forman posiblemente por la coalescencia de partículas muy pequeñas y también por un apilamiento en multicapas, típico de materiales laminares. Lo anterior se observa en aquellas zonas de la muestra en que existen partículas en formación.

Los nanocompositos laminares de sulfuros metálicos presentan diferencias morfológicas en comparación con los respectivos nanocompositos de haluros metálicos precursores, así como también con los sólidos de sulfuros metálicos “bulk”.

Los nanocompositos laminares sulfurados presentan diferentes estequiometrías, dependiendo de la cantidad de azufre incorporado. El análisis químico de los productos apunta a las siguientes  $Zn_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z \cdot nH_2O$  para los nanocompositos de ZnS;  $Cd_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z \cdot nH_2O$  para los nanocompositos de CdS; y  $Zn_wCd_{1-w}S_vX_x(OH)_y(CnTA)_z \cdot nH_2O$  para los nanocompositos mezclas ZnS-CdS.

En los nanocompositos con bajo contenido de azufre la relación M:CnTA es cercana a 1:1,5 la que va disminuyendo al incrementar la cantidad de azufre incorporado. La relación M:S varía entre 1:0,5 y 1:0,9. La relación  $X^-:OH^-$  varía de un compuesto a otro, pero siendo el contenido de  $X^-$  mejor que el de  $OH^-$ . El exceso de  $H_2$  se atribuye al agua de hidratación que se observa en los espectros de FT-IR.

En todos los nanocompositos laminares, ZnS, CdS y mezcla CdS-ZnS, el compuesto con mayor contenido del sulfuro metálico se obtiene cuando se utiliza el surfactante de cadena más corta ( $C_{19}H_{42}NBr:CTAB$ ). La estequiometría en estos productos corresponde a las fórmulas  $Zn_1S_{0,87}X_{0,42}OH_{0,08}(C_{19}H_{42}N)_{0,24} \cdot 0,15H_2O$ ,  $Cd_1S_{0,99}X_{0,18}(C_{19}H_{42}N)_{0,16}$  y  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S_{0,9}X_{0,9}OH_{0,4}(C_{19}H_{42}N)_{1,1}$ , donde la relación M/S es cercana a 1.

Los análisis termogravimétricos (TG) de los sólidos analizados mostraron pérdidas de peso en el rango de 30-400 °C correspondientes a agua o solvente adsorbido

superficialmente y al material orgánico intercalado. Las relaciones de fase orgánica/inorgánica coincide con los resultados de análisis elemental y con las fórmulas estequiométricas calculadas para cada nanocomposito. En los termogramas de los nanocompositos de sulfuro de zinc, se observa también a una temperatura superior a los 400 °C la descomposición de una fase de nitruro de zinc que se forma durante la termólisis de la muestra.

La descomposición de la fase orgánica en los nanocompositos laminares de sulfuros metálicos ocurre en dos pasos a temperaturas distinguibles cuyos valores coinciden con los observados en los nanocompositos laminares de haluros metálicos respectivos. Lo anterior se asocia a la diferencia de la termodinámica de las interacciones surfactante-matriz orgánica, y las interacciones inductivas entre las cadenas hidrocarbonadas del surfactante. La temperatura de descomposición de todos los nanocompositos supera los 240 °C.

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los sólidos analizados presentan eventos endotérmicos correspondientes a la desorción de agua o solvente y la descomposición del material orgánico, con temperaturas de transición muy cercanas a las vistas en TG. Se observan también transiciones sin pérdida de masa, atribuidas a transiciones fases líquido-cristalinas posiblemente debidas a rearrreglos de las cadenas hidrocarbonadas antes de la descomposición del surfactante.

El contenido de azufre no afecta significativamente el comportamiento térmico de los nanocompositos laminares de sulfuros metálicos.

La información obtenida de la caracterización estructural de los productos se puede visualizar mediante el modelo geométrico que se propone a continuación.

#### IV.4.1.- MODELO GEOMÉTRICO.

Como se discutió en el capítulo anterior, sección III.6.1.-, el nanocomposito laminar de haluro metálico precursor presenta un arreglo de las moléculas de surfactante en forma de una bicapa laminar. La lámina inorgánica esta constituida de cadenas de tetraedros del metal (Zn o Cd), unidos por enlaces iónicos con átomos de haluros ( $X^-$ ) y iones de OH. Estas láminas se estabilizan por fuerzas coulombianas de largo alcance entre la cabeza polar del surfactante y la lámina de haluro metálico.

En los nanocompositos de ZnS la razón de intercalación máxima calculada para una monocapa de surfactante es 1,3 moléculas de surfactante por ión metálico, estando la razón experimental entre 1,6:1 y 0,24:1. En los nanocompositos de CdS la razón de intercalación calculada es 1,5:1 y la experimental se encuentra entre 2,2:1 y 0,46:1. El exceso de surfactante encontrado en algunos nanocompositos, que no explica el modelo, está relacionado con la formación del complejo heterosupramolecular laminar --visto en la sección III.6.1-- proveniente del haluro metálico laminar que se utiliza como precursor. En los nanocompositos donde la razón experimental es menor a la calculada no hay surfactante en exceso, y se supone que el surfactante que se incorpora esta intercalado entre la matriz inorgánica.

La estructura inicial del nanocomposito laminar del haluro metálico-surfactante no sufre alteraciones, visto en los patrones de DRX y espectros de FTIR, durante la sulfuración. Si este nanocomposito haluro metálico laminar, con esta conformación estructural inicial, en presencia de  $H_2S$  (gas) sufre una reacción topotáctica con la sustitución de iones  $X^-$  por iones  $S^{2-}$ , se obtiene un nanocomposito sulfurado tal como se puede visualizar en la figura 47. Este nanocomposito de sulfuro metálico mantiene un arreglo laminar con una bicapa de arreglo de surfactante intercalado entre las láminas inorgánicas, y está estabilizado por las fuerzas coulombianas entre la matriz inorgánica con carga negativa y la cabeza del surfactante con carga positiva.

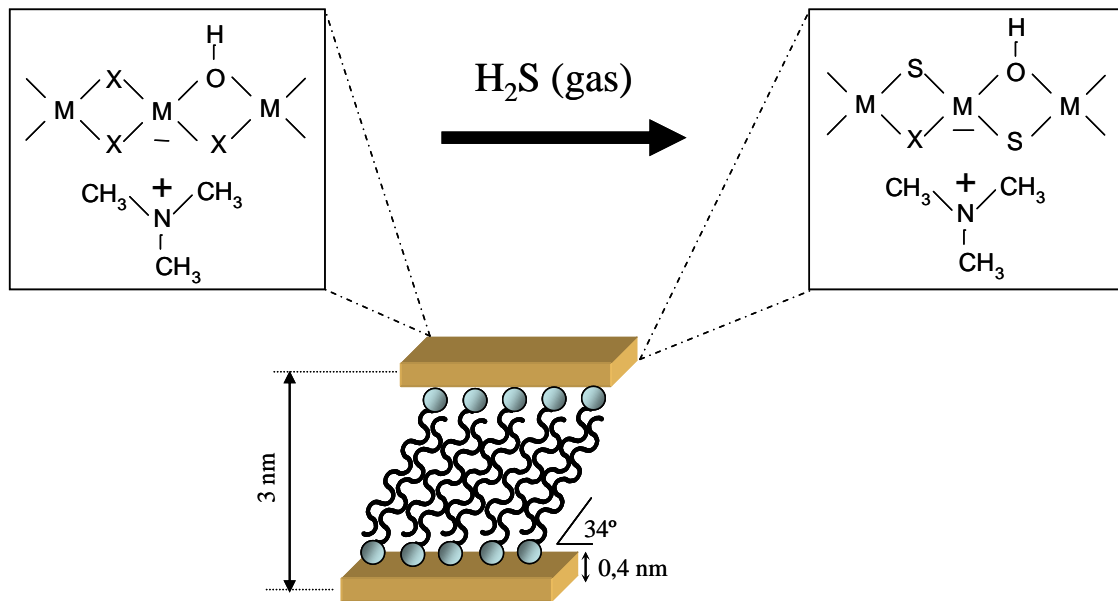


Figura 47. Modelo de la reacción topotáctica que ocurre en el nanocomposito laminar de haluro metálico para generar un nanocomposito de sulfuro metálico laminar.

## CAPÍTULO V

### NANOCOMPOSITOS LAMINARES DE ÓXIDO DE ZINC

En este capítulo se presenta el estudio de la formación de nanocompositos laminares de óxido de zinc obtenidos con agentes directores de estructura tipos: surfactantes aniónicos y neutros.

En lo siguiente se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización estructural, elemental y térmica de los productos. Se discuten los resultados obtenidos y se explican los fenómenos involucrados en la formación de los nanocompositos.

#### V.1.- Difracción de rayos-X de polvos.

La figura 48 muestra los patrones de DRX de los sólidos obtenidos utilizando como directores de estructura tres ácidos carboxílicos (Fig. 48a), en las cuatro aminas (Fig. 48b) y en alquilsulfonato (Fig. 48c), así como el del ZnO obtenido bajo las mismas condiciones de síntesis, pero en ausencia del agente director de estructura.

En estos patrones se puede observar la existencia de fases laminares con espaciamientos entre las láminas que se indican en la Tabla XI para cada uno de los productos.

Las distancias interlaminares de los productos están asociadas directamente al largo de la correspondiente cadena hidrocarbonada. En la figura 49 se observa la tendencia lineal existente entre la distancia interlaminar de estos compuestos y el número de átomos de carbono del agente director de estructura empleado.

La indexación de estos patrones de DRX de polvos muestra que las reflexiones a bajo ángulo obedecen en la relación de distancias interlaminares  $(d_1/d_1)=1$ ,  $(d_1/d_2)=2$ ,  $(d_1/d_3)=3$ .... y, así, consecutivamente hasta un sexto orden para todos los nanocompositos ZnO-ácido carboxílico; en los nanocompositos de ZnO-amina, hasta un tercer orden para ZnO-C<sub>8</sub>N: y ZnO-C<sub>10</sub>N:, un quinto orden para ZnO-C<sub>12</sub>N: y un sexto orden para ZnO-C<sub>18</sub>N:; y hasta un tercer orden para el nanocomposito de ZnO-

alquilsulfonato, confirmando un ordenamiento laminar en la dirección de los planos (001) en los sólidos estudiados.

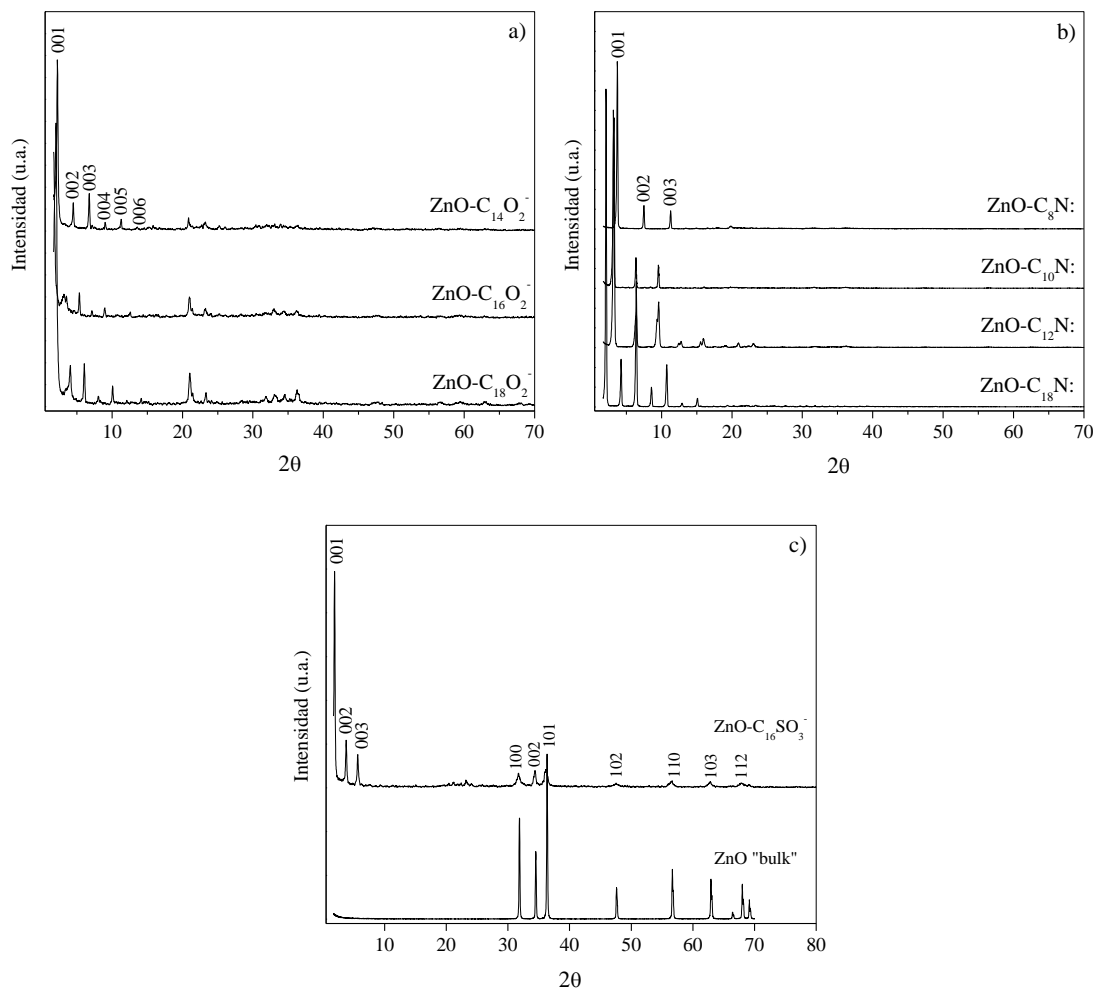


Figura 48. Patrones de DRX de polvos de los sólidos obtenidos para el ZnO en presencia de (a) ácidos carboxílicos, (b) aminas y (c) alquilsulfonatos.

En el caso del ZnO “bulk”, obtenido bajo las mismas condiciones de síntesis pero sin la presencia del surfactante; se obtiene una cristalización de ZnO en fase hexagonal. La indexación de este patrón de DRX de polvos, indica picos anchos alrededor de 31,7°, 34,4°, 36,2°, 47,5°, 56,6°, 62,8°, 66,5°, 67,9° y 69,0° en 2θ, que

corresponden a los índices de Miller de los planos de reflexión para (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) correspondientes a una fase hexagonal de ZnO<sup>114</sup>.

En el patrón de DRX de polvos del nanocomposito ZnO-C<sub>16</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> se observan adicionalmente las reflexiones a alto ángulo > 20° pertenecientes a la fase hexagonal de ZnO.

Tabla XI. Distancias interlaminares e índices de Miller de las reflexiones obtenidas a partir de los patrones de DRX de polvos de los nanocompositos de óxido de zinc con ácidos carboxílicos, aminas y alquilsulfonato.

Agente director de estructura	ZnO en	Distancia interlaminar (nm)	Índices de Miller
Ácido Mirístico	ZnO-C <sub>14</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,94	00l hasta 6 orden
Ácido Palmítico	ZnO-C <sub>16</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,69	
Ácido Esteárico	ZnO-C <sub>18</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,90	
Octilamina	ZnO-C <sub>8</sub> N:	2,35	00l hasta 3 orden
Decilamina	ZnO-C <sub>10</sub> N:	2,78	3 orden
Dodecilamina	ZnO-C <sub>12</sub> N:	2,74	5 orden
Octadecilamina	ZnO-C <sub>18</sub> N:	4,13	6 orden
en alquilsulfonato C <sub>16</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ZnO-C <sub>16</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,70	00l hasta 3 orden



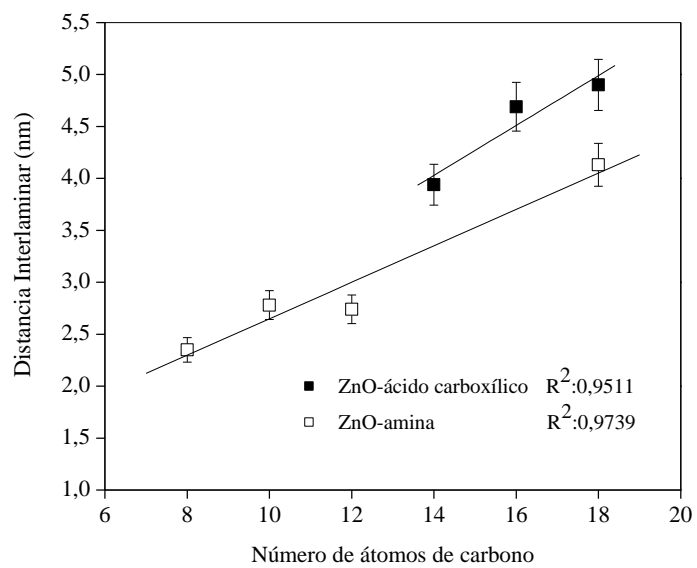


Figura 49. Variación de la distancia interlaminar en los nanocompuestos de ZnO-ácido carboxílico y ZnO-amina con respecto al número de átomos de carbono del agente director de estructura.

## V.2.- Análisis Elemental.

En la Tabla XII se muestran los resultados, obtenidos por las diferentes técnicas de análisis elemental, correspondientes al contenido de los elementos en los sólidos preparados. Considerando el balance de masa y de carga apropiado (descrito en el Apéndice C), se determinaron las fórmulas estequiométricas de cada uno de los compuestos. Entre paréntesis se indican los valores porcentuales calculados para la estequiometría asignada.

Tabla XII. Resultados obtenidos por análisis elemental y la fórmula estequiométrica de los nanocompositos de ZnO con ácidos carboxílicos, aminas y alquilsulfonato.

Sólido	Análisis Elemental (%) <sup>a</sup>					Fórmula estequiométrica	
	N <sup>a</sup>	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	S <sup>a</sup>	Zn		
con ácido carboxílico	C <sub>14</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	23,69 (23,75)	3,99 (4,03)	-	(54,32)	(ZnO) <sub>1</sub> H <sub>0,17</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>0,17</sub> · 0,01H <sub>2</sub> O
	C <sub>16</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	37,00 (37,12)	6,40 (6,98)	-	(35,09)	(ZnO) <sub>1</sub> H <sub>0,36</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>0,36</sub> · 0,7H <sub>2</sub> O
	C <sub>18</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	41,94 (41,94)	10,11 (10,09)	-	(13,94)	(ZnO) <sub>1</sub> H <sub>0,91</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>0,91</sub> · 7,1H <sub>2</sub> O
con amina	C <sub>8</sub> N:	5,88 (6,13)	39,12 (42,10)	9,89 (9,29)	-	(28,37)	(ZnO) <sub>1</sub> (OH) <sub>1,01</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>1,01</sub> · 0,02H <sub>2</sub> O
	C <sub>10</sub> N:	5,80 (5,46)	47,70 (46,85)	12,08 (10,04)	-	(23,83)	(ZnO) <sub>1</sub> (OH) <sub>1,07</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>1,07</sub> · 0,3H <sub>2</sub> O
	C <sub>12</sub> N:	5,40 (4,92)	52,68 (50,62)	12,95 (10,41)	-	(21,87)	(ZnO) <sub>1</sub> (OH) <sub>1,05</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>1,05</sub> · 0,22H <sub>2</sub> O
	C <sub>18</sub> N:	4,50 (3,96)	63,54 (61,17)	15,05 (11,67)	-	(14,80)	(ZnO) <sub>1</sub> (OH) <sub>1,25</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>1,25</sub> · 0,06H <sub>2</sub> O
con alquilsulfonato	C <sub>16</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	27,73 (27,50)	5,02 (4,98)	6,21 (4,69)	(44,56)	(ZnO) <sub>1</sub> H <sub>0,21</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>0,21</sub> · 0,05H <sub>2</sub> O

<sup>a</sup>a: ± 0,30%

Las fórmulas estequiométricas obtenidas para los productos indican que la relación ZnO/surfactante es diferente para cada grupo de compuestos. En los

nanocompositos obtenidos con ácido carboxílico esta relación varía entre 1:0,17 y 1:0,9; con aminas esta entre 1:1 y 1:1,25; y con alquilsulfonato es 1:0,2.

El porcentaje calculado para la fórmula estequiométrica asignada a los nanocompositos correlaciona linealmente con el porcentaje experimental de los elementos contenidos en los sólidos (Figs. C1, C2 y C3, Apéndice C). Del conjunto de sólidos estudiados la desviación estándar del porcentaje calculado respecto al observado se encuentra entre 0,88 % y 1,92%.

### **V.3.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.**

Los espectros obtenidos por FT-IR, para los tres nanocompositos de ZnO-ácido carboxílico y su correspondiente ácido carboxílico se muestran en las figuras 50a, 50b y 50c. Las asignaciones vibracionales para cada uno de los compuestos se resumen en la Tabla CI, Apéndice C.

En los espectros de infrarrojo de los nanocompositos laminares de ZnO-C<sub>14</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, ZnO-C<sub>16</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> y ZnO-C<sub>18</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> se pueden observar las bandas características de las vibraciones de los grupos orgánicos en el rango de 4000-500 cm<sup>-1</sup>, así como las bandas pertenecientes a las vibraciones Zn-O entre 600 y 250 cm<sup>-1</sup>.

Las bandas pertenecientes a las vibraciones antisimétricas y simétricas de los grupos CH<sub>2</sub> (ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub> y ν<sub>s</sub>CH<sub>2</sub>) a 2918-2920 cm<sup>-1</sup> y 2850-2851 cm<sup>-1</sup> respectivamente, en los nanocompositos laminares, no muestran diferencias significativas con aquellos en sus respectivos agentes directores de estructura. Lo anterior estaría ratificando la presencia del material orgánico en los compuestos laminares obtenidos.

En los ácidos carboxílicos se observan las bandas correspondientes a las vibraciones del enlace C-O: el estiramiento C=O a 1701-1703 cm<sup>-1</sup>, el estiramiento C-O a 1432-1433 cm<sup>-1</sup>, 1291-1295 cm<sup>-1</sup>, y 1008-1103 cm<sup>-1</sup>. No obstante, en los nanocompositos laminares ZnO-ácido carboxílico las bandas pertenecientes al estiramiento -C=O y a la combinación del enlace -COOH no aparecen. En cambio se detectan dos nuevas bandas ubicadas a 1413-1415 cm<sup>-1</sup> y 1396 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a

la vibración del estiramiento antisimétrico y simétrico del grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) respectivamente. Ambas bandas fueron informadas por H. Tagaya y col., quienes sugieren la formación de enlaces tipo  $\text{R-CO}_2\text{-Zn}$  en compuestos obtenidos a partir de  $\text{Zn(OH)}_2$  en oxiclорuros orgánicos<sup>115</sup>.

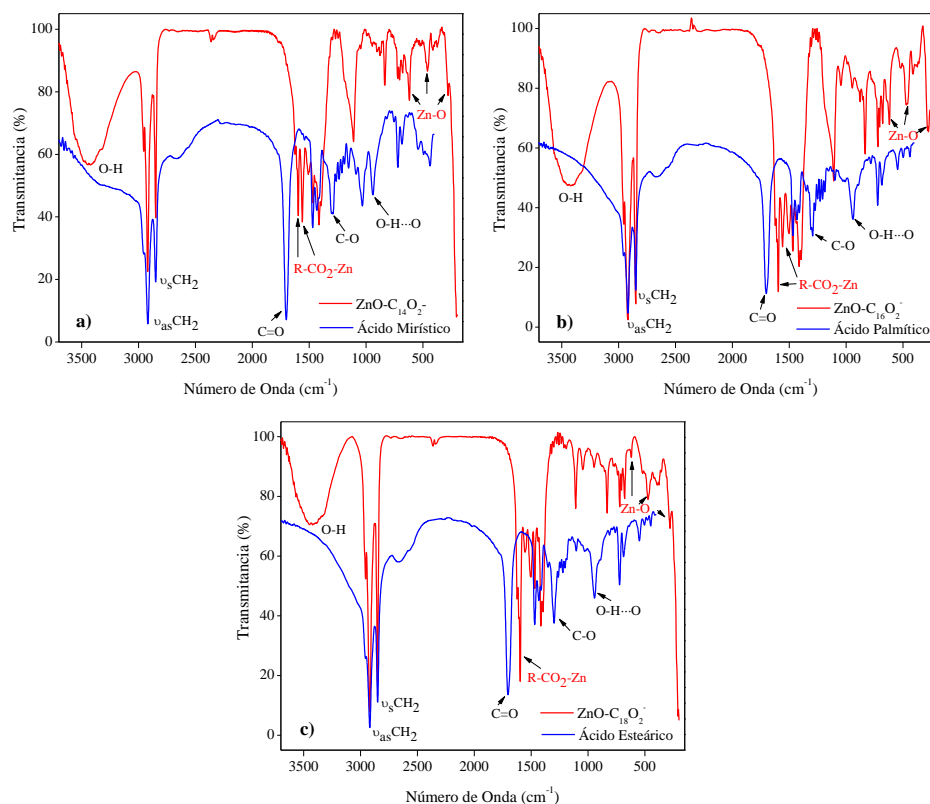


Figura 50. Espectros de FT-IR de los nanocompositos de ZnO obtenidos con (a) ácido mirístico, (b) ácido palmítico y (c) ácido esteárico.

Finalmente, las bandas pertenecientes a las vibraciones del enlace Zn-O aparecen ubicadas en  $619\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ ,  $460\text{-}473\text{ cm}^{-1}$ , y  $276\text{-}284\text{ cm}^{-1}$ . La banda ubicada a  $3424\text{ cm}^{-1}$  pertenecería a la vibración del estiramiento  $\text{-OH}$ , lo que se atribuye a la presencia de moléculas de agua de hidratación.

Para los nanocompositos de ZnO-amina, los espectros de FTIR se ilustran en la figura 51. En 51a y 51b se muestran los espectros de FTIR obtenidos para los nanocompositos de  $\text{ZnO-C}_{12}\text{N}$ : y  $\text{ZnO-C}_{18}\text{N}$ : comparándose con aquellos de sus

correspondientes aminas; y en la figura 51c se comparan los espectros de los cuatro nanocompositos de ZnO-amina. Las asignaciones vibracionales se resumen en la Tabla CII, Apéndice C.

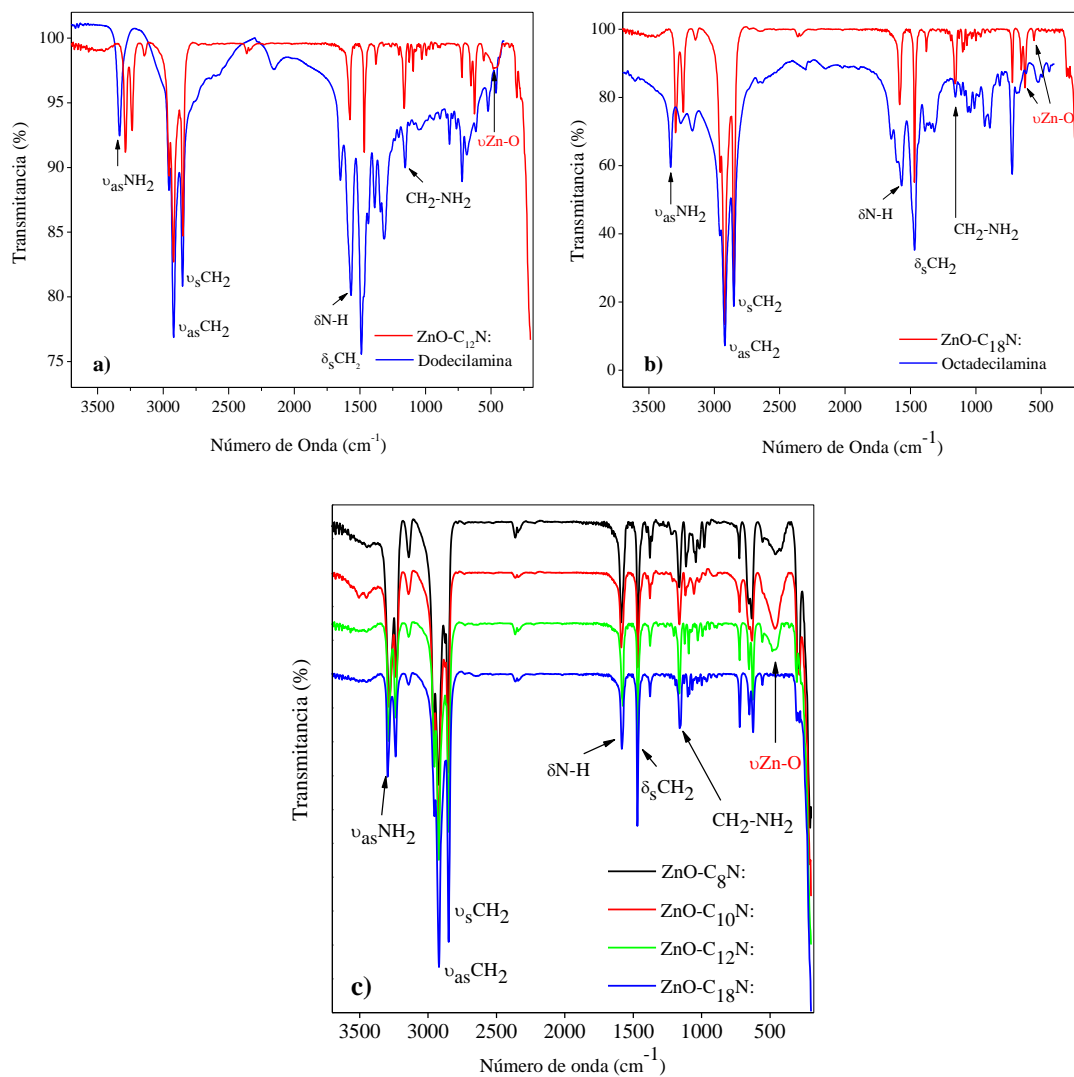


Figura 51. Espectros de FT-IR de los nanocompositos de ZnO obtenidos con (a) dodecilamina, (b) octadecilamina y (c) todas las aminas utilizadas.

En los nanocompositos de ZnO con aminas se observan las bandas características para las vibraciones antisimétricas y simétricas de los grupos  $-\text{CH}_2$  de las cadenas hidrocarbonadas, ubicadas entre  $2919\text{-}2923\text{ cm}^{-1}$  y  $2849\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. No se

aprecian desplazamientos de dichas bandas, respecto a aquellas en las correspondientes aminas puras.

Sin embargo, los espectros de FTIR de los productos muestran cambios significativos respecto a las aminas en las frecuencias de vibración asignables a la cabeza polar del agente director de estructura, el grupo  $\text{-NH}_2$ .

En los nanocompositos la banda de estiramiento del enlace N-H se desplaza a números de onda menores. En la banda de vibración antisimétrica ( $\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$  a  $3332 \text{ cm}^{-1}$ ) este desplazamiento está entre  $36$  y  $49 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que para la banda de vibración simétrica ( $\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$  a  $3167 \text{ cm}^{-1}$ ) este está entre  $23$  y  $25 \text{ cm}^{-1}$ ; en la banda de vibración tipo “bending-scissoring” ( $\delta \text{NH}_2$  a  $1568 \text{ cm}^{-1}$ ) el desplazamiento está entre  $8$  y  $15 \text{ cm}^{-1}$ ; y finalmente, la banda de deformación ( $\delta \text{NH}_2$  rocking/twisting a  $1155 \text{ cm}^{-1}$ ) se desplaza entre  $5$  y  $9 \text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, en los nanocompositos laminares ZnO-amina aparece una nueva banda ubicada a  $3231\text{-}3237 \text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la vibración antisimétrica  $\text{R-NH}_3^+$  en  $\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$ .

Este comportamiento proviene de la interacción entre la fase inorgánica, ZnO, con la fase orgánica a través de cabeza polar del surfactante, el ión  $\text{R-NH}_3^+$ .

Las bandas pertenecientes a las vibraciones del enlace Zn-O para los nanocompositos ZnO-amina están ubicadas a  $554\text{-}556 \text{ cm}^{-1}$  y  $285\text{-}305 \text{ cm}^{-1}$ .

El espectro de FTIR obtenido para el nanocomposito de ZnO-alkilsulfonato, se muestra en la figura 52, comparándolo allí con el espectro de la sal del surfactante que se utiliza como agente director de estructura. Las asignaciones vibracionales se resumen en la Tabla CIII, Apéndice C.

En el espectro de ZnO-alkilsulfonato se observan claramente las vibraciones características de la fase orgánica ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3$ ) entre  $4000$  y  $500 \text{ cm}^{-1}$  y la fase inorgánica ZnO entre  $490$  y  $250 \text{ cm}^{-1}$ . La vibración Zn-O aparece como una banda intensa ancha alrededor de  $421 \text{ cm}^{-1}$ .

Las frecuencias de vibración provenientes de los grupos  $\text{-CH}_2$  de la cola hidrofóbica del surfactante, que están en el rango  $2918\text{-}2920 \text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{-}2851 \text{ cm}^{-1}$  para los estiramientos antisimétricos ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ ) y simétricos ( $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ ) respectivamente, no

presentan desplazamientos significativos entre el surfactante y el nanocomposito de ZnO- $C_{16}SO_3^-$ .

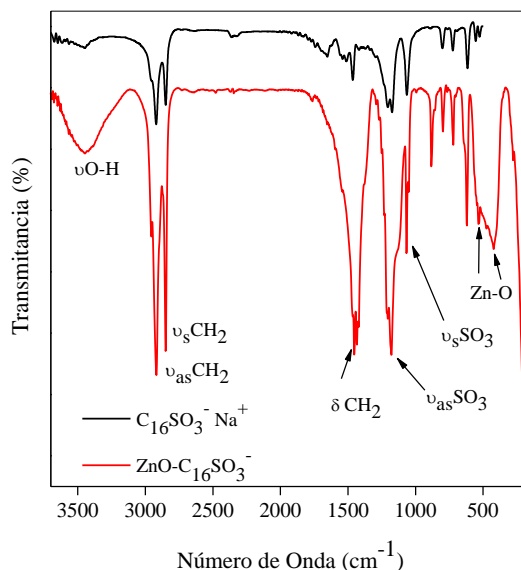


Figura 52. Espectro de FT-IR del compuesto de ZnO obtenido con hexadecilsulfonato de sodio ( $C_{16}SO_3^- Na^+$ ) comparado con el espectro de la sal del surfactante.

La principal diferencia en los espectros se observa para la frecuencia de vibración correspondiente al estiramiento antisimétrico ( $\nu_{as}SO_3$  a  $1174\text{ cm}^{-1}$ ) del grupo  $-SO_3$  (cabeza polar del surfactante). Esta banda a  $1180\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a una frecuencia con número de onda mayor en el nanocomposito  $ZnO-C_{16}SO_3^-$  en  $6\text{ cm}^{-1}$  respecto a aquella en el surfactante puro. Esto nos indica la interacción entre los grupos terminales ( $-SO_3^-$ ) del surfactante con la fase inorgánica de ZnO.

La banda de vibración del grupo  $-OH$  a una frecuencia de  $3448\text{ cm}^{-1}$ , observada en el surfactante y en el nanocomposito, se atribuye a la presencia de moléculas de agua de hidratación en ambos sólidos.

#### V.4.- Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución.

Las imágenes de electrones secundarios, obtenidas para el compuesto de ZnO con ácido esteárico  $((\text{ZnO})_1\text{H}_{0,91}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_{0,91}\cdot 7,1\text{H}_2\text{O})$  y que se muestran en la figura 53, revelan la formación de partículas (Fig. 53a) que se forman por el apilamiento de placas en forma aleatoria, tal como se puede observar en los detalles superficiales de las figuras 53b-53d.

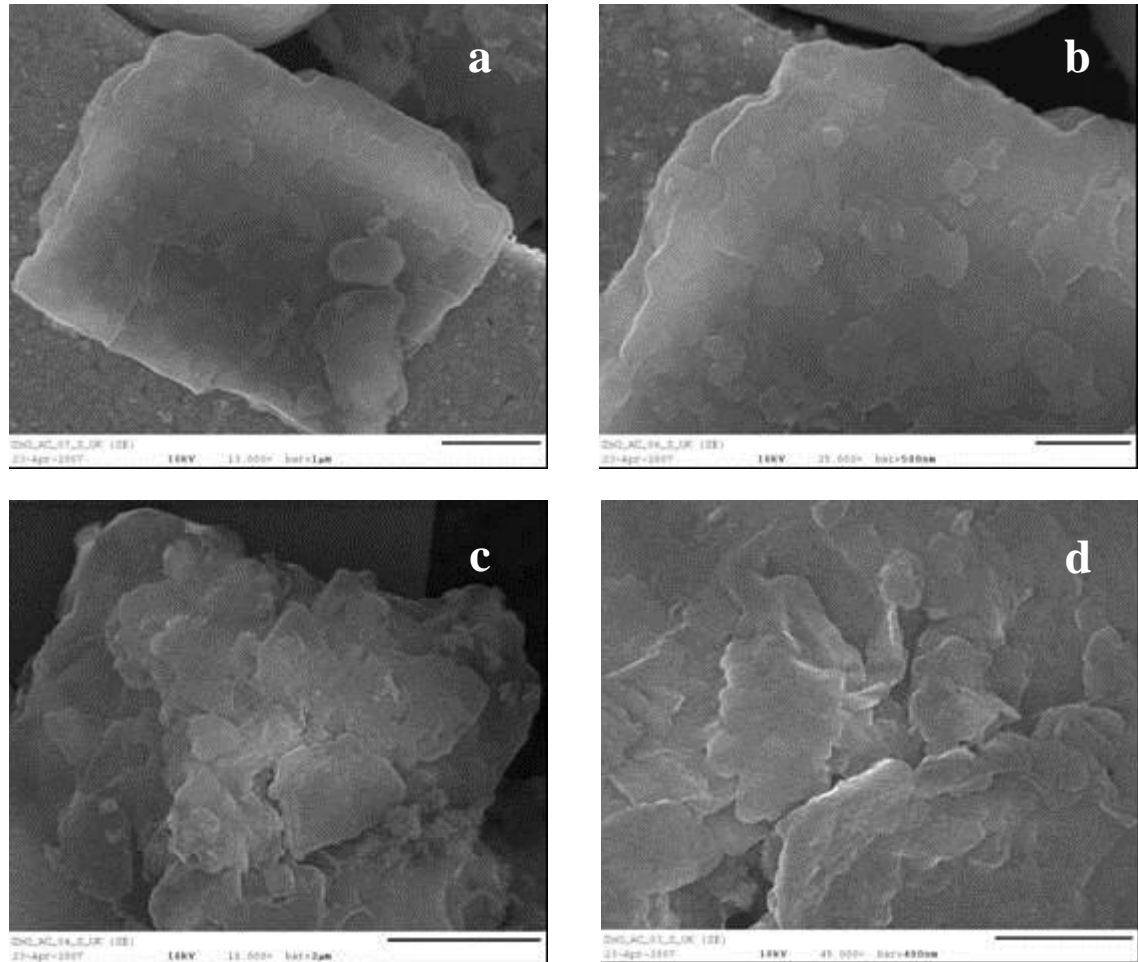


Figura 53. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito laminar  $(\text{ZnO})_1\text{H}_{0,91}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_{0,91}\cdot 7,1\text{H}_2\text{O}$ , vista general de las partículas mostrando la formación de estas por el apilamiento de placas.



La exploración del sólido obtenido para el ZnO con decilamina  $((\text{ZnO})_1(\text{OH})_{1,07}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_{1,07} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O})$  por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución provee información acerca de las características morfológicas del mismo. Se pueden observar dos tipos de morfologías en las partículas. (Figs. 54a y 54c). Se detectan aquellas formadas por una superficie que tiene una forma parecida a una membrana (Fig. 54a), inestables al barrido, donde se observa un crecimiento laminar mas agregados esféricos (Fig. 54b) .

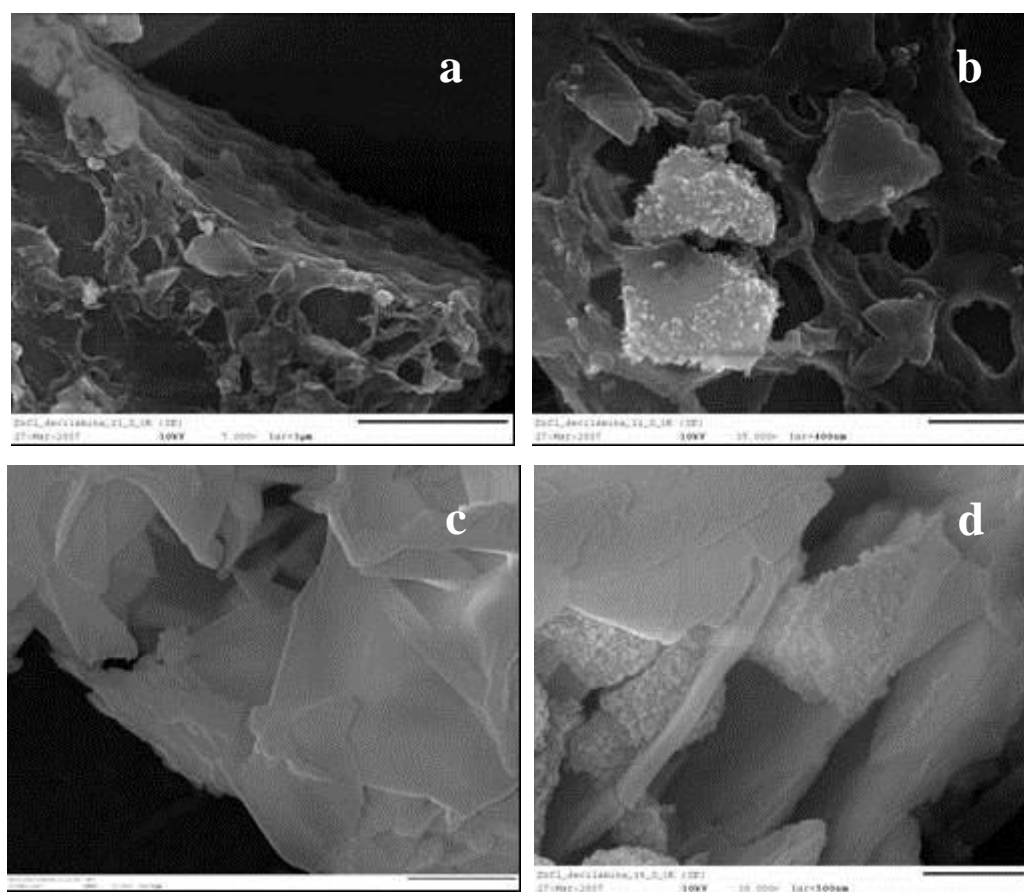


Figura 54. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito  $(\text{ZnO})_1(\text{OH})_{1,07}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_{1,07} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ , (a) y (b) vista general de las partículas, (c) y (d) detalles de la superficie de estas partículas.

También se observan otras partículas, mas estables que la anterior, formadas por la aglomeración de especies que tienen forma de hojuelas, que van creciendo paso a paso (en forma de una escalera, Fig. 54c, o por aglomeración de especies esféricas, Fig. 54d).

Para el nanocomposito de ZnO con alquilsulfonato  $((\text{ZnO})_1\text{H}_{0,21}(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3)_{0,21}\cdot 0,05\text{H}_2\text{O})$ , las imágenes de electrones secundarios revelan la formación de partículas por apilamiento de placas (Figs. 55a-55d). Estas placas son delgadas y tienen forma de hojuelas, tal como se puede observar en el detalle mostrado en la figura 55b.

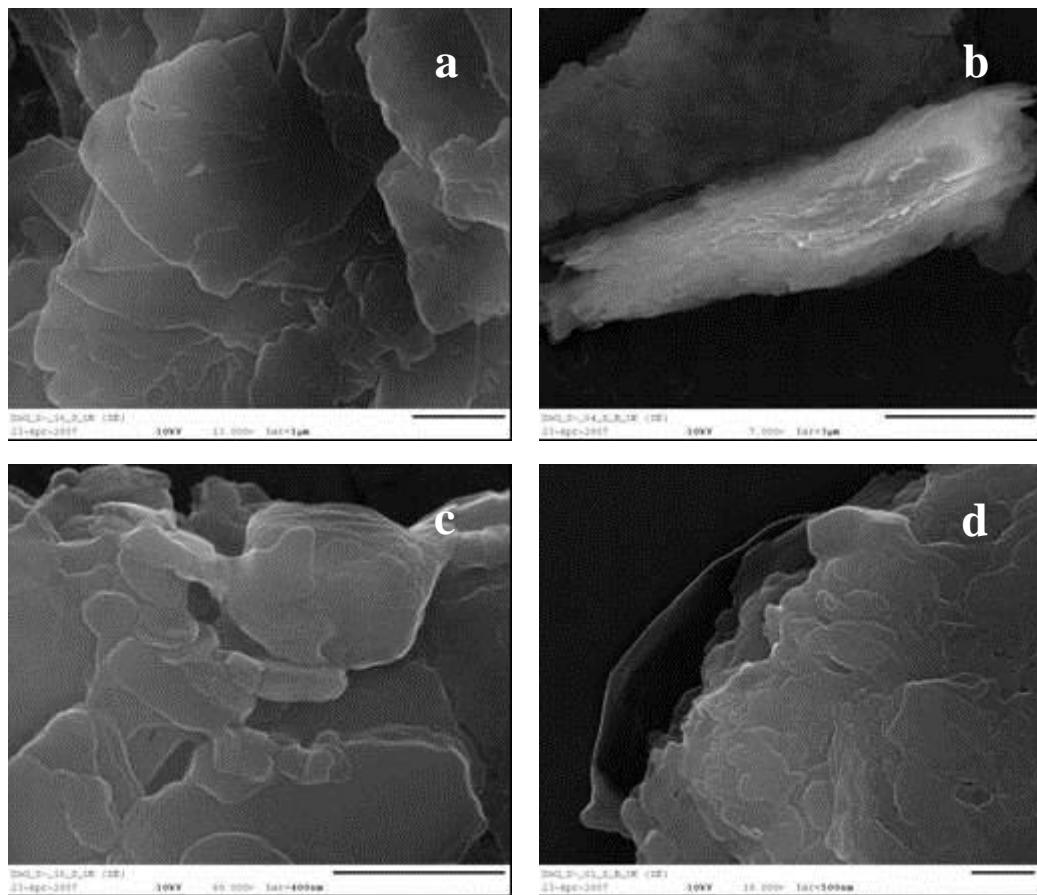


Figura 55. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución para el nanocomposito  $(\text{ZnO})_1\text{H}_{0,21}(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3)_{0,21}\cdot 0,05\text{H}_2\text{O}$ , vista general de las partículas mostrando el apilamiento de placas.

### V.5.- Análisis Térmico.

La estabilidad térmica de todos los nanocompositos laminares de ZnO (con ácido carboxílico, amina o alquilsulfonato), se realizó a través del análisis simultáneo TG/DSC.

Los termogramas TG/DSC y dTG/dT para el nanocomposito laminar de ZnO con ácido mirístico ( $\text{ZnO-C}_{14}\text{O}_2^-$ ), se ilustran, a modo de ejemplo, en la figura 56a. En la Tabla CIV, Apéndice C se resumen los porcentajes de pérdida de peso en cada intervalo de temperatura para cada uno de los nanocompositos ZnO-ácido carboxílico estudiados. Las temperaturas a las que ocurren las diferentes transiciones de fase durante el calentamiento de los productos, se detallan en la Tabla CV, Apéndice C.

En el comportamiento térmico de estos nanocompositos de ZnO-ácido carboxílico se destaca lo siguiente:

Por debajo de 100 °C ocurre la pérdida de solvente entre 58 °C y 74 °C en porcentajes que son diferentes para los tres sólidos analizados, siendo mayor para el sólido  $\text{ZnO-C}_{14}\text{O}_2^-$ . La pérdida del material orgánico en el intervalo de temperatura 100-400 °C esta en el rango 5,8-7,4%, ocurriendo a una sola temperatura para el sólido  $\text{ZnO-C}_{14}\text{O}_2^-$  (215,9 °C) y a dos temperaturas para  $\text{ZnO-C}_{16}\text{O}_2^-$  (178,2 °C y 218,5 °C) y  $\text{ZnO-C}_{18}\text{O}_2^-$  (180,6 °C y 390,9 °C).

En los tres compuestos se observa también la aparición de otro pico después de alcanzar los 400°C específicamente en el rango 436,8-449,1°C alcanzando porcentajes de pérdida de 25% para el  $\text{ZnO-C}_{14}\text{O}_2^-$ , 39,8% para  $\text{ZnO-C}_{16}\text{O}_2^-$  y 49,5 % para  $\text{ZnO-C}_{18}\text{O}_2^-$ . Este pico muy probablemente esta asociado a la descomposición de iones carboxilatos formados tras la descomposición de la fase orgánica. Un comportamiento parecido fue encontrado en el estudio térmico de compuestos de intercalación de hidróxido dobles laminares con complejos de oxalatoxonioabato<sup>116</sup>.

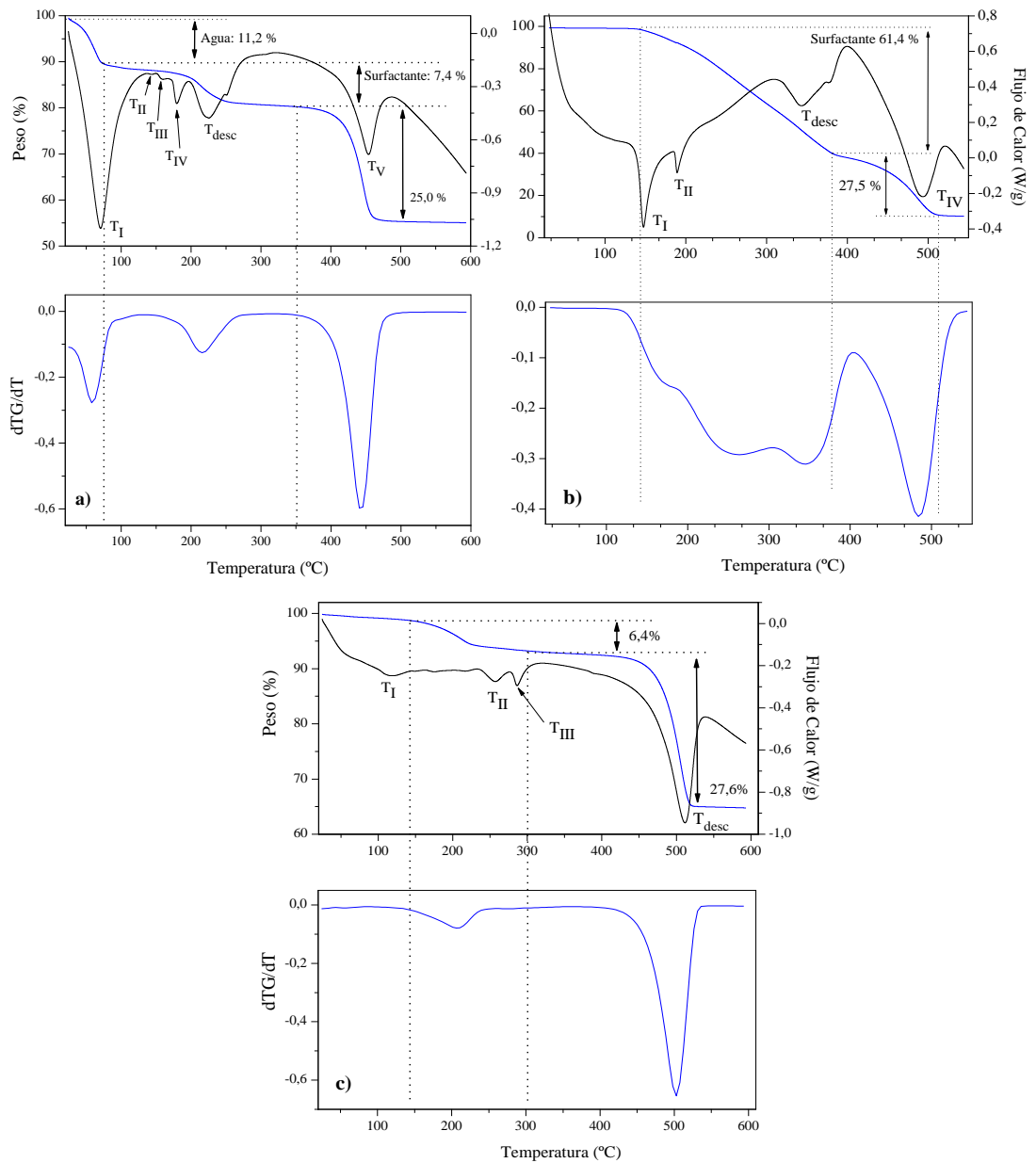


Figura 56. Curvas de pérdidas de peso y variación de flujo de calor (arriba) y derivada dTG/dT (abajo) para el nanocomposito (a) ZnO-C<sub>14</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> ((ZnO)<sub>1</sub>H<sub>0,17</sub>(C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>)<sub>0,17</sub>·0,01H<sub>2</sub>O), (b) ZnO-C<sub>8</sub>N: ((ZnO)<sub>1</sub>(OH)<sub>1,01</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>1,01</sub>·0,02H<sub>2</sub>O) y (c) ZnO-C<sub>16</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ((ZnO)<sub>1</sub>H<sub>0,21</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>0,21</sub>·0,05H<sub>2</sub>O).

En el análisis de DSC de los nanocompositos ZnO-ácido carboxílico, se observaron claramente eventos endotérmicos (Fig. 56a) correspondientes a:  $T_I$ , la temperatura de desorción de solvente o agua absorbida en estos compuestos, con valores entre 70 °C y 76 °C;  $T_{II}$ ,  $T_{III}$ ,  $T_{IV}$ , temperaturas de transición, a los que ocurre el rearrreglo de las cadenas alquílicas antes de la descomposición del surfactante;  $T_{desc.}$  la temperatura de descomposición del nanocomposito, con valor muy cercano a la temperatura de descomposición del ácido carboxílico puro correspondiente; y  $T_V$ , la temperatura de descomposición de iones carboxilatos a CO<sub>2</sub> y agua.

Los termogramas TG/DSC y dTG/dT para el nanocomposito de ZnO con octilamina (ZnO-C<sub>8</sub>N:) se ilustran, a modo de ejemplo, en la figura 56b. La Tabla CVI y CVII, Apéndice C resumen los porcentajes de pérdidas de peso en cada intervalo de temperatura así como, las temperaturas asociadas a las diferentes transiciones de fase que ocurren durante el calentamiento de estos nanocompositos.

Los análisis termogravimétricos de los nanocompositos laminares de ZnO estudiados, obtenidos en cuatro aminas con diferente tamaño de cadena hidrocarbonada, mostraron las siguientes particularidades.

Se observa una pérdida del material orgánico en el intervalo de temperatura 100-400 °C que alcanza los 63% en promedio para los cuatro compuestos. Este valor es cercano al obtenido por análisis elemental.

La descomposición de esta fase orgánica ocurre a diferentes temperaturas, dependiendo del compuesto. En el sólido con octilamina (ZnO-C<sub>8</sub>N:) este proceso ocurre a tres temperaturas 164,3 °C; 245,1 °C y 346,8 °C. Para el compuesto con decilamina (ZnO-C<sub>10</sub>N:) se observan dos temperaturas 328,4 °C y 378,9 °C. Mientras que en aquel con dodecilamina (ZnO-C<sub>12</sub>N:) el proceso ocurre a una sola temperatura a 298,9 °C y en el nanocomposito con octadecilamina (ZnO-C<sub>18</sub>N:) ello ocurre a dos temperaturas 300,2 °C y 373,8 °C. Durante el calentamiento de los sólidos, al alcanzar los 400 °C, aparece un pico adicional a 478,1 °C para el ZnO-C<sub>8</sub>N:, a 515,2 °C para el ZnO-C<sub>10</sub>N:, a 449,4 °C para el ZnO-C<sub>12</sub>N: y a 445,9 °C para el ZnO-C<sub>18</sub>N:. El

porcentaje de pérdida es en promedio de 25%. Este pico parece estar asociado a la descomposición de una especie formada tras la pérdida de esta fase orgánica, posiblemente una especie como el nitruro de zinc, altamente volátil. Este es un hecho al observado en los nanocompositos laminares de haluro metálico-surfactante.

En el análisis DSC de los nanocompositos laminares ZnO-amina se observan claramente una serie de eventos endotérmicos que están asociados a:  $T_I$  y  $T_{II}$ , dos temperaturas de transición, donde ocurre el rearrreglo de las cadenas alquílicas de la amina, antes de su descomposición térmica;  $T_{desc}$ , la temperatura de descomposición de estos nanocompositos, a temperaturas superiores a los 340 °C en todos los sólidos; y  $T_{IV}$ , la temperatura de descomposición de la especie formada después de la descomposición de la fase orgánica.

Los termogramas TG/DSC y  $dTG/dT$  para el nanocomposito de ZnO-alquilsulfonato ( $ZnO-C_{16}SO_3^-$ ), se muestran en la figura 56c. Los porcentajes de pérdida de peso en cada intervalo de temperatura y las temperaturas en las que ocurren las diferentes transiciones de fase durante el calentamiento de este sólido, se consignan en las Tablas CVII y CIII, Apéndice C.

El comportamiento térmico de este nanocomposito laminar  $ZnO-C_{16}SO_3^-$  durante el calentamiento muestra una pérdida de 6,4% correspondiente a la degradación del grupo  $-SO_3^{117}$ , a 206,5 °C. Al aumentar la temperatura y sobre los 400 °C, se pierde peso en un 27,6 % en un proceso centrado a 502,9 °C, que correspondería a la degradación de las cadenas del surfactante.

La pérdida total en este nanocomposito, de acuerdo al TG en el rango total de temperatura, alcanza un valor muy cercano al obtenido por análisis elemental, 34%. En el análisis DSC de este nanocomposito laminar  $ZnO-C_{16}SO_3^-$  se observan eventos endotérmicos, correspondiente a:  $T_I$  y  $T_{II}$ , dos temperaturas de transición, donde ocurre el rearrreglo de las cadenas alquílicas del surfactante, antes de su descomposición térmica;  $T_{III}$ , la temperatura de descomposición del grupo  $-SO_3$  alrededor de los 286 °C, y  $T_{desc}$ , la temperatura de descomposición del nanocomposito.

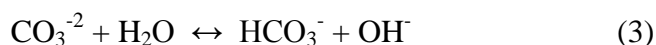
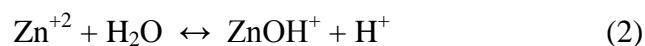
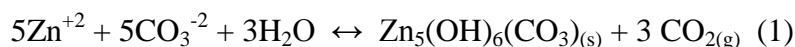
## V.6.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

La preparación de nanoestructuras laminares de ZnO, a partir de especies de  $Zn^{+2}$  en presencia de surfactante y bajo condiciones adecuadas de pH en el medio de reacción, implica la formación de una superficie orgánica organizada, generada por el autoensamblaje del surfactante, seguida por una co-organización de las especies inorgánicas sobre el sustrato orgánico a través de interacciones electrostáticas, enlaces iónicos covalentes o puentes de hidrógeno.

En presencia del surfactante aniónico (ácido carboxílico o alquilsulfonato) el posible mecanismo que conduce a la formación de estas nanoestructuras laminares de ZnO-surfactante puede describirse como sigue:

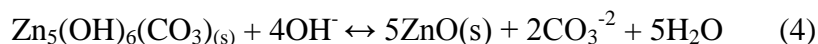
La primera etapa consiste en la preparación de especies de Zn (II) adecuadas para favorecer las interacciones con el director estructural.

Al añadir la mezcla de  $Na_2CO_3/NaOH$  a la solución de  $ZnSO_4$ , se forma un intermediario carbonato hidróxido de zinc. Las reacciones que ocurren en solución son (1-3)<sup>118</sup>:



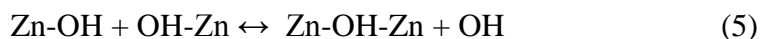
donde (1) es la reacción principal.

Este intermediario reacciona con los iones  $OH^-$  que se encuentran en exceso en el medio mediante la reacción dada en (4) que ocurre entre 55-70 °C. La concentración de  $OH^-$  debe ser lo suficientemente alta para favorecer la formación de ZnO.



En ese medio de reacción pueden coexistir varias especies de  $Zn^{+2}$ ; entre ellas  $Zn(OH)_3^{-2}$ ,  $Zn(OH)_4^{-2}$  y  $Zn(OH)_6^{-2}$  formadas bajo condiciones de pH entre 10-14<sup>101</sup>. Estas especies complejas pueden originar reacciones de polimerización o condensación a través de los grupos hidroxilos enlazados al metal. La formación de estas especies poliméricas se manifiesta en la formación de un gel. El primer paso hacia una polimerización es la construcción de un enlace puente tipo “ol” donde el grupo hidroxilo se encuentra enlazado entre dos iones metálicos. Escribiendo el complejo de hidróxido

de zinc simplemente como Zn-OH, la reacción de olación es expresada esquemáticamente como indica (5)<sup>119</sup>.

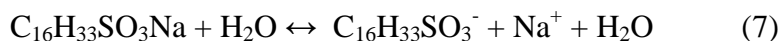


Las ecuaciones anteriores implican la formación de un gel en el que pueden estar presentes especies de zinc tipo ZnO en competencia con grupos  $\text{Zn}_n(\text{OH})_{n-1}$ .

Por otro lado, cuando el ácido carboxílico entra en contacto con ese medio de reacción, se forma el ión carboxilato de acuerdo a la reacción (6). Esta reacción es favorecida bajo condiciones de pH altas (~ 14).



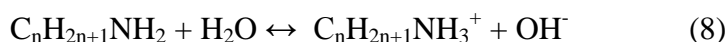
En soluciones acuosas del surfactante hexadecilsulfonato de sodio, éste se encuentra totalmente disociado de acuerdo a la reacción (7).



En el medio de reacción estos surfactantes aniónicos (carboxilato o sulfonato) compiten con los grupos  $\text{OH}^-$  en los complejos  $\text{ZnO}/\text{Zn}_n(\text{OH})_{n-1}$  por sitios de coordinación. Bajo condiciones adecuadas, los iones  $\text{COO}^-$  o  $\text{SO}_3^-$  se coordinan directamente a los átomos de zinc, comenzando a ser parte de la estructura. Si el pH no es muy alto los iones  $\text{H}^+$  pueden también estar presentes en los productos finales, tal como fuera observado en nanoestructuras de ZnO formadas en presencia alquilfosfatos ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OPO}_3\text{Na}_{2-x}\text{H}_x$ )<sup>92</sup>.

En el trabajo informado por Z. Wang y colb.<sup>73</sup> se propone que iones tipo carboxilato reaccionan con los clusters de ZnO(OH) a través de Zn-OH externos generando un alquilcarboxilato de zinc sobre la superficie del óxido. Dado que las especies Zn(OH) pertenecen a la red del ZnO, al reaccionar con el ión del surfactante la especie  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-\text{Zn}^{+2}$  queda covalentemente enlazada a la red del cristal del óxido.

La formación de las nanoestructuras laminares de ZnO en surfactante neutro (aminas) implica un mecanismo diferente. Bajo las condiciones de síntesis utilizadas, la amina en solución, por ser una base fuerte, tiende a aceptar un protón del agua generando iones alquilamonio según la reacción (8).





La afinidad de los iones  $Zn^{+2}$  y ligandos tipo amina o imina es conocida<sup>98</sup>. Sin embargo, en este caso las interacciones que se generan se deben al grupo  $NH_3^+$  (cabeza polar del surfactante) con una carga parcial positiva y los grupos  $ZnO/Zn_n(OH)_{n-1}$  de la matriz inorgánica donde el átomo de zinc presenta una carga parcial negativa, la estructura generada esta estabilizada por estas interacciones dipolares.

La caracterización estructural de los productos obtenidos después de la reacción del gel que contiene especies de  $Zn^{+2}$  en medio básico con el surfactante, indica que este es un método de síntesis bastante sencillo y eficiente para obtener nanocompositos laminares de ZnO en surfactantes aniónicos y neutros. Las condiciones de reacción son suaves, una temperatura de 60 °C y 75 °C, y tiempo de reacción entre 20 y 30 horas. Además, es posible utilizar sales de zinc tipo  $ZnSO_4$  y  $ZnCl_2$  de bajo costo y ácidos carboxílicos, aminas, alquilsulfonato de sodio sin purificación previa.

Los patrones de DRX de polvos (Fig. 48) demuestran claramente la obtención de una mesoestructura laminar ordenada en los productos de ZnO-surfactante. La serie de reflexiones espaciadas que aparecen en la región de ángulo bajo ( $1,7^\circ < 2\theta < 11^\circ$ ), son características de esta estructura laminar ordenada en la dirección de los planos (00l). La primera reflexión, 001, corresponde a la distancia interlaminar de estos nanocompositos (Tabla XI). Esta distancia interlaminar aumenta linealmente con el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada del surfactante (Fig. 49) indicando su inserción en los espacios interlaminares.

Las características morfológicas de estos nanocompositos de ZnO-surfactante, con partículas que tienen formas de hojuelas, corrobora la naturaleza laminar de los productos obtenidos y está en correspondencia con lo observado en los patrones de DRX de polvos.

La fórmula estequiométrica calculada para cada uno de estos nanocompositos laminares de ZnO varía dependiendo del tipo de surfactante utilizado con ácidos carboxílicos es  $(ZnO)_1H_y(C_nH_{2n-1}O_2)_z \cdot nH_2O$ , con aminas es  $(ZnO)_1(OH)_y(C_nH_{2n+1}NH_3)_z \cdot nH_2O$  y con alquilsulfonato es  $(ZnO)_1H_y(C_nH_{2n+1}SO_3)_z \cdot nH_2O$  (TABLA XII).

En todos los casos se obtienen compuestos neutros, con una relación ZnO:alquilcarboxilato ( $\text{ZnO:C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2$ ) entre 1:0,17 y 1:0,91; ZnO:alquilamonio ( $\text{ZnO:C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3$ ) entre 1:1,01 y 1:1,25; ZnO:alquilsulfonato ( $\text{ZnO:C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3$ ) de 1:0,2.

Los espectros de FT-IR de estos nanocompositos laminares de ZnO-surfactante, evidencian la incorporación del componente orgánico en los sólidos, esto se refleja en las vibraciones características de los grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$  de las cadenas hidrocarbonadas del surfactante que mantienen su identidad en los compositos.

La interacción entre la matriz orgánica e inorgánica, se manifiesta a través de la aparición de dos bandas correspondientes a la vibración del grupo carboxilato en interacción con iones  $\text{Zn}^{+2}$  en los nanocompositos ZnO-alquilcarboxilato. Para los nanocompositos ZnO-alquilamina esta interacción es observada en los desplazamientos a números de onda mayores de las vibraciones características del grupo  $-\text{NH}_2$  y la aparición de una banda correspondiente al grupo  $-\text{NH}_3^+$ . En el nanocomposito ZnO-alquilsulfonato el desplazamiento a frecuencias mayores de la vibración del grupo  $\text{SO}_3^-$  da cuenta de la interacción entre ese grupo y la matriz inorgánica.

En los nanocompositos ZnO-surfactante, los análisis termogravimétricos (TG) mostraron pérdidas de peso en el rango de 25-400 °C que corresponden a agua y solvente superficial y al material orgánico intercalado; las relaciones de fase orgánica e inorgánica coinciden con los resultados de análisis elemental y con las fórmulas estequiométricas calculadas para cada nanocomposito. Adicionalmente, los termogramas de los nanocompositos ZnO-alquilcarboxilato muestran que la descomposición de los iones carboxilatos ocurre alrededor de los 440 °C. En los nanocompositos ZnO-amina se forman, después de la descomposición del material orgánico, especies tipo nitruro de zinc, que se descomponen a temperaturas superiores a los 440 °C.

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los sólidos estudiados, muestran eventos endotérmicos correspondientes a agua o solvente y a la descomposición del material orgánico, con temperaturas de transición muy cercanas a las observadas en los TG. Las temperaturas de descomposición de estos nanocompositos

están en el rango 220-394 °C. También se observan procesos sin pérdida de masa atribuibles a transiciones de fase producidas por rearrreglos de las cadenas hidrocarbonadas.

La información adquirida a través de la caracterización estructural de estos nanocompositos laminares de ZnO en diferentes surfactantes, se puede sistematizar con ayuda de un modelo geométrico para proponer estructuras adecuadas para los compuestos obtenidos.

#### **V.6.1.- MODELO GEOMÉTRICO.**

Considerando las distancias interlaminares y las fórmulas estequiométricas de los productos, determinados ambos experimentalmente, así como, los modelos moleculares de los surfactantes alquilcarboxilato, alquilamonio y alquilsulfonato, que consideran los radios de van der Waals, es posible discernir probables estructuras para los nanocompositos especialmente de la fase interlaminar.

Los modelos moleculares de los surfactantes utilizados, que incluyen el diámetro del grupo cabeza, la longitud de la cadena hidrocarbonada extendida en una conformación “*all-trans*”, así como la longitud total para estas moléculas, se consignan en la Tabla CX, Apéndice C. La figura 57 muestra, a modo de ejemplo, la conformación del ión carboxilato del ácido mirístico, el ión alquilamonio de la octilamina y el ión hexadecilsulfonato.

Las distancias interlaminares observadas experimentalmente corresponden al largo de dos moléculas de surfactante con las cadenas hidrocarbonadas parcialmente entrecruzadas. De allí se puede suponer que éstas se encuentran formando una bicapa laminar con las cabezas polares del surfactante a cada extremo interaccionando con la lámina.

La razón teórica máxima de intercalación para estos nanocompositos laminares de ZnO, cuyos valores están consignados en la Tabla CXI, Apéndice C, es mayor a la razón de intercalación obtenida experimentalmente. El modelo indica que no hay surfactante en exceso, y se supone que el surfactante que se incorpora está intercalado entre la matriz inorgánica.

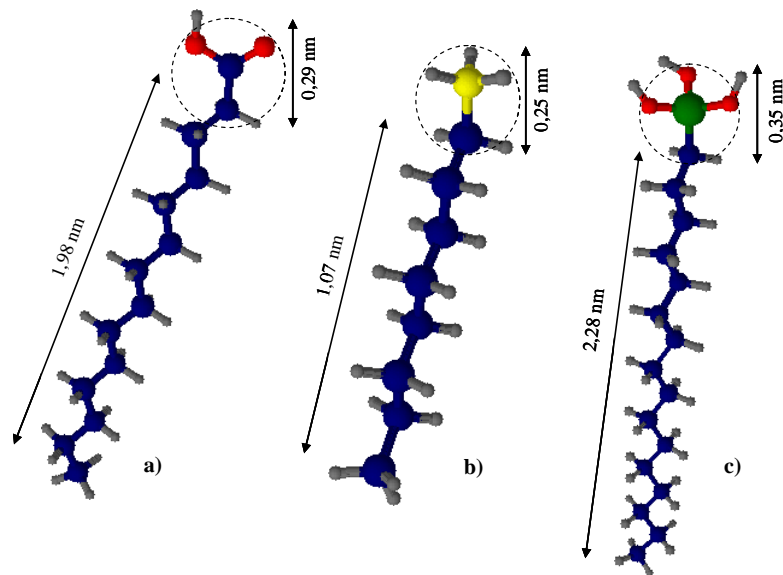


Figura 57. Conformación de los iones de (a) ácido mirístico ( $C_{13}COO^-$ ), (b) octilamina ( $C_8NH_3^+$ ) y (c) hexadecilsulfonato ( $C_{16}SO_3^-$ ).

Tomando como ejemplo, el nanocomposito laminar de ZnO con ácido mirístico ( $(ZnO)_1H_{0,17}(C_{14}H_{27}O_2)_{0,17} \cdot 0,01H_2O$ ), se tiene que la razón de intercalación máxima calculada para una monocapa de surfactante es 2,7 moléculas de surfactante por ión metálico, siendo la razón experimental de 0,17:1. La distancia interlaminar dada por el patrón de DRX de polvos igual a 3,94 nm, corresponde a dos moléculas de surfactante parcialmente entrecruzadas que se encuentran en posición vertical con respecto a la lámina de ZnO (Fig. 58).

En la figura 58 se muestra un arreglo de moléculas de surfactante en forma de una bicapa intercalada entre láminas de óxido de zinc. La matriz inorgánica está constituida de tetraedros de grupos  $Zn(OH)_n/ZnO$  que dejan una carga residual en los átomos de zinc que le permite formar un enlace con el grupo carboxilato,  $COO^-$ , cabeza del surfactante.

La estructura del nanocomposito laminar de ZnO con hexadecilsulfonato también se explica con este modelo, la formación del enlace  $Zn-O_3S-R$  favorece su estabilización.

En el nanocomposito ZnO-octadecilamonio la distancia interlaminar es mas pequeña respecto al ZnO-octadecilcarboxilato, esto da cuenta de un mayor entrecruzamiento de las cadenas hidrocarbonadas del surfactante en los nanocompositos ZnO-alquilamonio, donde la interacción grupo cabeza  $\text{NH}_3^+$  matriz es del tipo iónica.

Así, la nanoestructura de estos compuestos híbridos laminares de ZnO-surfactante queda estabilizada por las interacciones coulombianas de largo alcance entre  $\text{Zn-H}_3\text{N-R}$  (nanocompositos ZnO-alquilamonio), por el enlace  $\text{Zn-OOC-R}$  (nanocompositos ZnO-alquilcarboxilato) y  $\text{Zn-O}_3\text{S-R}$  (nanocomposito ZnO-alquilsulfonato), y por las fuerzas intermoleculares, provocadas por el entrecruzamiento, entre las cadenas hidrocarbonadas del surfactante.

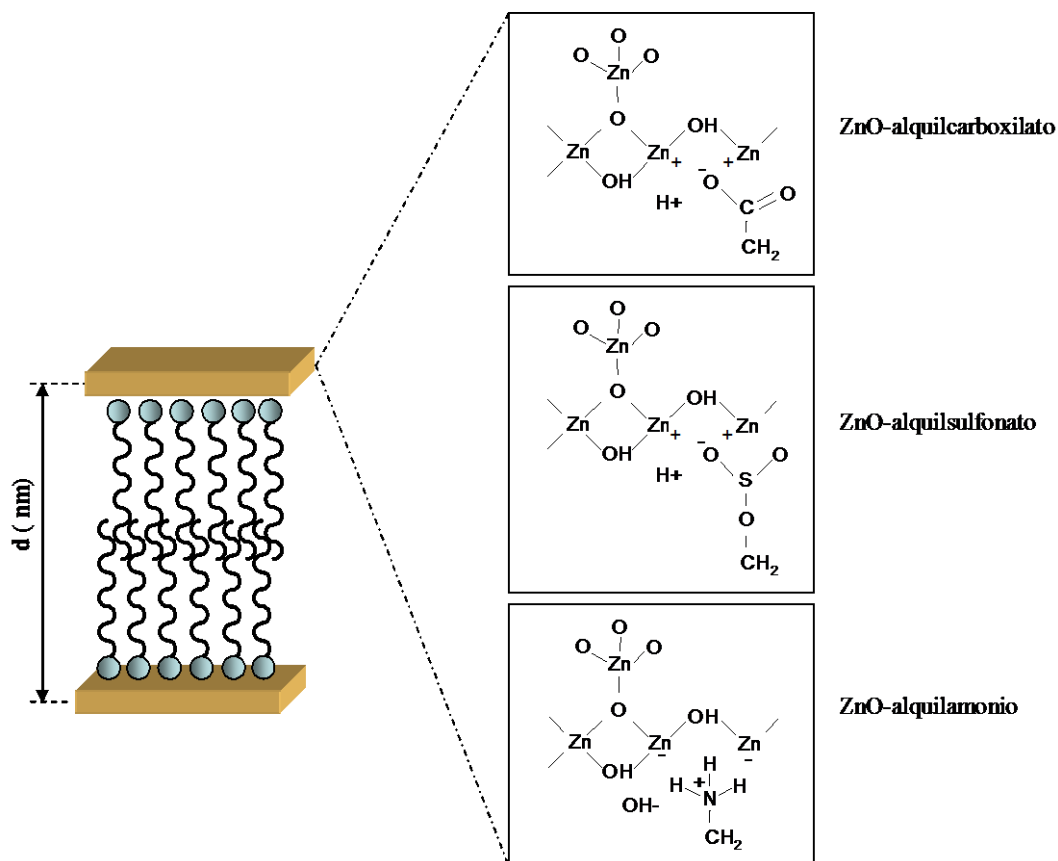


Figura 58. Modelo del arreglo de una bicapa laminar de moléculas de surfactante intercaladas entre las láminas de óxido de zinc.

## CAPÍTULO VI

### PROPIEDADES ÓPTICAS Y FOTOCATALÍTICAS DE LOS NANOCOMPOSITOS LAMINARES DE ZnS, CdS, ZnS-CdS y ZnO

Una vez presentado todo el análisis estructural de los nanocompositos orgánico-inorgánicos semiconductores laminares en este capítulo se informa el estudio de las propiedades ópticas (a través de los espectros de absorción y de emisión-excitación fluorescente) y las propiedades fotocatalíticas (con la evaluación de la fotodegradación del azul de metileno) de los productos obtenidos.

#### VI.1.- PROPIEDADES DE ABSORCIÓN, Brecha de energía ( $E_g$ ).

La brecha de energía de todos los nanocompositos laminares semiconductor-surfactante fue estimada haciendo uso de los espectros de reflectancia difusa de las muestras sólidas.

El espectro de reflectancia difusa fue convertido en espectro de absorción usando la función de Kubelka-Munk  $F(R_\infty)$ <sup>120</sup>(1). Esta función  $F(R_\infty)$  relaciona el coeficiente de absorción  $K$  y el coeficiente de difusión  $S$ , la relación  $K/S$  implica que  $R_\infty$  puede ser solamente  $<1$  si  $K$  es diferente de cero<sup>121</sup>:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(R_\infty - 1)^2}{2R_\infty} \quad (1)$$

La brecha de energía ( $E_g$ ) se obtiene usando la ecuación<sup>122</sup> (2):

$$\alpha(\nu) = A(\hbar\nu - E_g)^{m/2} \quad (2)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción, siendo  $m$  igual a 1 para una transición permitida directa. Así,  $\alpha$  es proporcional a  $F(R_\infty)$  y el intercepto de energía de una gráfica ( $F(R_\infty) \times (\hbar\nu)^2$  versus  $\hbar\nu$ ) da los valores de  $E_g$  para una transición permitida directa cuando la región lineal es extrapolada a cero en la ordenada<sup>123</sup>.

Los espectros de absorción ( $K/S$ ) y sus respectivos gráficos  $(F(R_\infty) \times hv)^2$  versus  $hv$  del ZnS “bulk” y de un nanocomposito laminar de ZnS se muestran, a modo de ejemplo, en la figura 59.

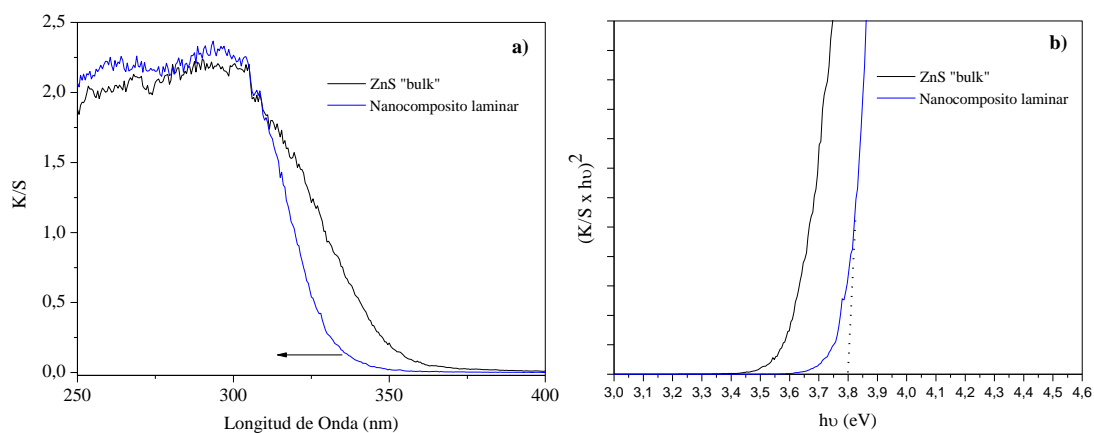


Figura 59. (a) Espectros de reflectancia difusa (después de la transformación Kubelka-Munk) y (b) gráficos que permiten calcular los valores de  $E_g$  (eV) para el compuesto ZnS “bulk” y el nanocomposito laminar de ZnS ( $Zn_{1.0}S_{0.64}X_{1.46}OH_{0.20}(C_{19}H_{42}N)_{0.94} \cdot 3.5H_2O$ ).

En el espectro de absorción del nanocomposito laminar se observa claramente un corrimiento hacia el azul (a menores longitudes de onda) con respecto al sólido en volumen, lo que significa una mayor brecha de energía para este nanocomposito. El mismo comportamiento se observa para todos los nanocompositos laminares de ZnS, CdS y ZnO obtenidos. En el Apéndice D se muestran las tablas (Tablas DI-DIV), que resumen los valores de brecha de energía obtenidos para todos los nanocompositos laminares semiconductor-surfactante estudiados.

Para el caso de los nanocompositos laminares de mezclas de ZnS-CdS, los espectros de absorción muestran un comportamiento intermedio (longitudes de onda intermedias de absorción) entre los compuestos laminares de CdS y ZnS con un contenido similar de azufre, tal como se puede observar en la figura 60.

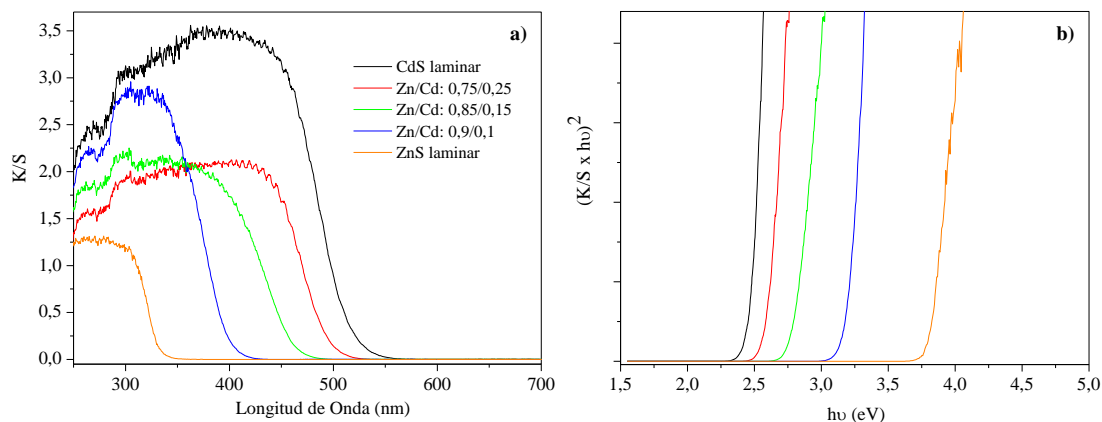


Figura 60. (a) Espectros de reflectancia difusa (después de la transformación Kubelka-Munk) y (b) gráficos que permiten calcular los valores de  $E_g$  (eV) para los nanocompositos mezclas  $Zn_{0,75}Cd_{0,25}S_{0,9}X_{1,6}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,4H_2O$ ,  $Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$  y  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S_{0,9}X_{0,9}OH_{0,4}(C_{19}H_{42}N)_{1,1}$ .

Para los nanocompositos laminares de ZnS-surfactante se observan desplazamientos en la brecha de energía entre 0,04 y 0,12 eV. En los nanocompositos laminares CdS este desplazamiento se encuentra entre 0,05 y 0,22 eV. En los nanocompositos laminares ZnO-surfactante ocurren desplazamiento entre 0,02 y 0,11 eV. Este comportamiento refleja el efecto de confinamiento esperado en estos sólidos semiconductores laminares.

La variación de la brecha de energía con el contenido de azufre en los nanocompositos laminares semiconductores se muestra en la figura 61. Se observa una relación de tipo polinomial de segundo orden. Los puntos que no ajustan a tal relación, se atribuyen a errores experimentales y de cálculo.



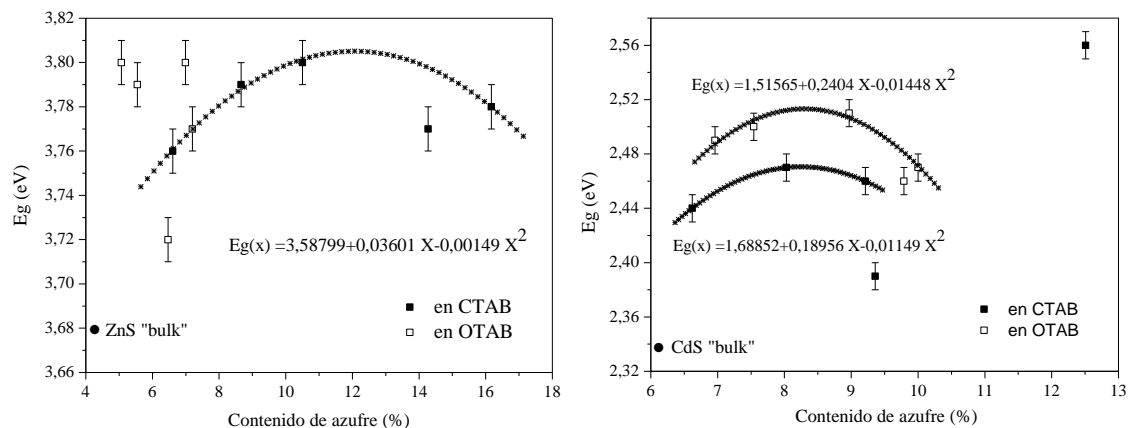


Figura 61. Variación de la brecha de energía ( $E_g$ ) con el contenido de azufre en los nanocompositos laminares de (a) ZnS-surfactante y (b) CdS-surfactante.

En las mezclas ZnS-CdS-surfactante en las diferentes proporciones Zn/Cd, la brecha de energía presenta un valor intermedio entre los valores de los compuestos laminares de ZnS y CdS con un contenido de azufre similar. Se observa un comportamiento polinomial de segundo orden, que se ilustra en la figura 62.

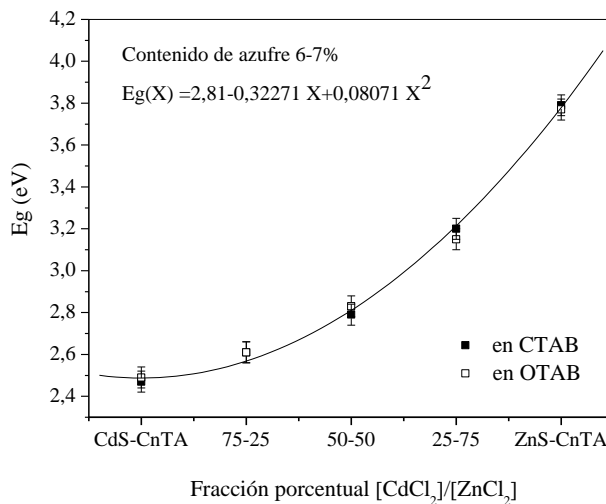


Figura 62. Variación de la brecha de energía ( $E_g$ ) con respecto al porcentaje de mezcla  $CdCl_2/ZnCl_2$  en los nanocompositos laminares mezcla ZnS- CdS-surfactante.

En la figura 63 se ilustra la variación de la brecha de energía ( $E_g$ ) con respecto al tipo de surfactante utilizado para los nanocompositos laminares ZnO-surfactante. Se observa que el desplazamiento aumenta con el largo de la cadena hidrocarbonada del surfactante. Obteniéndose los mayores desplazamientos con surfactantes  $C_{16}$  (ácido palmítico y alquilsulfonato) y  $C_{18}$  (ácido esteárico).

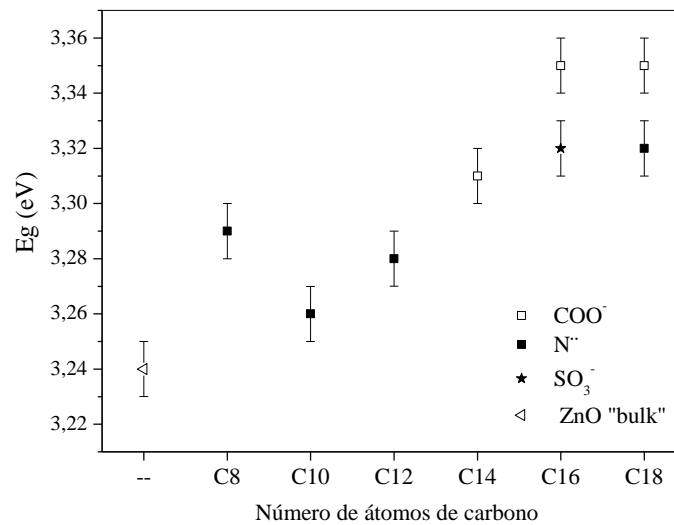


Figura 63. Variación de la brecha de energía ( $E_g$ ) en los nanocompositos laminares de ZnO obtenidos en diferentes ácidos carboxílicos ( $COO^-$ ), en diferentes aminas ( $N^+$ ), y en alquilsulfonato ( $SO_3^-$ ); respecto al ZnO "bulk".

## VI.2.- PROPIEDADES LUMINISCENTES.

Los principales procesos fotofísicos que ocurren en un compuesto semiconductor cuando es excitado por la luz, se ilustran esquemáticamente en la figura 64<sup>124</sup>. Al irradiar un compuesto semiconductor con una energía ( $h\nu$ ) mayor o igual a su energía de absorción ( $E_g$ ) (I), los electrones de la banda de valencia (BV) son promovidos a la banda de conducción (BC), con la generación simultánea de los huecos en la banda de valencia (BV). Estos electrones foto-excitados en la BC, pueden regresar fácilmente a la BV y recombinarse con los huecos a través de diferentes vías. La recombinación de las cargas fotoinducidas libera energía que se transforma en calor o en energía lumínica. Esta última se disipa como radiación generando la emisión luminiscente del material semiconductor. El electrón fotoinducido puede recombinarse con el hueco en la BV generando una energía fotónica igual a la brecha de energía ( $E=E_g$ ) de acuerdo al proceso de recombinación excitónica (II). Alternativamente, los electrones fotoinducidos pueden decaer en otros estados, llamados estados superficiales (enlaces distorsionados, sitios de defectos o trampas), ocurriendo la recombinación a una energía fotónica menor a la brecha de energía ( $E < E_g$ ), este proceso es llamado recombinación debido a los defectos o trampas superficiales (III).

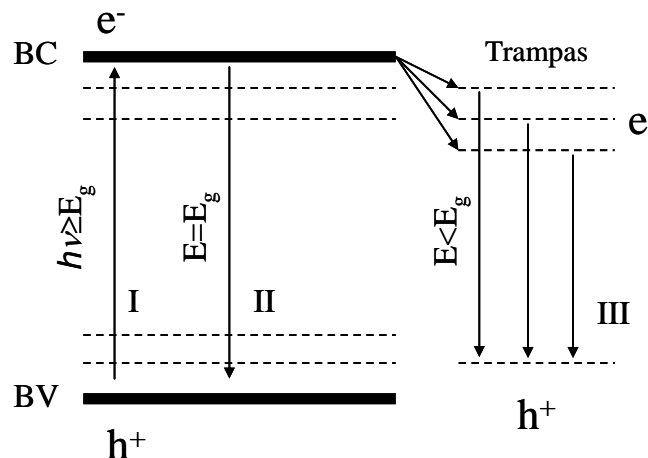


Figura 64. Proceso fotofísico de un semiconductor excitado por la luz, con una energía mayor o igual a su brecha de energía<sup>124</sup>.

## VI.2.1.-Nanocompositos laminares de ZnS-surfactante.

En las figuras 65a y 65b se ilustran los espectros de emisión y excitación junto a los correspondientes espectros de absorción, para el ZnS “bulk” ( $E_g= 3,68$  eV) y para el nanocomposito laminar  $Zn_{1.0}S_{0.64}X_{1.46}OH_{0.20}(C_{19}H_{42}N)_{0.94}\cdot 3,5H_2O$  ( $E_g= 3,80$  eV).

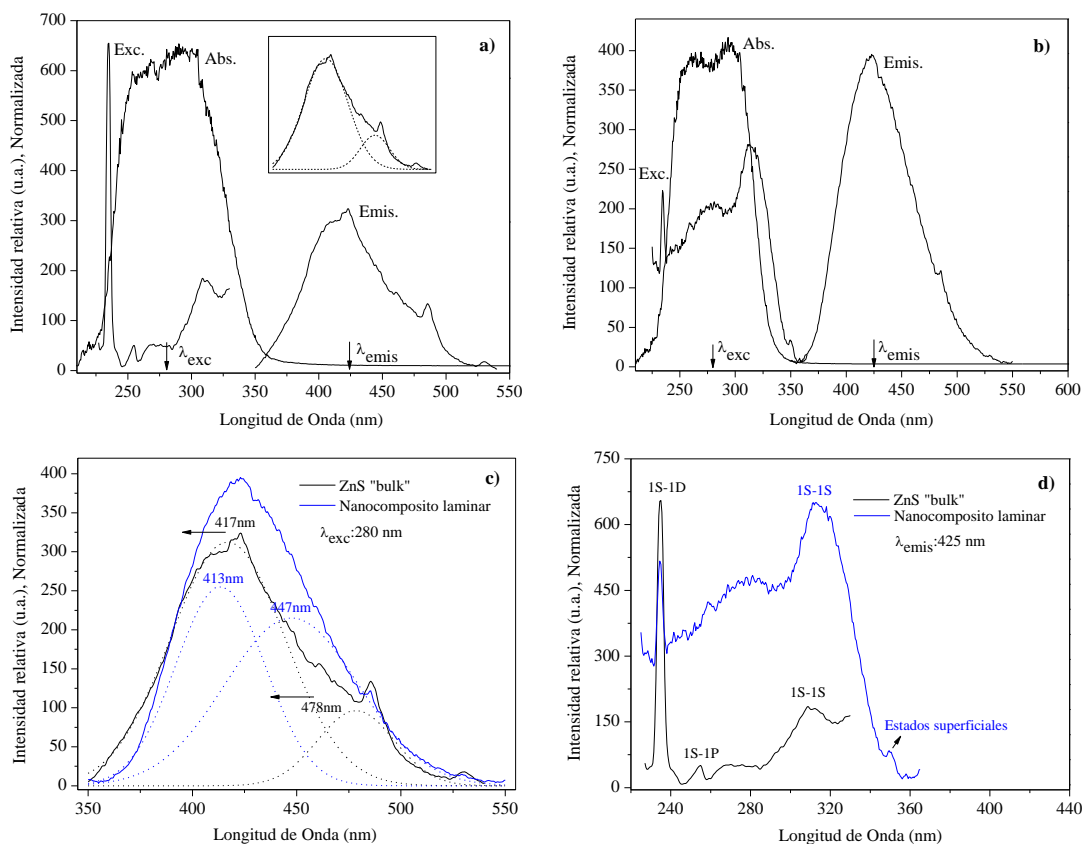


Figura 65. Espectros de absorción (Abs.), emisión (Emis.) y excitación (Exc.) para (a) el compuesto ZnS “bulk”, en el inserto el espectro de emisión del ZnS con el ajuste de dos curvas gaussianas, y (b) el nanocomposito  $Zn_{1.0}S_{0.64}X_{1.46}OH_{0.20}(C_{19}H_{42}N)_{0.94}\cdot 3,5H_2O$ , así como la superposición de los espectros de (c) emisión y (d) excitación de ambos compuestos.

Los espectros de emisión ( $\lambda_{exc}= 280$  nm) de ambos compuestos presentan una banda ancha en el rango de 350-550 nm. El ajuste de cada una de las bandas muestra dos curvas gaussianas (mostradas en el inserto de la figura 65a), con máximos en 417 nm (2,97 eV) y 478 nm (2,59 eV) para el ZnS “bulk”; y en 413 nm (3,00 eV) y 448 nm (2,77 eV) para el nanocomposito laminar (Fig. 65c).

La emisión en el azul, del ZnS “bulk”, denominado emisión auto-activada, se debe a la presencia de defectos en la red cristalina del material. Estos defectos son tipo vacancia y defectos intersticiales. Las vacancias producen sitios donadores localizados que están ionizados a temperatura ambiente, y ocupan la banda de conducción<sup>125</sup>. La banda centrada a 417 nm puede ser atribuida a vacancias y defectos intersticiales de azufre en la red cristalina<sup>126</sup>. La otra banda alrededor de 478 nm esta relacionada con la presencia de vacancias de zinc<sup>127</sup>. La banda correspondiente a la emisión cerca del borde de absorción (recombinación excitónica o del par  $e^-h^+$ ), que se ubica alrededor de 330-340 nm, no se observa. La ausencia de esta banda ha sido atribuida a una velocidad alta de decaimiento no radiativo de los electrones excitados y a estados superficiales de trampas profundas<sup>128</sup>. Dada la similitud entre los espectros de emisión de los nanocompositos ZnS laminares y aquellos del ZnS “bulk” estas observaciones nos indican que en nuestros productos la emisión por recombinación directa del par electrón-hueco esta ausente, correspondiendo las dos bandas observadas a emisiones causadas por la presencia de defectos en estos materiales.

La superposición de los espectros de emisión del ZnS “bulk” y del nanocomposito laminar de ZnS, muestra un desplazamiento del máximo de la banda de emisión hacia el azul (a mayor energía) (Fig. 65c). Este desplazamiento es de 4 nm (0,03 eV) para la banda 1 y de 31 nm (0,18 eV) para la banda 2. Ello indica que el desplazamiento en la energía de emisión asociada a los estados superficiales esta relacionada con el efecto de confinamiento del semiconductor en el nanocomposito laminar de ZnS. Este resultado concuerda con el informado por W. Chen y colb.<sup>129-130</sup> al estudiar las propiedades luminiscentes de nanopartículas de ZnS. También, ellos observan solamente la luminiscencia en trampas causadas por estados superficiales y señalan, además, que la intensidad luminiscente incrementa con la disminución del tamaño de la partícula debido al incremento de esos estados superficiales.

El espectro de excitación ( $\lambda_{emis} = 425$  nm) (Fig. 65d) muestra las diferentes transiciones interbandas que ocurren durante el proceso de absorción de luz en estos

compuestos semiconductores. Para el ZnS “bulk” se observan tres bandas de absorción: una banda de intensidad alta a 235 nm (5,27 eV), asignada a la transición 1S-1D; dos bandas de intensidad baja a 256 nm (4,84 eV) y a 309 nm (4,01 eV), asignadas a las transiciones 1S-1P y 1S-1S (debidas al excitón) respectivamente<sup>131</sup>. Por su parte, en el espectro de excitación del nanocomposito laminar de ZnS, se observan las bandas correspondientes a la transición 1S-1D a 235 nm (5,27 eV) con una intensidad media; y a la transición 1S-1S, como una banda ancha de intensidad alta a 313 nm (3,96 eV). Adicionalmente, se observa una banda de baja intensidad a 350 nm (3,54 eV) correspondiente a la transición en estados superficiales (no observada en el ZnS “bulk”).

La variación del máximo de energía de emisión (para las dos bandas gaussianas ajustadas) en los nanocompositos laminares de ZnS, respecto a la cantidad de azufre presente en los mismos, se ilustra en la figura DI, Apéndice D.

Se observa claramente que no existe una variación significativa en el valor de la energía de emisión al aumentar el contenido de azufre en los nanocompositos laminares. Este comportamiento se observa a las dos energías de excitación (3,88 eV y 4,43 eV) así como para la dos bandas (banda 1 y banda 2). El máximo de energía de emisión no varía significativamente con la energía de excitación.

Sin embargo, al comparar el valor de la energía de emisión de los nanocompositos laminares de ZnS con aquella del sólido en volumen (ZnS “bulk”), se observan desplazamientos a energías más altas en los nanocompositos. El desplazamiento es mayor para la banda 2 que para la banda 1, cuyo valor varía entre 0,14 eV y 0,19 eV (Fig. D1, Apéndice D).

Como conclusión puede establecerse, para todos los nanocompositos de ZnS laminares estudiados, que (i) la emisión en trampas causados por estados superficiales (defectos) en el material semiconductor-surfactante no depende del contenido de azufre, manteniéndose el valor de la brecha de energía casi constante y (ii) la emisión ocurre a energías mas altas reflejando un efecto de confinamiento.

La figura D2, Apéndice D, muestra la variación de la energía de excitación de las diferentes transiciones interbandas con la cantidad de azufre en los nanocompositos laminares de ZnS con los dos surfactantes.

En los nanocompositos laminares de ZnS se observa la aparición de las bandas asignadas a las transiciones 1S-1S (correspondiente al excitón) y 1S-1D, sin variaciones significativas en las energías correspondientes a los diferentes nanocompositos con respecto al sólido en volumen. Sin embargo, en los nanocompositos laminares aparece una banda adicional (no observada en el ZnS “bulk”), debida a la absorción en los estados superficiales. Estos resultados nos indican que en los nanocompositos laminares de ZnS existen estados superficiales no detectados en el sólido en volumen. La energía de estos estados (alrededor de 3,5 eV) permanece invariable con el contenido de azufre en los sólidos.

## VI.2.2.-Nanocompositos laminares de CdS-surfactante.

En esta sección se informa el análisis de los espectros de emisión y excitación fluorescente de los nanocompositos laminares de CdS.

En las figuras 66a y 66b se ilustran los espectros de emisión, excitación y absorción del CdS “bulk” ( $E_g = 2,34$  eV) y del nanocomposito laminar  $Cd_{1,0}S_{0,71}X_{0,83}OH_{0,22}(C_{21}H_{46}N)_{0,47} \cdot 2,1H_2O$  ( $E_g = 2,51$  eV).

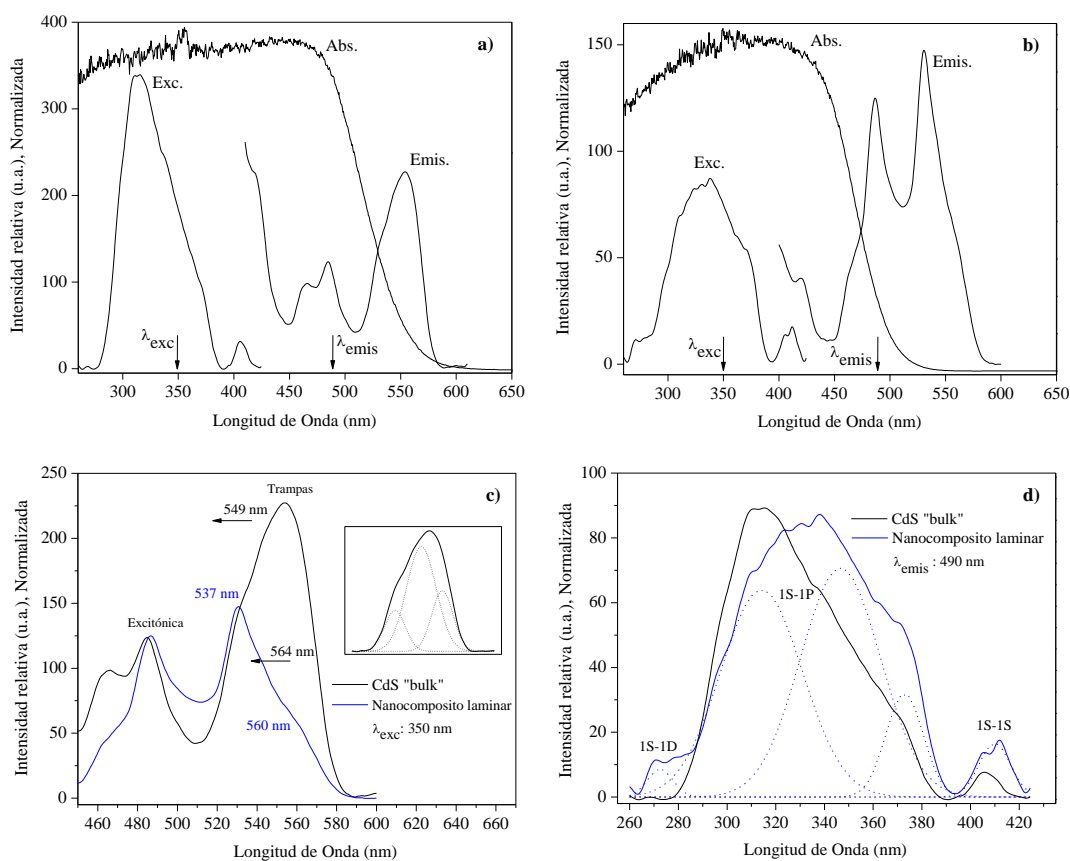


Figura 66. Espectros de absorción (Abs.), emisión (Emis.) y excitación (Exc.) para a) el compuesto CdS “bulk” y b) el nanocomposito  $Cd_{1,0}S_{0,71}X_{0,83}OH_{0,22}(C_{21}H_{46}N)_{0,47} \cdot 2,1H_2O$ . Superposición de los espectros de c) emisión (en el inserto tres curvas gaussianas que ajustan en el espectro de emisión) y d) excitación (ajustando con cinco curvas gaussianas).



Los espectros de emisión ( $\lambda_{exc}= 350$  nm) de ambos compuestos muestran tres bandas en el rango de 400-500 nm, ubicadas a 422 nm (2,94 eV), 464 nm (2,67 eV) y 485 nm (2,56 eV) atribuidas a la emisión en el borde de absorción; estas son provenientes de la recombinación del excitón (par  $e^-h^+$ ). También se observa una banda ancha centrada en 550 nm correspondiente a la emisión en los estados superficiales (trampas) asociada a los defectos presentes en estos sólidos.

En la figura 66c se muestra el espectro de emisión del CdS “bulk” superpuesto con el espectro de emisión del nanocomposito laminar de CdS. No se observan corrimientos en las bandas correspondientes a la emisión excitónica (400-500 nm); sin embargo, se observa un pequeño desplazamiento hacia el azul (mayor energía) en el máximo de la banda ubicada alrededor de 550 nm. El ajuste de esta banda origina tres curvas gaussianas (Fig. 66c) ubicadas a 531 nm (2,34 eV), 549 nm (2,26 eV) y 564 nm (2,20 eV) en el sólido en volumen; y a 531 nm (2,34 eV) 537 nm (2,31 eV) y 560 nm (2,22 eV) en el nanocomposito laminar. Se observa un desplazamiento hacia el azul (mayor energía) en la banda 2 de 12 nm (0,05 eV) y de 4 nm en la banda 3 (0,02eV) en el nanocomposito laminar respecto al sólido en volumen.

La emisión en el rango 500-650 nm para el CdS “bulk” se atribuye a la presencia de defectos en la red cristalina del sólido, del tipo vacancia de azufre y cadmio<sup>132</sup>. La banda centrada a 549 nm (2,26 eV), que se atribuye a vacancias de azufre en la red cristalina, estaría localizada a 0,63 eV por debajo la banda de conducción en CdS “bulk”<sup>133</sup>. La otra banda alrededor de 564 nm (2,20 eV) se relaciona con la presencia de vacancias de cadmio en este semiconductor<sup>134</sup>.

De estas observaciones se puede concluir que la energía de emisión debida a la recombinación del par electrón-hueco en el nanocomposito es coincidente con aquella en el CdS “bulk”; pero la energía de emisión observada inducida por los defectos, acusa un desplazamiento hacia valores mayores en el nanocomposito, probablemente debido a cambios en la estabilización de los estados superficiales que los provocan.

La variación de las energías de emisión de estos nanocompositos laminares de CdS al aumentar el contenido de azufre, figura D3, Apéndice D, no es significativa. De forma parecida a los nanocompositos laminares de ZnS, se encuentra que la emisión en trampas debido a estados superficiales (defectos) en los materiales CdS-surfactante no depende del contenido de azufre; su energía mantiene un valor prácticamente constante. Sin embargo, esta emisión ocurre a energías mas altas reflejando, posiblemente, el efecto de confinamiento en los nanocompositos laminares.

Los espectros de excitación ( $\lambda_{emis}= 490$  nm) de ambos, CdS “bulk” y del nanocomposito laminar, están dominados por una banda ancha entre 260-430 nm. Esta ajusta a cinco curvas gaussianas (Fig. 66d). Los máximos de estas curvas revelan información acerca de las energías asociadas a las diferentes transiciones interbandas presentes en estos sólidos.

El espectro de excitación del CdS “bulk” presenta cinco bandas ubicadas a 299 nm (4,15 eV), asignada a la transición 1S-1D; 314 nm (3,95 eV); 341 nm (3,64 eV); y 369 nm (3,36 eV) asignadas a las transiciones 1S-1P; y a 407 nm (3,05 eV) a la transición 1S-1S (debida al excitón)<sup>131</sup>. En el espectro de excitación del nanocomposito laminar de CdS, se obtienen igualmente cinco bandas que en este caso están ubicadas a 299 nm (4,15 eV), asignada a la transición 1S-1D; a 314 nm (3,95 eV); 346 nm (3,58 eV); y 372 nm (3,33 eV) asignadas a las transiciones 1S-1P; y a 409 nm (3,05 eV) a la transición 1S-1S (debida al excitón).

En la figura D4, Apéndice D, se ilustra la variación de la energía de excitación de las diferentes transiciones interbandas con la cantidad de azufre en los nanocompositos laminares de CdS estudiados. Se observa la aparición de las cinco bandas asignables a las transiciones 1S-1D, 1S-1P y 1S-1S con energías que son prácticamente iguales en los nanocompositos, así como también en el sólido en volumen.

### VI.2.3.-Nanocompositos laminares de mezcla ZnS-CdS-surfactante.

Los espectros de emisión, excitación y absorción, de tres nanocompositos mezclas de CdS-ZnS-CTAB:  $Zn_{0,75}Cd_{0,25}S_{0,9}X_{1,6}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,4H_2O$  ( $E_g = 2,61$  eV),  $Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$  ( $E_g = 2,79$  eV) y  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S_{0,9}X_{0,9}OH_{0,4}(C_{19}H_{42}N)_{1,1}$  ( $E_g = 3,20$  eV), se reproducen en la figura 67.

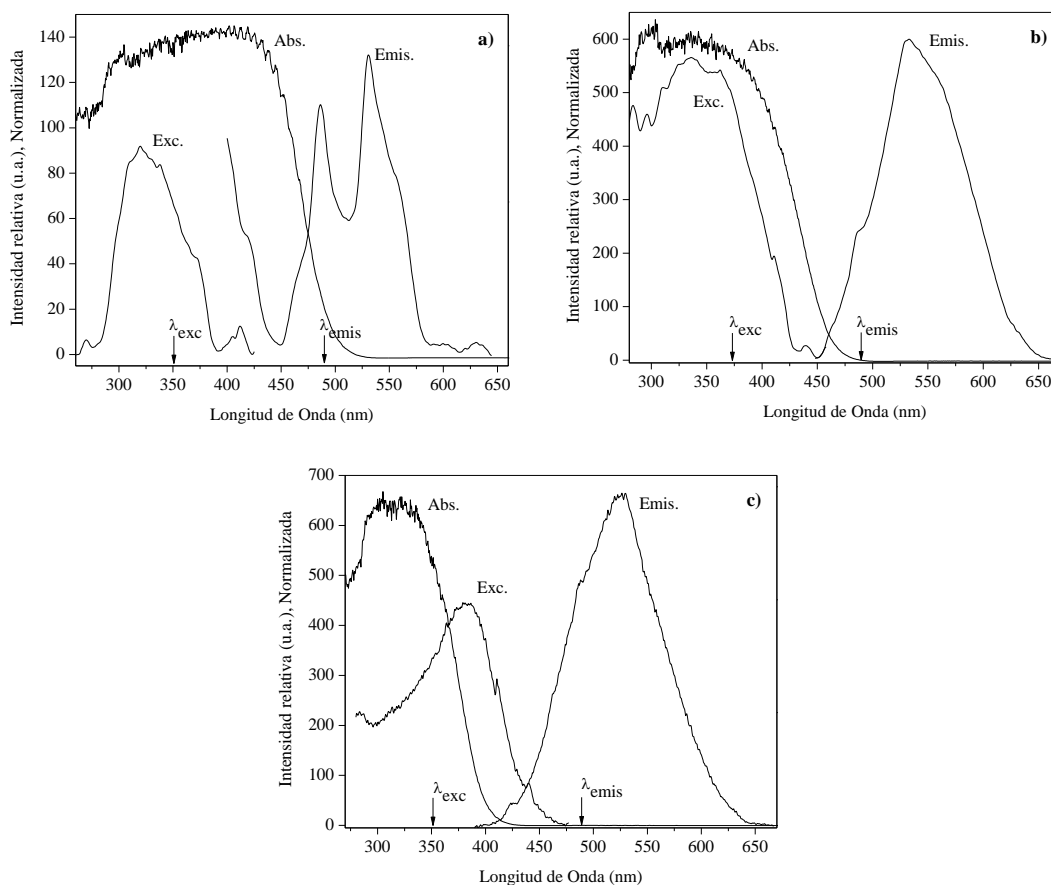


Figura 67. Espectros de absorción (Abs.), emisión (Emis.) y excitación (Exc.) de los nanocompositos mezclas de CdS-ZnS-surfactante (a)  $Zn_{0,75}Cd_{0,25}S_{0,9}X_{1,6}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,4H_2O$ , (b)  $Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$  y (c)  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S_{0,9}X_{0,9}OH_{0,4}(C_{19}H_{42}N)_{1,1}$ .

Los espectros de emisión ( $\lambda_{emis}= 350$  nm) y de excitación ( $\lambda_{exc}= 490$  nm) de cada uno de estos nanocompositos laminares CdS-ZnS-CTAB presentan formas diferentes.

En el espectro de emisión del nanocomposito laminar con Zn/Cd=0,75/0,25 se observan dos bandas en el rango de 400-470 nm ubicadas a 421 nm (2,94 eV) y 462 nm (2,68 eV), que se atribuyen a la emisión en el borde de absorción; es decir, la recombinación del excitón (par  $e^-h^+$ ). También se observan tres bandas por encima de los 480 nm, con máximos ubicados a 488 nm (2,54 eV), 532 nm (2,33 eV) y 558 nm (2,22 eV), correspondientes a las emisiones en los estados superficiales (trampas) presente en este sólido.

Para el nanocomposito laminar con Zn/Cd=0,85/0,15, el espectro de emisión muestra una banda ancha en el rango de 450-650 nm. Esta banda ajusta a 4 curvas gaussianas cuyos máximos se encuentran a 488 nm (2,54 eV), 527 nm (2,35 eV), 560 nm (2,21 eV) y 568 nm (2,18 eV). Las energías de estas bandas se asocian a la emisión en las trampas.

En el espectro de emisión del nanocomposito laminar con Zn/Cd=0,85/0,15 también se observa una banda ancha en el rango 400-650 nm. Dicha banda ajusta a 3 curvas gaussianas cuyos máximos están ubicados a 494 nm (2,51 eV), 528 nm (2,35 eV) y 556 nm (2,23 eV). Estas bandas están también asociadas a la emisión en las trampas.

Los espectros de emisión del grupo de mezclas de CdS-ZnS con el otro surfactante (CdS-ZnS-OTAB) presentan el mismo comportamiento. Los valores de las energías de emisión de cada una las bandas en cada nanocomposito laminar de CdS-ZnS, para cada proporción de metales y en los dos surfactantes, se resumen en la Tabla DV, Apéndice D.

Las diferencias entre las bandas y las energías en los espectros de emisión de estas mezclas de CdS-ZnS-surfactante con los espectros de un nanocomposito laminar de CdS y de ZnS, se pueden observar en la figura 68.

Se observa que las bandas de emisión de los nanocompositos mezclas tiene un buen solapamiento entre ellas y en forma bastante cercana con el espectro del CdS laminar. Sin embargo, en los nanocompositos laminares  $Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$  y  $Zn_{0,84}Cd_{0,16}S_{0,62}X_{1,81}OH_{0,15}(C_{19}H_{42}N)_{1,2} \cdot 4,2H_2O$  aparecen nuevas bandas desplazadas hacia el rojo ubicadas a 568 nm (2,18 eV) y 585 nm (2,12 eV) respectivamente. Esta parece ser una emisión proveniente de un nuevo estado no existente en las otras proporciones. Esta emisión ha sido interpretada, en compuestos con exceso de cadmio, debido a iones cadmio en sitios intersticiales<sup>135</sup>.

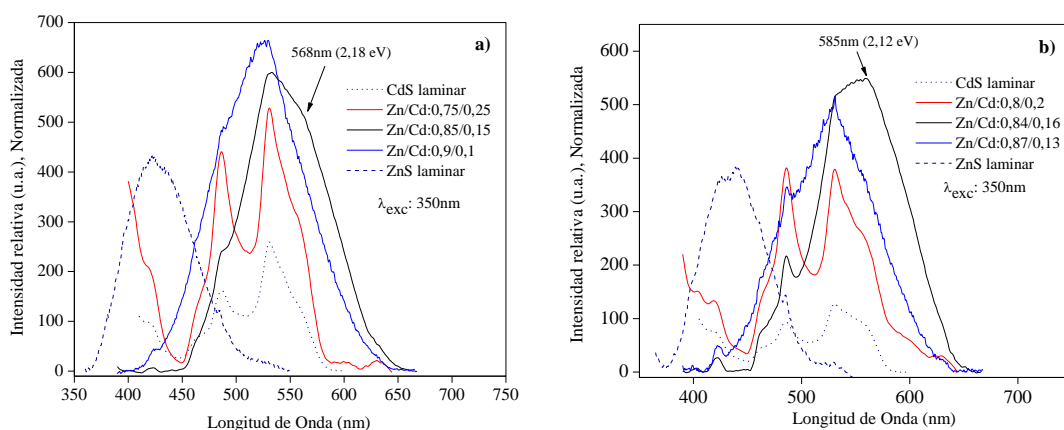


Figura 68. Espectros de emisión para los nanocompositos mezclas (a)  $Zn_wCd_{1-w}S_vX_xOH_y(C_{19}H_{42}N)_z \cdot nH_2O$  y (b)  $Zn_wCd_{1-w}S_vX_xOH_y(C_{21}H_{46}N)_z \cdot nH_2O$ .

Los espectros de excitación (Fig. 69) de los nanocompositos laminares mezcla CdS-ZnS-surfactante proveen información acerca de los diferentes estados de absorción.

Los valores de las energías de excitación de cada una las bandas y sus correspondientes transiciones interbandas, para cada nanocomposito laminar de ZnS-CdS, en las tres proporción de metales y en los dos surfactantes; se consignan en la Tabla DVI, Apéndice D.

En los espectros de excitación de los nanocompositos laminares ZnS-CdS-surfactante se observa la aparición de las bandas debido a las transiciones 1S-1D, 1S-1P y 1S-1S provenientes de ambas fases, CdS y ZnS. Sin embargo, en el nanocomposito  $Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4}\cdot 6,8H_2O$  aparecen dos nuevas bandas ubicadas a 3,69 eV y 3,42 eV (Fig. 69b). Ello también ocurre en el nanocomposito  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S_{0,9}X_{0,9}OH_{0,4}(C_{19}H_{42}N)_{1,1}$  con bandas centradas a 3,26 eV y 2,82 eV (Fig. 69c). Estas nuevas bandas observadas en los dos últimos casos corresponden energías de estados de absorción diferentes de aquellos mencionados para el grupo anterior.

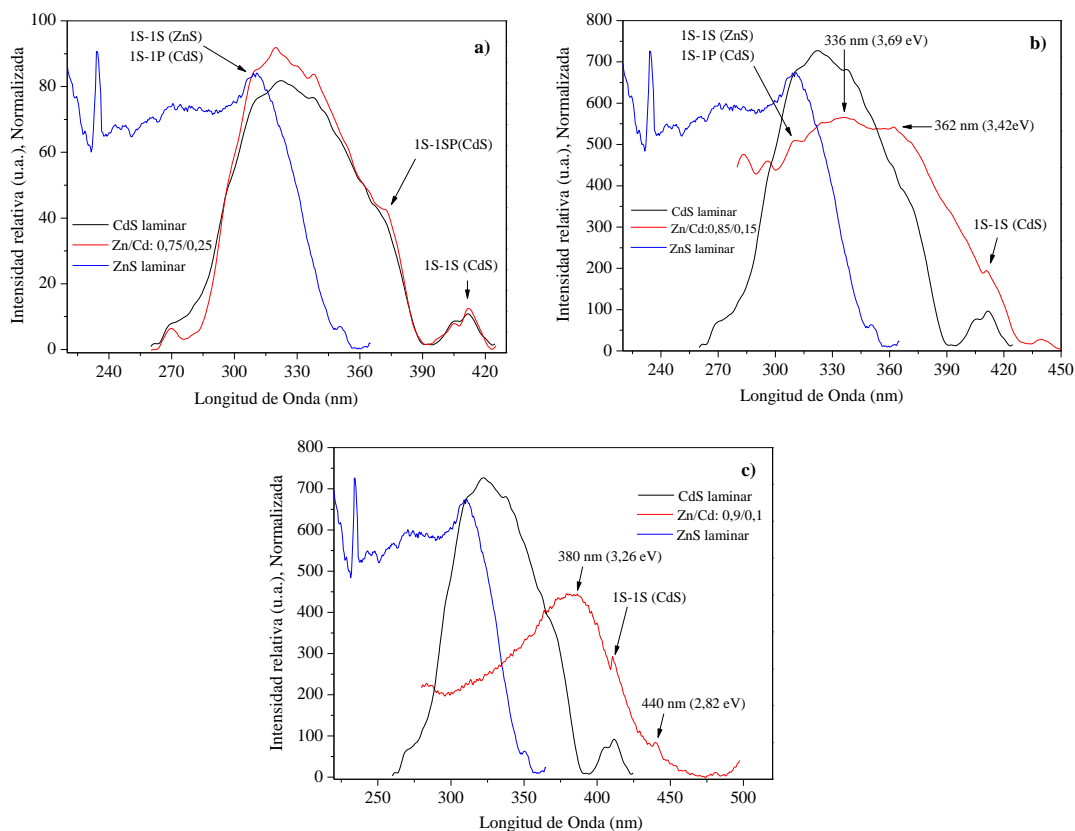


Figura 69. Espectros de excitación para los nanocompositos mezclas  
 (a)  $Zn_{0,75}Cd_{0,25}S_{0,9}X_{1,6}(C_{19}H_{42}N)_{1,4}\cdot 6,4H_2O$ , (b)  $Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4}\cdot 6,8H_2O$  y  
 (c)  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S_{0,9}X_{0,9}OH_{0,4}(C_{19}H_{42}N)_{1,1}$ .

#### VI.2.4.- Nanocompositos laminares de ZnO-surfactante.

En la figura 70 se pueden observar los espectros de absorción y emisión para el ZnO “bulk” ( $E_g = 3,24$  eV) y el nanocomposito laminar de ZnO,  $(ZnO)_1H_{0,21}(C_{16}H_{33}SO_3)_{0,21} \cdot 0,05H_2O$  ( $E_g = 3,32$  eV).

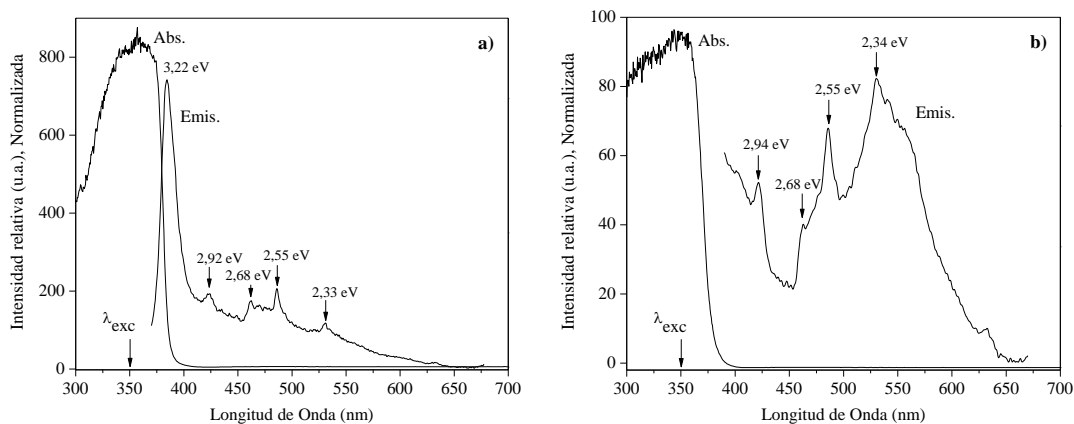


Figura 70. Espectros de absorción (Abs.) y emisión (Emis.) de (a) ZnO “bulk” y (b) nanocomposito laminar de ZnO-alquilsulfonato  $((ZnO)_1H_{0,21}(C_{16}H_{33}SO_3)_{0,21} \cdot 0,05H_2O)$ .

En el espectro de emisión del ZnO “bulk” se observa una banda aguda intensa en 385 nm (3,22 eV), emisión que ocurre cerca del borde de absorción, asociada por tanto a la recombinación del excitón (par  $e^-h^+$ )<sup>136</sup>.

A longitudes de onda mayores, entre 400-550 nm, se observan 4 bandas características de las emisiones de los estados superficiales del sólido semiconductor. La banda ubicada a 424 nm (2,92 eV) se debe a la emisión en un sitio de defecto tipo zinc intersticial ( $Zn_i$ )<sup>137</sup>. Las emisiones que ocurren a 463 nm (2,68 eV), 486 nm (2,55 eV), y 531 nm (2,33 eV) se deberían a defectos de oxígeno tipo vacancia de oxígeno ( $V_o$ ), oxígeno intersticial ( $O_i$ ) y oxígeno antisitio ( $O_{Zn}$ )<sup>138</sup> respectivamente.

En el nanocomposito laminar de ZnO-alkilsulfonato se observan las bandas correspondientes a las emisiones en sitios de defectos señaladas en el párrafo anterior. La banda debida a la emisión excitónica no se observa. Esto nos indica que ocurre un apagamiento de la luminiscencia al formarse el semiconductor laminar.

Los espectros de emisión de los nanocompositos laminares de ZnO obtenidos con ácidos carboxílicos y con aminas, también muestran solamente las emisiones debido a los defectos, tal como se puede apreciar en la figura 71.

La variación en la intensidad de emisión en sitios de defectos, de un compuesto a otro, resulta tanto de la variación del tipo de defecto intrínseco presente en cada uno de los materiales como de la concentración de los mismos.

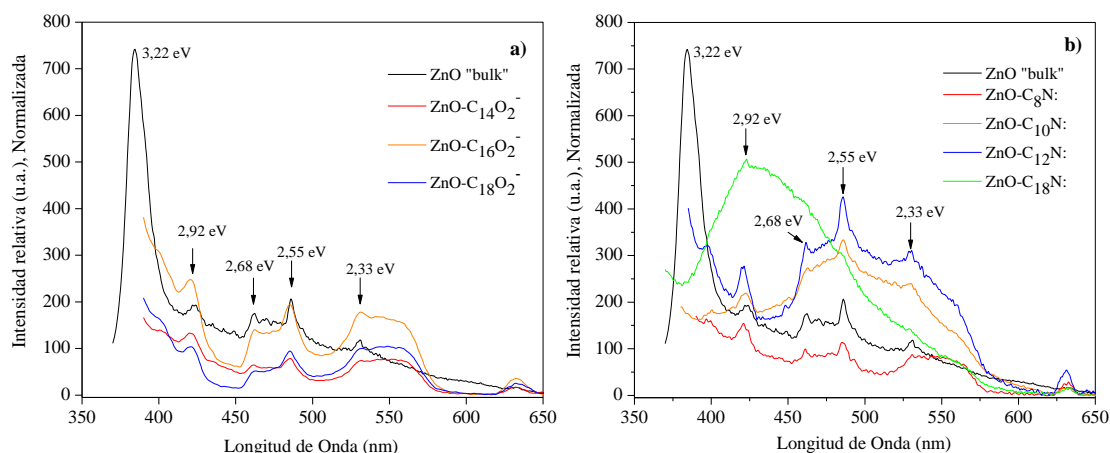


Figura 71. Espectros de emisión de los nanocompositos laminares de ZnO con (a) ácidos carboxílicos y (b) aminas.



### VI.3.- PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS.

Cuando un material semiconductor es iluminado con luz a una longitud de onda apropiada, se pueden generar sitios de oxidación altamente activos, potencialmente aptos para oxidar a un gran número de desechos orgánicos tales como colorantes, pesticidas, bacterias y herbicidas<sup>139</sup>. Así, la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos, haciendo uso de sólidos semiconductores, ha generado gran interés debido a su potencial para eliminar sustancias químicas contaminantes en agua<sup>140</sup>.

El proceso fotocatalítico en un semiconductor puede describirse mediante el siguiente mecanismo<sup>141</sup>:

Cuando una partícula semiconductor se irradia con luz, a una energía más alta o igual a su brecha de energía, un electrón de la banda de valencia se excita a la banda de conducción, con la generación simultánea del par electrón-hueco ( $e^-h^+$ ).

El electrón en la banda de conducción y el hueco en la banda de valencia pueden recombinarse en la superficie o en el volumen de la partícula semiconductor en unos pocos nanosegundos. Por otro lado, este par  $e^-h^+$  puede ser separado por acción de un campo eléctrico y, cada uno de sus componentes es transferido a diferentes posiciones en la superficie, para reaccionar con especies dadoras (D) oceptoras (A) adsorbidas en la superficie.

La figura 72 muestra el diagrama esquemático de la reacción fotocatalítica en una partícula semiconductor iluminada. El fotoelectrón, que tiene un fuerte poder reductor, es fácilmente atrapado por aceptores electrónicos parecidos, por ejemplo a  $O_2$  adsorbido, para posteriormente producir el anión radical superóxido ( $O_2^-$ ).

El nivel de energía de la banda de conducción, es generalmente el más fuerte y tiene el poder reductor de los electrones fotoinducidos. Por otro parte, los huecos fotoinducidos, en la banda de valencia, tienen un fuerte poder oxidante, y pueden ser fácilmente atrapados por donores electrónicos, por ejemplo contaminantes orgánicos, induciendo su oxidación.

La separación y recombinación de cargas fotoinducidas son procesos competitivos, de manera que la reacción fotocatalítica es efectiva sólo cuando los electrones fotoinducidos y los huecos son atrapados en la superficie. Por tanto, el comportamiento dinámico de las cargas fotoinducidas tales como transferencia, captura, separación y recombinación, pueden afectar la actividad fotocatalítica de los materiales semiconductores.

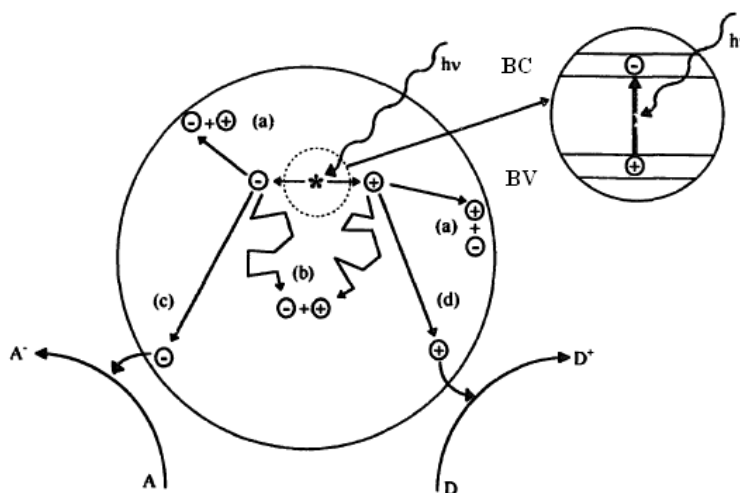


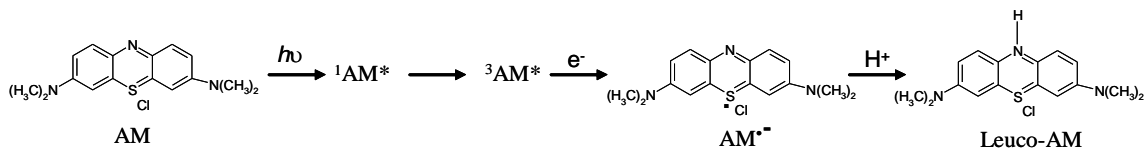
Figura 72. Ilustración de los procesos que ocurren en una partícula semiconductor siguiendo la excitación electrónica. La recombinación electrón-hueco puede ocurrir en la superficie, reacción (a); o en el “bulk”, reacción (b) del semiconductor. En la superficie de la partícula, los electrones fotogenerados pueden reducir a un electrón aceptor A, reacción (c); y los huecos fotogenerados pueden oxidar un electrón dador D, reacción (d). La combinación de reacciones (c) y (d) representa la sensibilización de la reacción redox general.<sup>141</sup>

### VI.3.1.- Degradación del azul de metileno.

El azul de metileno ha sido escogido como molécula modelo para estudiar la actividad catalítica de diversos sistemas nanoparticulados en reacciones redox<sup>142</sup>.

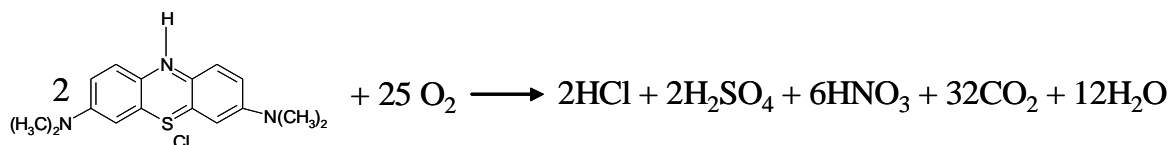
La selección de este tinte responde a que el mismo comienza a decolorarse bajo irradiación UV y, así, el cambio de color puede ser monitoreado fácilmente usando espectroscopía de UV-Visible<sup>143</sup>.

La reacción fotoquímica que ocurre durante el proceso de fotodecoloración del azul de metileno se puede describir mediante la siguiente reacción<sup>144</sup>:



Cuando la molécula del tinte (AM) se irradia con la luz incidente,  $h\nu$ , AM pasa a un primer estado excitado ( $^1\text{AM}^*$ ), donde sufre una transición a un estado excitado triplete con un tiempo de vida menor ( $^3\text{AM}^*$ ). Un electrón del medio circundante se transfiere a la molécula del tinte produciendo una especie radical semi-reducida. ( $\text{AM}^{\bullet-}$ ). La molécula de azul de metileno es finalmente foto-reducida por extracción de un anión hidrógeno del medio, para producir una especie leuco de la molécula (Leuco-AM), la forma incolora del tinte.

La decoloración completa del tinte, en presencia de especies oxidantes u oxígeno, se debe a la degradación irreversible (en condiciones aeróbicas) de su esqueleto estructural. La degradación del azul de metileno permite una completa mineralización debido a que bajo irradiación UV ocurre la formación de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ , mediante la siguiente reacción<sup>143</sup>:



En la figura 73 se muestra el espectro de UV-visible en gradual decrecimiento en la concentración del azul de metileno en presencia del fotocatalizador ZnO “bulk” (a modo de ejemplo) como una función del tiempo de irradiación. Este mismo comportamiento fue observado en la presencia de todos los sólidos estudiados.

La velocidad de decoloración fue registrada a través del cambio de intensidad del pico de absorción a 664,5 nm, que va disminuyendo y finalmente desaparece durante la reacción, indicando así la decoloración del tinte.

Es importante señalar que primero se realizaron los experimentos en blanco, bajo la irradiación UV pero sin adición del fotocatalizador. Se observa una degradación del azul de metileno no significativa.

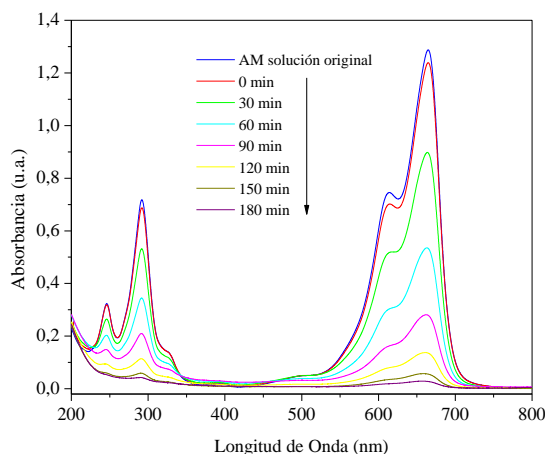


Figura 73. Espectro de UV-visible para la fotodegradación de azul de metileno en solución acuosa, en presencia del fotocatalizador ZnO “bulk”.

La eficiencia fotocatalítica de nanocompositos laminares de ZnS, de CdS y de ZnO comparados con los sólidos en volumen respectivos, expresado como la variación del porcentaje de degradación con respecto al tiempo de irradiación, se ilustra en la figura 74.

El porcentaje de degradación se calcula utilizando la siguiente relación:

$$\% \text{Degradación} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

donde  $C_0$  es la concentración inicial del azul de metileno y  $C$  es la concentración del mismo después de la fotoirradiación.

Las curvas muestran un crecimiento exponencial de la cantidad de azul de metileno degradado con el tiempo de irradiación. Entre los sólidos estudiados, se observa que los nanocompositos laminares semiconductor-surfactante son los que exhiben una mayor actividad fotocatalítica respecto a los respectivos sólidos en

volumen. Los nanocompositos mezclas CdS-ZnS presentan todos una actividad muy parecida entre ellos, y es cercana a la presentada por el nanocomposito laminar de CdS, y mayor a la del nanocomposito laminar de ZnS (Fig.74c).

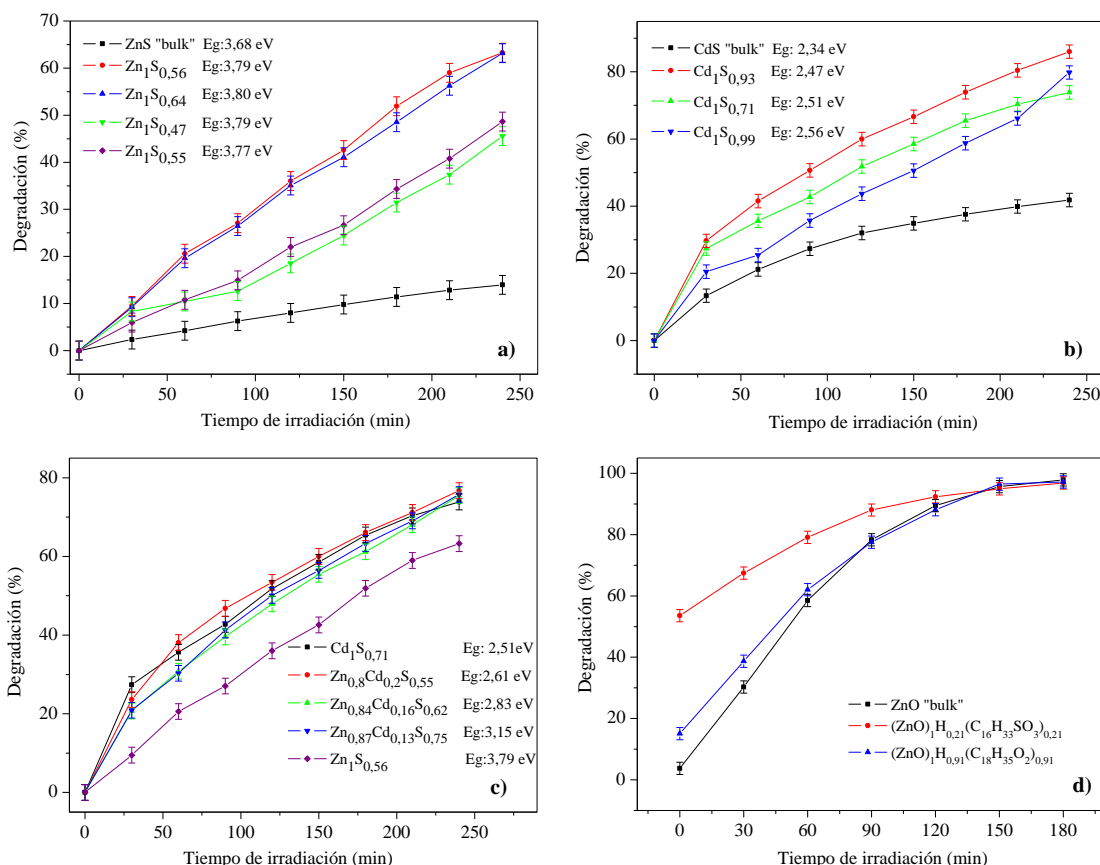


Figura 74. Variación del porcentaje de fotodegradación del azul de metileno con respecto al tiempo de irradiación, en presencia de (a) ZnS "bulk" y nanocompositos laminares semiconductores ZnS-surfactante, (b) CdS "bulk" y nanocompositos laminares semiconductores CdS-surfactante, (c) nanocompositos laminares semiconductores de ZnS, CdS y mezcla (Zn-Cd)S en surfactante y (d) ZnO "bulk" y nanocompositos laminares semiconductores de ZnO-surfactante.

Los nanocompositos laminares de ZnO muestran una adsorción del tinte en el sólido previa a la irradiación (Fig. 74d). El porcentaje de adsorción es 53% para el nanocomposito ZnO-alquilsulfonato, 15% para el nanocomposito ZnO-alquilcarboxilato y 4% para el ZnO "bulk". El mayor porcentaje presentado por el nanocomposito ZnO-alquilsulfonato se traduce en una mayor actividad fotocatalítica de ese sólido (Fig. 74d).

El análisis del conjunto de materiales semiconductor-surfactante estudiados indica que, los nanocompositos laminares de ZnO exhiben la actividad fotocatalítica más alta. Le siguen los nanocompositos laminares de CdS laminar y la mezcla CdS-ZnS; finalmente los nanocompositos laminares de ZnS son los que presentan la menor eficiencia fotocatalítica. Así, el orden de eficiencia fotocatalítica (Fig. 75) a la decoloración del azul de metileno a los 30 min de irradiación resulta ser:

$ZnO_{lam} > ZnO_{"bulk"} > CdS_{lam} \sim \text{mezcla CdS-ZnS}_{lam} > CdS_{"bulk"} > ZnS_{lam} > ZnS_{"bulk"}$ .

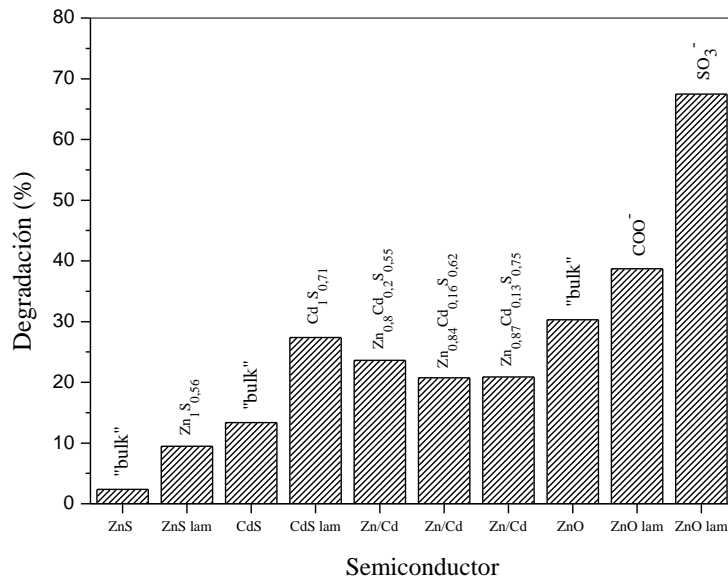


Figura 75. Eficiencia fotocatalítica de los fotocatalizadores laminares y en volumen estudiados, en la degradación del azul de metileno a los primeros 30 min de irradiación.

## CAPÍTULO VII

### RELACIÓN ESTRUCTURA - PROPIEDADES DE NANOCOMPOSITOS LAMINARES DE ZnS, CdS, ZnS-CdS y ZnO

En este capítulo se presenta una discusión general acerca de los modelos estructurales propuestos y las propiedades de los sistemas semiconductor-surfactante laminares descritos en esta tesis.

#### VII.1.- ESTRUCTURA.

Los nanocompositos híbridos laminares del tipo de los descritos en este estudio presentan, en general, estructuras y propiedades peculiares que deben especialmente ser consideradas tanto en su preparación como en el estudio de sus propiedades, con proyección hacia eventuales aplicaciones. Entre esa peculiaridades es conveniente tener siempre en cuenta: (i) que son especies híbridas con componentes, orgánicos e inorgánicos, que no pierden su identidad al formar los productos; (ii) que se trata de especies metaestables, tanto por involucrar interacciones entre sus componentes generalmente sutiles, como por ser marcadamente anti-entrópicas debido al grado de orden de los componentes en sus estructuras; (iii) que son productos bifásicos en que las fases, inorgánica y orgánica que los constituyen, pueden tener propiedades muy diferentes, por ejemplo, en una las de un sólido iónico-covalente rígido y, la otra, muy fluida asemejándose más a un líquido que a un sólido; (iv) que son especies intrínsecamente anisotrópicas. Ello no sólo en lo estructural sino que también en su composición y propiedades.

Considerando lo anterior, el diseño de estrategias adecuadas para su preparación es fundamental. Los métodos utilizados para su caracterización y estudio de propiedades deben también considerar siempre las características esenciales de estos productos.

Las estrategias de síntesis de estos nanocompositos laminares híbridos semiconductor-surfactante se abordaron en dos partes: primero la obtención de nanocompositos de sulfuros metálicos de zinc y cadmio y después, nanocompositos de óxido de zinc.

Para el primer caso (sulfuros metálicos) dichas estrategias estuvieron dirigidas a: (i) el ensamblaje laminar de haluros metálicos de Zn, Cd y Zn-Cd, en un sistema auto-ordenado de surfactantes catiónicos y (ii) reacción topotáctica de sulfuración de los nanocompositos laminares haluro metálico-surfactante para obtener productos con diferentes grados de sulfuración.

Para el segundo caso (óxido de zinc) las estrategias de síntesis se dirigen a: (i) una reacción “*in-situ*” del tipo sol gel, donde un precursor de zinc  $Zn_x(CO_3)_y(OH)_z$ , se co-organiza en un sistema auto-ordenado de surfactante aniónico tipo alquilcarboxilato o alquilsulfonato; (ii) una especie de zinc tipo  $ZnCl_2$  en condiciones de pH adecuadas se co-organiza a un sistema surfactante tipo alquilamonio. En ambos casos, estos sistemas, bajo condiciones de temperatura de reacción adecuada, se transforman en fases laminares de ZnO-surfactante.

Una adecuada caracterización de esos productos, suficientemente fidedigna como para proponer modelos estructurales, se logró utilizando métodos que permitieran principalmente: (i) determinar en forma lo mas exacta posible la composición de los productos estableciendo cuantitativamente la razón entre los componentes y la fórmula estequiométrica de los productos mediante análisis químico; (ii) obtener información sobre interacciones a nivel molecular de cada uno de los componentes, así como de la interacción entre los mismos. La espectroscopía FT-IR y el análisis térmico resultan muy adecuados para ese propósito; (iii) establecer la forma como los componentes se encuentran ordenados en el sólido híbrido, estableciendo, en lo posible cuantitativamente, la morfología a nivel molecular y microscópico del producto. La difracción de rayos X de polvos a ángulo bajo y la microscopía electrónica de barrido son herramientas imprescindibles para esos fines.

Considerando los métodos de caracterización utilizados en su conjunto y ayudados, además, por modelos moleculares de los componentes del nanocomposito -- que ordenados y tomando en consideración únicamente criterios geométricos entregan una imagen del nanocomposito contrastable con resultados experimentales como la fórmulas estequiométricas y las distancias interlaminares de los productos -- es posible establecer la estructura mas probable de los productos estudiados.



Así, para estos sistemas semiconductor-surfactante, se propone una estructura constituida esencialmente por láminas inorgánicas del semiconductor respectivo, con moléculas orgánicas intercaladas entre las mismas. La matriz orgánica forma una bicapa laminar con un cierto grado de inclinación y entrecruzamiento entre las cadenas alquílicas del surfactante. La nanoestructura queda estabilizada por las interacciones coulombianas entre la matriz inorgánica y la cabeza del surfactante.

La formación de las estructuras descritas con lleva la creación de nuevas, y muy extensas, interfases orgánico-inorgánicas. Ello, junto a la conocida fotosensibilidad de los semiconductores, hace que las propiedades ópticas y fotocatalíticas de los productos aquí descritos sean de especial interés.

## VII.2.- BRECHA DE ENERGÍA ( $E_g$ ).

En la absorción en el UV-Visible, el desplazamiento en la brecha de energía en los nanocompositos laminares semiconductor-surfactante a valores mayores respecto a sus homólogos tridimensionales, permite inferir que existe un efecto de confinamiento, en nuestro caso de tipo bidimensional, en los productos obtenidos.

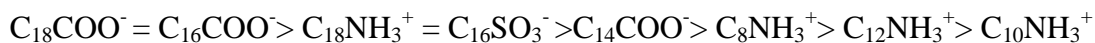
Las propiedades ópticas de los productos descritos pueden ser moduladas en alguna extensión mediante cambios adecuados en la composición.

Así, en los nanocompositos ZnS-surfactante y CdS-surfactante, la brecha de energía ( $E_g$ ) presenta una variación polinomial con el contenido de azufre (X) (Fig. 61) de los productos. Ese comportamiento es similar al informado en películas delgadas de  $CdS_xTe_{1-x}$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) con estructura cúbica<sup>145</sup>.

También en el sistema mezcla ZnS-CdS-surfactante al ir agregando Cd al nanocomposito laminar ZnS-surfactante ( $E_g$  3,79 eV) se produce un paulatino desplazamiento de la brecha hacia el rojo (Fig. 62). Un compartimiento parecido se ha informado para nanoclusters de ZnCdS estabilizados en mercaptoetanol<sup>146</sup>, así como también para el compuesto ternario  $Zn_xCd_{1-x}S^{70}$  estabilizado en un papel filtro.

En los nanocompositos ZnO-surfactante el desplazamiento en el valor de la brecha de energía aumenta con el largo de la cadena hidrocarbonada del surfactante (Fig. 63), siendo en general mayores para los surfactantes con cadenas alquílicas C16 y C18.

Para los compuestos estudiados se observa la siguiente tendencia en la brecha de energía:



### VII.3.- LUMINISCENCIA (Estados electrónicos de emisión-excitación).

Las modificaciones de la estructura electrónica del semiconductor en estos nanocompositos laminares semiconductor-surfactante se observaron en los espectros de emisión y excitación fluorescente.

En los nanocompositos laminares de ZnS y CdS, el efecto de confinamiento ocurre en los estados superficiales o trampas, producidos por defectos puntuales (vacancias de azufre y de Zn o Cd) en la red cristalina del semiconductor. Esto se observa claramente en el desplazamiento de las energías de emisión hacia valores mayores en los nanocompositos laminares comparados con sus homólogos tridimensionales. Por su parte, en los nanocompositos laminares de las mezclas ZnS-CdS-surfactante aparecen nuevos estados de emisión, con energías menores. Estos son defectos nuevos que provocan la aparición de centros luminiscentes diferentes.

Se puede decir que las energías de emisión en las trampas se ven perturbadas por este efecto de confinamiento, debido a un incremento de los estados superficiales en los nanocompositos laminares; tal como fuera observado en clusters de CdS<sup>147</sup>. La red cristalina de esos clusters tiene un gran número de vacancias de azufre, y la superficie puede ser vista como enlaces suspendidos y terminados, en varias formas de coordinación con solventes o especies iones asociadas.

Por el otro lado, los nanocompositos laminares de ZnO-surfactante presentan un apagamiento de la luminiscencia; esto se aprecia por la desaparición de la banda correspondiente a la emisión proveniente a la recombinación del par e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>. No obstante, resultan favorecidas las emisiones debido a los defectos puntuales (vacancias de oxígeno y de zinc) en la red cristalina del semiconductor. Las vacancias de oxígeno pueden estar principalmente localizadas en las interfaces del esqueleto orgánico-inorgánico, siendo el surfactante capaz de estabilizar dichas vacancias.

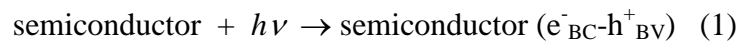
Los efectos interfaciales producidos por las interacciones entre el esqueleto inorgánico (semiconductor) y el surfactante, inducen la formación de estados atrapados (defectos) que originan una serie de niveles de energías meta-estables dentro de la brecha de energía de estos nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos.

#### VII.4.- FOTOCATÁLISIS (Transferencia electrónica).

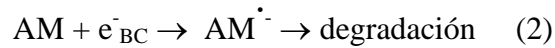
La brecha de energía y la presencia de estados superficiales en los nanocompositos laminares semiconductor-surfactante, tienen un efecto en la eficiencia a la transferencia electrónica de estos materiales.

La decoloración del azul de metileno en solución, fotocatalizada por estos sólidos, podría ser descrita por:

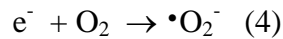
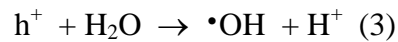
La reacción se inicia por la fotoexcitación del semiconductor, seguido por la formación del par  $e^-h^+$  en la superficie del fotocatalizador (1).



Los electrones ( $e^-_{BC}$ ) generados permiten la reducción del azul de metileno (AM), a reactivos intermediarios ( $AM^{\cdot-}$ ), y su posterior degradación (2)



No obstante, otras especies reactivas como  $\cdot OH$  y  $\cdot O_2^-$  que se forman a partir de la descomposición de moléculas de agua (3) y moléculas de oxígeno adsorbida en la superficie de los fotocatalizadores (4), pueden ser responsables de la degradación del AM.



Estas especies son extremadamente fuertes y oxidantes no selectivo, que permiten la parcial o completa degradación del AM.

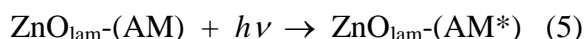
La actividad fotocatalítica hacia la degradación del azul de metileno se ve favorecida en estos nanocompositos laminares semiconductor-surfactante debido a un

incremento de la eficiencia en la separación de las cargas ( $e^-_{BC}-h^+_{BV}$ ) dado tanto por el ancho de su brecha de energía, como por el confinamiento de estas cargas en los sitios de defectos.

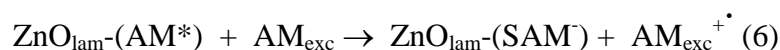
La alta actividad fotocatalítica presentada por los nanocompuestos laminares de ZnO-surfactante con respecto a CdS-surfactante y ZnS-surfactante está asociada a dos procesos simultáneos (i) una disminución de la concentración del tinte por la adsorción del mismo en la superficie del sólido antes de iniciarse la irradiación y (ii) la sensibilización del fotocatalizador como resultado de esta adsorción.

En este caso, la fotodegradación del azul de metileno podría describirse mediante el siguiente mecanismo:

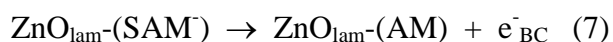
Durante la irradiación se genera una especie excitada ( $ZnO_{lam}-(AM^*)$ ) del azul de metileno adsorbido en la superficie del sólido ( $ZnO_{lam}-(AM)$ ) (5).



Posteriormente, la especie  $ZnO_{lam}-(AM^*)$  sufre una reducción electrónica por moléculas de AM presentes en exceso ( $AM_{exc}$ ), produciendo la especie semi azul de metileno (SAM) (6).



La especie SAM, rica en electrones, transfiere carga a la banda de conducción del semiconductor (ZnO) generando más sitios de reducción para el AM. (7)



Estudios de reacciones de fotodegradación de contaminantes con semiconductores sensibilizados, se encuentran informados en la literatura<sup>141,148</sup>. Así, se informa que en presencia de luz visible, el tinte (azul de metileno o rodamina) puede sensibilizar al semiconductor  $TiO_2$ <sup>148</sup>. En el medio de reacción se generan especies radicales altamente oxidantes y reactivas que aumentan la eficiencia a la descomposición de moléculas contaminantes.

La fotodegradación del azul de metileno (AM) en los nanocompuestos de ZnO esta favorecida debido a que: (i) la posición de la banda de valencia es apta para que los

$h^+$  fotogenerados tengan un poder suficientemente fuerte para crear los radicales  $\bullet OH$ ,  
(ii) la posición de la banda de conducción es suficientemente alta para reducir al oxígeno molecular adsorbido en la superficie y formar las especies  $\bullet O_2^-$ , ambas especies con un alto poder oxidante favorecen la descomposición del AM.

## CAPÍTULO VIII

### CONCLUSIONES

Considerando las hipótesis y los objetivos planteados en esta Tesis Doctoral, y tomando aspectos de todo del trabajo realizado se tienen como conclusiones lo que se comentan a continuación:

- ❖ La síntesis de los nanocompositos laminares de semiconductores tipo ZnS, CdS, ZnS-CdS y ZnO conjugó fenómenos como: el reconocimiento molecular (química supramolecular), el auto-ordenamiento (química de surfactantes) y la co-organización (dirección de la estructura).
- ❖ Los nanocompositos laminares de ZnS, CdS y mezcla ZnS-CdS se obtienen a partir de la sulfuración, en fase gas y a temperatura ambiente, de las mesofases laminares de los haluros metálicos (ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> y la mezcla CdCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>) respectivos. La formación de estas mesofases laminares se induce utilizando surfactantes catiónicos tipo sales de alquilamonio de cadena larga (CTAB y OTAB) capaces de auto-ordenarse en patrones predeterminados bajo condiciones de síntesis suaves.
- ❖ Los productos obtenidos para los haluros metálicos laminares son sólidos con una estructura correspondiente a arreglos ordenados de planos en la dirección (001), característicos de una estructura laminar; con espaciamentos entre las láminas cercana a los 3 nm. La nanoestructura laminar se mantiene en los nanocompositos de sulfuros metálicos obtenidos con diferentes cantidades de azufre. La incorporación de azufre esta dirigida por sustitución de iones X<sup>-</sup> por iones de azufre S<sup>-2</sup> en la lámina inorgánica.

- ❖ La formación de nanoestructuras laminares de ZnO implica la existencia de una superficie orgánica organizada, generada por el autoensamblaje de surfactantes tipos alquilcarboxilato o alquilsulfonato o alquilamino, que actuando como agentes directores de la estructura, co-organizan las especies de zinc a este sustrato orgánico, estabilizándose la nanoestructura a través de interacciones electrostáticas. Se encuentra un crecimiento lineal en la distancia interlaminar de los nanocompositos obtenidos con el tamaño de la cadena hidrocarbonada de los surfactantes.
- ❖ Los modelos propuestos para estos nanocompositos laminares semiconductor-surfactante consisten de una estructura constituida de láminas inorgánicas del semiconductor respectivo, con moléculas orgánicas intercaladas entre las mismas. La matriz orgánica forma una bicapa laminar con un cierto grado de inclinación y entrecruzamiento entre las cadenas alquílicas del surfactante. La nanoestructura queda estabilizada por las interacciones electrostáticas entre la matriz inorgánica y la cabeza del surfactante.
- ❖ El desplazamiento en las brechas de energía a valores mayores en estos nanocompositos laminares semiconductor-surfactante, comparado con sus homólogos tridimensionales, refleja el efecto de confinamiento esperado para estos compuestos bidimensionales.
- ❖ La luminiscencia observada en estos semiconductores laminares corresponde a un confinamiento de las cargas transportadas en los estados superficiales o trampas; debido principalmente al incremento de defectos puntuales tipo vacancias de azufre u oxígeno y vacancias de Zn o Cd en estos materiales. La matriz semiconductor tiene una modificación de su estructura electrónica.
- ❖ El proceso de transferencia de carga, evaluado a través de la fotodegradación del azul de metileno, muestra una mayor eficiencia para los nanocompositos

laminares comparados con el semiconductor en volumen. Este comportamiento aparece asociado a un incremento de la eficiencia en la separación de la cargas ( $e^-_{BC}-h^+_{BV}$ ) dado tanto por el ancho de su brecha de energía, como por el confinamiento de estas cargas en los sitios de defectos que actúan como trampas; lo que lleva a una mayor actividad fotocatalítica en los compuestos híbridos orgánico-inorgánico semiconductores.

- ❖ Los resultados derivados del desarrollo de este trabajo constituyen un aporte importante para el conocimiento (i) de las reacciones químicas involucradas en la formación de estos materiales semiconductores orgánico-inorgánicos bidimensionales, (ii) del papel que juegan las interacciones orgánicas-inorgánicas para la estabilización de la estructura, (iii) de las propiedades ópticas y fotocatalíticas de estos materiales y (iv) del establecimiento de bases concretas para la relación de las nanoestructuras generadas con sus propiedades. Este conocimiento es una herramienta útil para aplicaciones potenciales de estos nuevos materiales híbridos semiconductor-surfactante.



## REFERENCIAS

1. J.-F. Reber, K. Meier, *J. Phys. Chem.*, **88**, No.24, (1984), 5903-5913.
2. B. A. Korgel, H. G. Monbouquette, *J. Phys. Chem.*, **100**, No.1, (1996), 346-351.
3. J. Rybczynsky, D. Banerjee, A. Kosiorek, M. Giersig, Z. F. Ren, *Nano Lett.*, **4**, No.10, (2004), 2037-2040.
4. J. H. Fendler, *Chem. Mater.*, **8** (1996), 1616-1624.
5. H. Weller, *Adv. Mater.*, **5**, N° 2, (1993), 88-95.
6. H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, N° 10, (1996), 1079-1081.
7. A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 13226-13239.
8. A. P. Alivisatos, *Science*, **271**, (1996), 933-937.
9. A. Henglein, *Chem. Rev.*, **89**, (1989), 1861-1873.
10. Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **95**, (1991), 525-532.
11. G. O. Ozin, A. C. Arsenault, *Nanochemistry- A Chemical Approach to Nanomaterials*, RSC Publishing. Published by The Royal Society of Chemistry, (2005), Pages 4-5.
12. A. Cortés, H. Gómez, R.E. Marotti, G. Riveros, E.A. Dalchiele, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **82**, (2004), 21-34.
13. C. Jeffrey Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.*, **11**, N° 7, (1999), 579-585.
14. C. Sánchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.*, **13**, (2001), 3061-3083.
15. J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH. Weinheim, Germany, (1995).
16. Y. Xia, J.A. Rogers, K.E. Paul, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **99**, (1999), 1823-1848.
17. J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **2**, (1976), 72. 1525.
18. T. Shimizu, *Chem. Rev.*, **105**, (2005), 1401-1443.
19. N.K. Raman, M.T. Anderson, C. Jeffrey Brinker, *Chem. Mater.* **8**, (1996), 1682-1701.
20. G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, (2000), 419-432.
21. G.D. Stucky, Q. Huo, D.I. Margolese, *Chem. Mater.*, **8**, (1996), 1147-1160.
22. A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schrodin, *Adv. Mater.*, **12**, N° 19, (2000), 1403-1419.
23. A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, (1997), 2373-2419.
24. G.D. Stucky, Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, *Chem. Mater.*, **6**, (1994), 1176-1191.
25. F. Schüth, *Chem. Mater.*, **13**, (2001), 3184-3195.
26. P.V. Braun, P. Osenar, S.I. Stupp, *Nature*, **380**, (1996), 325-328.
27. P. V. Braun, P. Osenar, V. Tohver, S. B. Kennedy, S.I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, (1999), 7302-7309.

28. J.C. Bailar Jr., H.J. Emeléus, Sir Ronald Nyholm y A. F. Trotman-Dickenson. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Editorial Board. Pergamon Press. 1975. Volumen 3. 209-214.
29. A. Kanazawa, T. Ikeda, Y. Nagase, *Chem. Mater.*, **12** (2000), 3776-3782.
30. A. Skoulios, V. Luzzati, Y. Nagase, *Nature*, **183** (1959), 1310-1312.
31. J.D. Martin, C.L. Keary, T.A. Thornton, M.P. Novotnak, J.W. Knutson, J. C.W. Folmer, *Nature Materials*, **5** (2006), 271-275.
32. F. A. Cotton, G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry. A comprehensive text*. Interscience Publishers. John Wiley & Sons. 1972. Third Edition. 511.
33. W.-T. Yao, S-H. Yu, Q-S. Wu, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, (2007), 623- 631.
34. J. M. Squerios, R. Machorro, L. E. Regalado, *Appl. Opt.*, **27**, (1988), 2549.
35. T. Saitoh, T. Yokogawa, T. Narusawa, *Jpn. J. App. Phys.*, **30**, (1991), 667.
36. I.K. Battisha, H. H. Afify, G. ABD El Fattah, Y. Badr, *FIZIKA A*, **11**, No.1, (2002), 31-42.
37. F. Gao, Q. Lu, S. Xie, D. Zhao, *Adv. Mater.*, **14**, No. 21, (2002). 1537-1540.
38. J. Joo, H.B. Na, T. Yu, J.H. Yu, Y.W. Kim, F. Wu, J.Z. Zhang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, No. 36, (2003). 11100-11105.
39. W. Chen, Y. Xu, Z. Lin, Z. Wang, L. Lin, *Solid State Commun.*, **105**, No. 2, (1998), 129-134.
40. W-H. Zhang, J-L. Shi, H-R. Chen, Zi-Le Hua, D-S. Yan, *Chem.Mater.*, **13**, (2001), 648-654.
41. W. Xu, Y. Liao, D. L. Akins, *J. Phys. Chem. B*, **106**, (2002), 11127-11131.
42. Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **92**, (1988), 4988-4994.
43. W. Chen, Z.G. Wang, Z.J. Lin, L.Y. Lin, *Solid State Commun.*, **101**, No. 5, (1997), 371-375.
44. J. R. Lakowicz, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999), 7613-7620.
45. H. Du, G. Q. Xu, W.S. Chin, *Chem. Mater.*, **14**, (2002), 4473-4479.
46. Y. Xiong, Y. Xie, Z. Li, X. Li, S. Gao, *Chem. Eur. J.*, **10**, (2004), 654-660.
47. B. A. Simmons, S. Li, V. T. John, G. L. McPherson, A. Bose, W. Zhou, J. He, *Nano Lett.*, **2**, No. 4, (2002), 263-268.
48. H. Fan, E.W. Leve, C. Scullin, J. Gabaldon, D. Tallant, S. Bunge, T. Boyle, M.C. Wilson, C. J. Brinker, *Nano Lett.*, **5**, No.4, (2005). 645-648.
49. Z-X. Deng, L. Li, Y. Li, *Inorg. Chem.*, **42**, (2003). 2331-2341.
50. Y. Li, H. Liao, Y. Ding, Y. Fan, Y. Zhang, Y. Qian, *Inorg. Chem.*, **38**, (1999). 1382-1387.
51. S-H Yu, M. Yoshimura, *Adv. Mater.*, **14**, No. 4, (2002), 296-300.
52. J. Li, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, *Solid State Commun.*, **130**, (2004), 619-622.
53. J. Li. Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, *Chem. Lett.*, **33**, No.6, (2004), 718-719.
54. L. Yang, Q. Shen, J. Zhou, K. Jiang, *Mater. Lett.*, **59**, (2005), 2889-2892.
55. P.S. Khiew, N.M. Huang, S. Radiman, Md. S. Ahmad, *Mater. Lett.*, **58**, (2003), 516-521.
56. X. Lu, H. Gao, J. Chen, D. Chao, W. Zhang, Y. Wei, *Nanotechnology*, **16**, (2005), 113-117.

57. M. Chen, Y. Xie, H. Chen, Z. Qiao, Y. Zhu, Y. Qian, *J. Coll. Interf. Sci.*, **229** (2000), 217-221.
58. J. Lin, E. Cates, P. A. Bianconi, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, (1994), 4738-4745.
59. C-S. Yang, D.D. Awschalom, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **14**, (2002), 1277-1284.
60. V. Tohver, P.V. Braun, M.U. Pralle, S.I. Stupp, *Chem. Mater.*, **9**, No. 7, (1997), 1496-1498.
61. X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Zhu, W. He, Y. Qian, *Chem. Mater.*, **13**, (2001), 1213-1218.
62. P.S. Khiew, S. Radiman, N.M. Huang, Md. S. Ahmad, K. Nadarajan, *Mater. Lett.*, **59**, (2005), 989-993.
63. H. Tang, G.Y. Xu, L.Q. Weng, L.J. Pan, L. Wang. *Acta Mater.*, **52**, (2004), 1489.
64. N.M. Huang, C.S. Kan, S. Radiman, *Appl. Phys., A Mater. Sci. Process*, **115**, (2002), 53.
65. D.B. Zhang, L.M. Qi, H.M. Cheng, J.M. Ma, *J. Coll. Interf. Sci.*, 246, (2002), 413-416.
66. O. Enea, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **90**, (1986), 301-306.
67. N. Kakuta, K.-H. Park, M. F. Finlayson, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, S. E. Webber, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **89**, (1985), 5028-5031.
68. H-C. Youn, S. Baral, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **92**, (1988), 6320-6327.
69. C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, *Thin Solid Films*, **336**, (1998), 213-217.
70. A.M. Roy, G.C. De, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **157**, (2003), 87-92.
71. C. Li, G. Fang, Q. Fu, F. Su, G. Li, X. Wu, X. Zhao, *J. Crystal Growth*, **292**, (2006), 19-25.
72. L. Vayssieres, K. Keis, S-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 3350-3352.
73. L. Tang, B. Zhou, Y. Tian, H. Bala, Y. Pan, S. Ren, Y. Wang, X. Lv, M. Li, Z. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **296**, (2007), 92-96.
74. M. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, **292**, (2001), 1897.
75. B. Wen, Y. Huang, J. J. Boland, *J. Phys. Chem. C*, **112**, (2008), 106-111.
76. S. Chakrabarti, S. Chaudhuri, *Mater. Chem. Phys.*, **87**, (2004), 196-200.
77. M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, M. Ozawa, K. Hiruma, *App. Phys. Lett.*, **61**, (1992), 2051.
78. C.K. Xu, G.D. Xu, Y.K. Liu, G.H. Wang, *Solid State Commun.*, **122**, (2002), 175.
79. P. T. Huy, T. T. An, N. D. Chien, Dojin Kim, *Adv. Mater. Research*, **31**, (2008), 68-70.
80. C. Li, G. Fang, Q. Fu, F. Su, G. Li, X. Wu, X. Zhao, *J. Crystal Growth*, **292**, (2006), 19-25.
81. H. Van den Rul, D. Mondelaers, M. K. Van Bael, J. Mullens, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **39**, (2006), 42-47.

82. Y. Sun, N. George Ndifor-Angwafor, D. Jason Riley, M. N.R. Ashfold, *Chem. Phys. Lett.*, **431**, (2006), 352-357.
83. B. Liu, H. Chun Zeng, *Langmuir*, **20**, No.10, (2004), 4196-4204.
84. U. Pal, P. Santiago, *J. Phys. Chem. B*, **109**, No. 32, (2005), 15317-15321.
85. H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, D. Que, *J. Phys. Chem. B*, **108**, No. 13, (2004), 3955-3958.
86. M. Movahedi, E. Kowsari, A. R. Mahjoub, I. Yavari, *Mater. Lett.*, **62**, (2008), 3856-3858.
87. D-F. Zhang, L-D. Sun, J. Zhang, Z-G. Yan, Ch-H. Yan, *Cryst. Growth Des.*, **8**, No. 10, (2008), 3609-3615.
88. J. Zhang, L. Sun, J. Yin, H. Su, C. Liao, C. Yan, *Chem. Mater.*, **14**, No. 10, (2002), 4172-4177.
89. K. Kakiuchi, E. Hosono, T. Kimura, H. Iami, S. Fujimara, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **39**, (2006), 63-72.
90. H. Imai, S. Iwai, S. Yamabi, *Chem. Lett.*, **33**, No. 6, (2004), 768-769.
91. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, **368**, (1994), 317-321.
92. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, (1994), 1176-1191.
93. K-S Choi, H. C. Lichtenegger, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, (2002), 12402-12403.
94. C. Boeckler, T. Oekermann, A. Feldhoff, M. Wark, *Langmuir*, **22**, (2006), 9427-9430.
95. L. Shen, N. Bao, K. Yanagisawa, K. Domen, C. A. Grimes, A. Gupta, *J. Phys. Chem. C*, **11**, No. 20, (2007), 7280-7287.
96. Y. Li, W. Cai, G. Duan, B. Cao, F. Sun, F. Lu, *J. Coll. Interf. Sci.*, **287**, (2005), 634-639.
97. H. Van den Rul, D. Mondelaers, M. K. Van Bael, J. Mullens, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **39**, (2006), 41-47.
98. Y. D. Wang, S. Zhang, C. L. Ma, H. D. Li, *J. Luminescence*, **126**, (2007), 661-664.
99. Y-de Wang, S. Zhang, X-Hui Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005), 727-731.
100. D.W. Bahnemann, C. Kormann, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 91, No. 14, (1987), 3789-3798.
101. P. Uthirakumar, C-H. Hong, E-K. Suh, Y-S. Lee, *Chem. Mater.*, **18**, No. 21, (2006), 4990-4992.
102. Z. Chen, L. Gao, *Cryst. Growth Des.*, **8**, No. 2, (2008), 460-464.
103. E. A. Meulenkaamp, *J. Phys. Chem. B*, **102**, No. 29, (1998), 5566-5572.
104. D.L. Bish & J. E. Post, *Modern Powder Diffraction*. Mineralogical Society of America, (1989), Vol 20, Pag.174.
105. K-H. S. Kung, K. F. Hayes, *Langmuir*, **9**, (1993), 263-267.
106. M. Maroncelli, H.L. Strauss, R.G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **82**, No 6, (1985), 2811-2824.
107. H. Hongping, F.L. Ray, Z. Jianxi, *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec.*

- Spectrosc.* **60**, 12, (2004), 2853-2859.
108. G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group. Frequencies Tables and Charts*. Third Edition. JOHN WILEY & SONS, LTD.
  109. R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, (1973-1974), edición 54<sup>th</sup>
  110. Y. Xi. W. Martens, H. He, R.L. Frost, *J. Therm. Anal. Cal.*, **81**, (2005), 91-97.
  111. *Natl. Bur. Stand (U.S.) Monogr.*, **25**, (1984), , 21, 134 (Tabla PDF N° 35-0762).
  112. C. Yeh, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **46**, (1997), 10086 (Tabla PDF 80-0020).
  113. C. Yeh, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **46**, (1997), 10086 (Tabla PDF 80-0006).
  114. C. Yeh, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **46**, (1997), 10086 (Tabla PDF 80-0028).
  115. S. Ogata, I.Miyazaki, Y. Tasaka, H. Tagaya, J. Kadokawa, K.Chiba, *J. Mater. Chem.*, **8**, (1998), 2813–2817.
  116. G.G. Carbajal, J. E. Ferreira, W. H. Schreiner, F. Wypych, *J. Coll. Interf. Sci.*, **330**, (2009), 352–358.
  117. F Celso, R.S. Mauler, A.S. Gomes, *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, **18**, No.2, (2008), 178–186.
  118. S. C. Zhang, X. G. Li, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **226**, (2003), 35-44.
  119. E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, *J. Coll. Interf. Sci.*, **272**, (2004), 391-398.
  120. W.W. Wendlandt, H.G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York, 1966.
  121. J. Llanos, R. Cortés, T. Guizouarn, O. Peña, *Mater. Research Bulletin*, **41**, (2006), 1266-1271.
  122. H. Deng, J.M. Hossenlopp, *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), 66-73.
  123. V. Luca, S. Djajanti, R. F. Howe, *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998), 10650-10657.
  124. J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, Li. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, (2006), 1773-1787.
  125. K. Sooklal, B. S. Cullum, S. Michael Angel, C.J. Murphy, *J. Phys. Chem.*, (1996), **100**, No. 11, 4551-4555.
  126. W. G Becker, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, (1983), **87**, No. 24, 4888-4893).
  127. P. Hu, Y. Liu, L. Fu, L. Cao, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, (2004), **108**, No. 3, 936-938.
  128. P. Roussignol, D. Ricard, K. C. Rustagi, C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am. B*, (1987), **4**, 5.
  129. W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, L. Lin, *App. Phys. Lett.*, (1997), **70**, No. 11, 1465-1467.
  130. W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, L. Lin, *J. App. Phys.*, (1997), **82**, No. 6, 3111-3115.
  131. W. Chen, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* (2000), Volume 4: Optical Properties, edited by H.S. Nalwa, Pag. 338.

132. L. Spanhel, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, No. 6, 2278-2284.
133. E. F. Hilinski, P. A. Lucas, Y. Wang, *J. Chem. Phys.*, (1988), **89**, 3435.
134. X. S. Zhao, J. Schroeder, P. D. Persans, T. G. Bilodeau, *Phys. Rev. B*, (1991), **43**, 12580.
135. I.K. Battisha, H.H. Afify, G. Abd el Fattah, Y. Badr, *FIZIKA A*, (2002), **11**, No. 1, 31-42.
136. K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voight, B.E. Gnade, *J. App. Phys.*, (1996), **79**, 7983.
137. X-D. Gao, X-M. Li, W-D, Yu, L. Li, J-J. Qiu, *Appl. Surf. Sci.*, (2007), **253**, 4060-4065.
138. B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, (2001), **79**, No. 7, 943-945.
139. L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr., *Chem. Rev.*, **95**, (1995), 735.
140. N. Shimizu, C. Ogino, M. F. Dadjour, T. Murata, *Ultrason. Sonochem.*, **14**, (2007), 184-190.
141. A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photob. A: Chem.*, **108**, (1997), 1-35.
142. S. K. Ghosh, S. Kundun, M. Mandal, T. Pal, *Langmuir*, **18**, (2002), 8756-8760.
143. S. Nath, S.K. Ghosh, S. Panigahi, T. Thundat, T. Pal, *Langmuir*, **20**, (2004), 7880-7883.
144. W. Mahmood Mat Yunus, C. Kok Sheng, *Suranaree J. Sci. Techn.*, **11**, (2004), No.2, 138-142.
145. M. Zapata-Torres, F. Chale-Lara, R. Castro-Rodríguez, O. Calzadilla Amaya, M. Meléndez-Lira, J.L. Peña, *Revista Mexicana de Física*, **51**, (2005), No.2, 138-143.
146. S.K. Kulkarni, U. Winkler, N. Deshmukh, P.H. Borse, R. Fink, E. Umbach, *App. Surf. Sci.*, **169-170**, (2001), 438-446.
147. M. O'Neil, J. Marohn, G. Mc.Lendon, *J. Phys. Chem.*, **94**, No. 10, (1990), 4356-4363.
148. D. Chatterjee, A. Mahata, *J. Photochem. Photob. A: Chem.*, **153**, (2002), 199-204.

## APÉNDICE A

### HALUROS METÁLICOS LAMINARES

#### A.1.- Balance de masa y carga utilizada en el cálculo de las fórmulas estequiométricas de los nanocompositos laminares: $M_wX_xOH_y(CnTA)_z$

Balance de Carga:  $w[M^{+}] * 2 + z[N^{+}] * 1 = x[X^{-}] * 1 + y[OH^{-}] * 1$

M: iones de Zn, Cd o mezcla

N: catión surfactante

X: haluro ( $Cl^{-}$  +  $Br^{-}$ )

Balance de Masa:  $[N^{+}] = [X^{-}]$

$$[M^{+2}] = (2-a)[X^{-}] + a[OH^{-}]$$

$$[X^{-}] = ([Zn^{+2}] - a[OH^{-}]) / (2-a)$$

$$[M]_{total} = [M] = 1 \quad (1)$$

$$[Surfactante]_{total} = [Surfactante] \quad (2)$$

$$[X^{-}]_{total} = [N^{+}] + (([M^{+2}] - a[OH^{-}]) / (2-a)) \quad (3)$$

$$[OH^{-}] = [M^{+2}] - ((2-a)[X^{-}] / a) \quad (4)$$

Hidrógeno restante =  $b[OH^{-}] + (1-b)[H_2O]$

Peso atómico del haluro =  $c(PaCl) + 1 - c(PaBr)$

En el balance de masa se tiene un sistema de ecuaciones de 4 ecuaciones con 4 incógnitas, las cuales se resuelven para obtener los valores de w,x,y,z en  $M_wX_xOH_y(CnTA)_z$

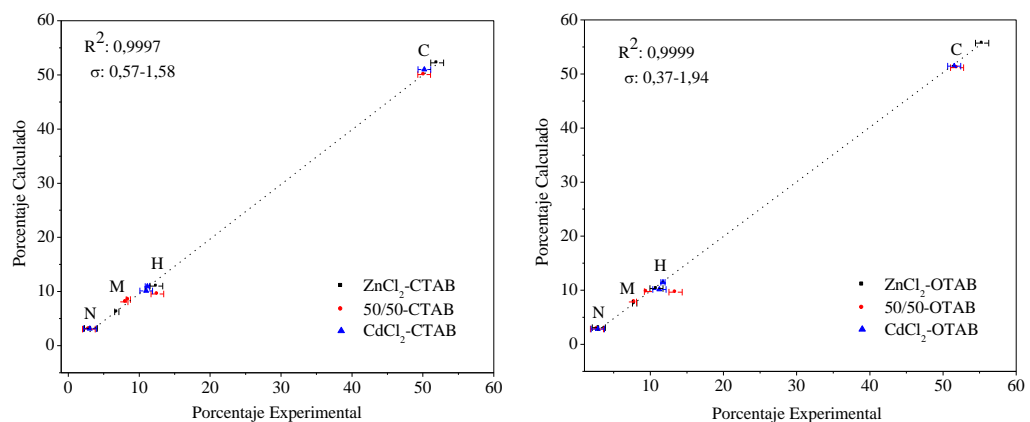


Figura A.1. Correlación entre el porcentaje experimental y el porcentaje calculado para la fórmula estequiométrica asignada a cada uno de los compuestos de haluros metálicos laminares.

**A.2.- Tablas de asignaciones y frecuencias de vibración, obtenidas de los espectros de FT-IR.**

Tabla AI. Sales de amonio CTAB, OTAB y los haluros metálicos laminares con ambos surfactantes

CTAB	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )			Asignación
	Zn <sub>1</sub> X <sub>3,6</sub> (OH) <sub>0,8</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>2,4</sub> ·6,5H <sub>2</sub> O	Zn <sub>0,62</sub> Cd <sub>0,38</sub> X <sub>2,2</sub> (OH) <sub>0,9</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,1</sub> ·0,16H <sub>2</sub> O	Cd <sub>1</sub> X <sub>3,5</sub> (OH) <sub>0,8</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>2,3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	
3016	3025	3024	3024	v <sub>s</sub> <sup>+</sup> N-CH <sub>3</sub> estiramiento antisimétrico
2919	2920	2920	2920	v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> estiramiento antisimétrico
2849	2851	2851	2851	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> estiramiento simétrico
1484	1470	1470	1470	δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> deformación tijera antisimétrica
962	965	966	966	C-C-C-C estiramiento simétrico
910	910	909	909	C-C-N estiramiento simétrico
726	722	722	722	ρ CH <sub>2</sub> vibración “rocking”
	205	238	202	M-X vibración M-O vibración
	266		246	
	263		261	

OTAB	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )			Asignación
	Zn <sub>1</sub> X <sub>3,3</sub> (OH) <sub>0,6</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,9</sub> ·5,8H <sub>2</sub> O	Zn <sub>0,58</sub> Cd <sub>0,42</sub> X <sub>2,04</sub> (OH) <sub>0,94</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>0,98</sub> ·0,18H <sub>2</sub> O	Cd <sub>1</sub> X <sub>3,2</sub> (OH) <sub>0,8</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	
3016	3024	3025	3025	v <sub>s</sub> <sup>+</sup> N-CH <sub>3</sub> estiramiento antisimétrico
2919	2919	2919	2919	v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> estiramiento antisimétrico
2849	2850	2850	2850	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> estiramiento simétrico
1484	1470	1471	1470	δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> deformación tijera antisimétrica
967	969	968	968	C-C-C-C estiramiento simétrico
912	911	910	910	C-C-N estiramiento simétrico
727	724	722	722	ρ CH <sub>2</sub> vibración “rocking”



**A.3.- Tablas de porcentajes de pérdidas de peso y temperaturas de transición, obtenidas por análisis térmico.**

Tabla AII. Pérdida de peso en los nanocompositos  $MCl_2$ -surfactante obtenidos por análisis termogravimétrico (TG).

Compuesto	Intervalo de temperatura con pérdida de peso(°C)	Temperatura a la cual ocurre la pérdida de peso(°C) <sup>a</sup>	Pérdida en cada intervalo (%) <sup>b</sup>	Pérdida total (%)
CTAB	200-400	267,7	-	99,9
ZnCl <sub>2</sub> -CTAB	30-100	65,0	2,2	97,3
	200-400	284,8	68,7	
	400-550	448,9	26,4	
(50% CdCl <sub>2</sub> /50% ZnCl <sub>2</sub> )CTAB	30-100	60,5	1,0	82,9
	200-400	310,8	69,2	
	400-550	440,2	12,7	
CdCl <sub>2</sub> -CTAB	200-400	264,6	74,6	74,6
		312,3		
ZnCl <sub>2</sub> -OTAB	30-100	73,5	1,0	96,9
	200-400	282,6	72,6	
	400-550	452,0	23,3	
(50% CdCl <sub>2</sub> /50% ZnCl <sub>2</sub> )OTAB	30-100	69,6	1,1	84,9
	200-400	289,8	70,1	
	400-550	445,1	13,7	
CdCl <sub>2</sub> -OTAB	200-400	280,6	73,8	73,8
		336,4		

<sup>a</sup> obtenida de la curva dTG/dT, <sup>b</sup> obtenido del área bajo la curva de la gráfica dTG/dT.

Tabla AIII. Transiciones de fases en los compuestos  $MCl_2$ -surfactante obtenidas de las curvas de DSC en el calentamiento, mostradas en la figura 25.

Compuesto	$T_I$ (°C)	$T_{II}$ (°C)	$T_{III}$ (°C)	$T_{desc}$ (°C)
CTAB	116,9	-	-	273,6
ZnCl <sub>2</sub> -CTAB	69,1	147,9	162,4	276,5
50% CdCl <sub>2</sub> /50% ZnCl <sub>2</sub> -CTAB	64,9-77,6	-	163,9	263,3
CdCl <sub>2</sub> -CTAB	81,9	152,7	175,5	272,1
ZnCl <sub>2</sub> -OTAB	72,8	142,5	160,1	280,6
50% CdCl <sub>2</sub> /50% ZnCl <sub>2</sub> -OTAB	74,9-90,4	-	162,3	284,6
CdCl <sub>2</sub> -CTAB	90,4	151,2	174,6	283,3

$T_I$ : desorción de solvente,  $T_{II}$  y  $T_{III}$ : transiciones de fase,  $T_{desc}$ : temperatura de descomposición.

Tabla AIV. Porcentaje del componente orgánico presente en los compuestos  $MCl_2$ -surfactante obtenidos por análisis elemental y termogravimétrico.

Compuesto	% de CnTA	
	Análisis elemental	Análisis termogravimétrico
ZnCl <sub>2</sub> -CTAB	67,6	68,7
50% CdCl <sub>2</sub> /50% ZnCl <sub>2</sub> -CTAB	65,7	69,2
CdCl <sub>2</sub> -CTAB	64,2	74,6
ZnCl <sub>2</sub> -OTAB	69,1	72,6
50% CdCl <sub>2</sub> /50% ZnCl <sub>2</sub> -OTAB	68,1	70,1
CdCl <sub>2</sub> -OTAB	65,6	73,8

**A.4.- Ángulo de inclinación versus porcentaje de entrecruzamiento, obtenido del modelo geométrico.**

Tabla AV. Ángulo de la dirección de las bicapas de surfactante intercaladas en los nanocompositos laminares haluro metálico-surfactante.

<b>Nanocompositos</b>	<b>Haluro metálico</b>	<b>Distancia interlaminar (nm)</b>	<b>Ángulo de inclinación (°)</b>
con CTAB	ZnCl <sub>2</sub>	3,13	34
	CdCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub>	3,04	37
	CdCl <sub>2</sub>	2,96	39
con OTAB	ZnCl <sub>2</sub>	3,74	27
	CdCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub>	3,48	35
	CdCl <sub>2</sub>	3,25	41

## APÉNDICE B

### SULFUROS METÁLICOS LAMINARES

#### B.1.- Balance de masa y carga utilizada en el cálculo de las fórmulas estequiométrías de los nanocompositos laminares: $M_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$

$$\text{Balance de Carga: } w[M^{+}]*2 + z[N^{+}]*1 = x[X^{-}]*1 + y[S^{-}]*2 + y[OH^{-}]*1$$

M: iones de Zn, Cd o mezcla

N: catión surfactante

X: haluro ( $Cl^{-}$  +  $Br^{-}$ )

$$\text{Balance de Masa: } [N^{+}] = [X^{-}]$$

$$[M^{+2}] = (2-a)[X^{-}] + a[OH^{-}]$$

$$[X^{-}] = ([M^{+2}] - a[OH^{-}]) / (2-a)$$

$$[M]_{\text{total}} = [M]_{\text{sulfuro}} + [M]_{\text{haluro}} = 1 \quad (1)$$

$$[\text{Surfactante}]_{\text{total}} = [\text{Surfactante}] \quad (2)$$

$$[S]_{\text{total}} = [M]_{\text{sulfuro}} \quad (3)$$

$$[X^{-}]_{\text{total}} = [N^{+}] + (([M^{+2}] - a[OH^{-}]) / (2-a)) \quad (4)$$

$$[OH^{-}] = [M^{+2}] - ((2-a)[X^{-}] / a) \quad (5)$$

$$\text{Hidrógeno restante} = b[OH^{-}] + (1-b)[H_2O]$$

$$\text{Peso atómico del haluro} = c(\text{Pa } Cl^{-}) + 1-c(\text{Pa } Br^{-})$$

$$M^{+2} = Zn^{+2} \text{ (Nanocompositos ZnS)}$$

$$Cd^{+2} \text{ (Nanocompositos CdS)}$$

$$wZn^{+2} + (1-w)Cd^{+2} \text{ (Nanocompositos mezclas ZnS-CdS)}$$

En el balance de masa se tiene un sistema de ecuaciones de 5 ecuaciones con 5 incógnitas, las cuales se resuelven para obtener los valores de w,v,x,y,z en  $M_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$ .

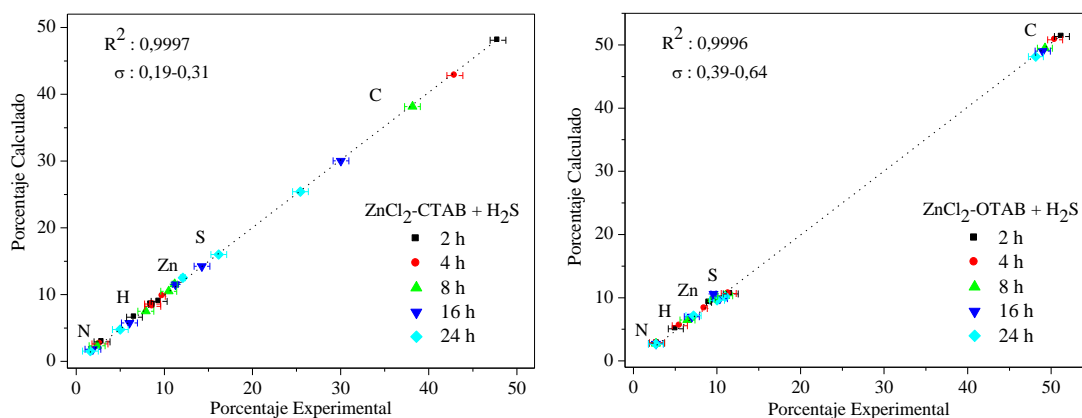


Figura B1. Correlación entre el porcentaje experimental y el porcentaje calculado para la fórmula estequiométrica asignada a cada uno de los nanocompositos laminares de ZnS ( $Zn_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$ ).

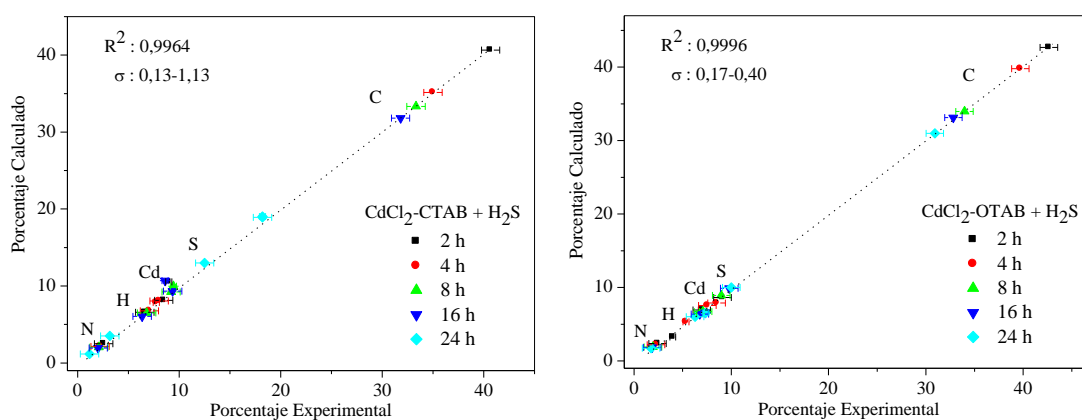


Figura B2. Correlación entre el porcentaje experimental y el porcentaje calculado para la fórmula estequiométrica asignada a cada uno de los nanocompositos laminares de CdS ( $Cd_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$ ).

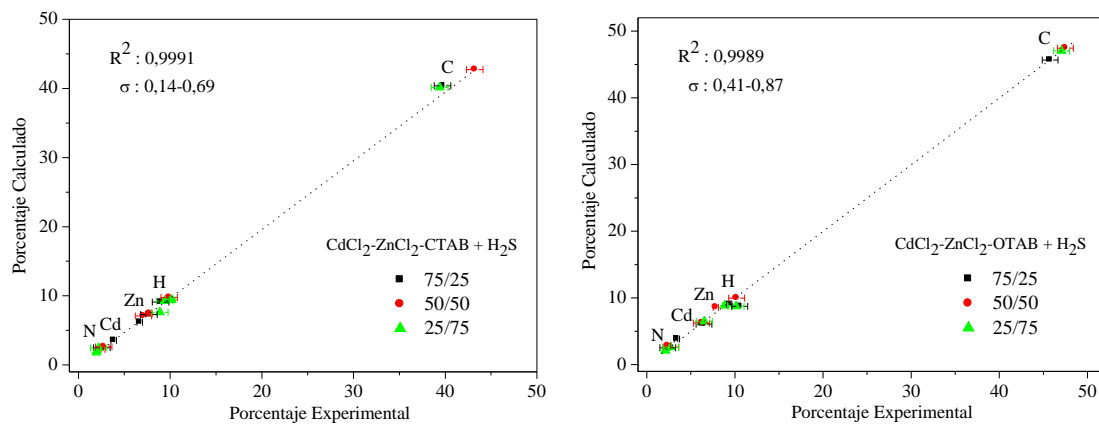


Figura B3. Correlación entre el porcentaje experimental y el porcentaje calculado para la fórmula estequiométrica asignada a cada uno de los nanocompositos laminares de mezcla  $\text{CdS-ZnS} (\text{Zn}_w\text{Cd}_{1-w}\text{S}_v\text{X}_x(\text{OH})_y(\text{CnTA})_z)$ .

**B.2.- Tablas de asignaciones y frecuencias de vibración, obtenidas de los espectros de FT-IR.**

Tabla BI. Sal de amonio (CTAB), haluro metálico ( $Zn_1X_{3,6}(OH)_{0,8}(C_{19}H_{42}N)_{2,4} \cdot 6,5H_2O$ ) y nanocompositos laminares  $Zn_1S_{0,55}X_{2,25}(OH)_{0,26}(C_{19}H_{42}N)_{1,61} \cdot 0,35H_2O$  (6,61 %S) y  $Zn_1S_{0,87}X_{0,42}(OH)_{0,08}(C_{19}H_{42}N)_{0,24} \cdot 0,15H_2O$  (16,17 %S).

CTAB	Número de Onda ( $cm^{-1}$ )			Asignación
	$Zn_1X_{3,6}(OH)_{0,8}(C_{19}H_{42}N)_{2,4} \cdot 6,5H_2O$	6,61 %S	16,17 %S	
	3510	3483	3424	vibración O-H
3016	3025	3024	3024	$\nu_s^+ N-CH_3$ estiramiento antisimétrico
2919	2920	2919	2920	$\nu_{as} CH_2$ estiramiento antisimétrico
2849	2851	2851	2851	$\nu_s CH_2$ estiramiento simétrico
	1629	1637	1619	vibración O-H
1484	1470	1469	1468	$\delta_s CH_2$ deformación tijera antisimétrica
962	965	964	964	C-C-C-C estiramiento simétrico
910	910	910	909	C-C-N estiramiento simétrico
726	722	722	722	$\rho CH_2$ vibración "rocking"
	205	201		Zn-X vibración
	266	267	194	Zn-O vibración
	263			
		316	288	Zn-S vibración
			334	

Tabla BII. Sal de amonio CTAB, haluro metálico ( $Cd_1X_{3,5}(OH)_{0,8}(C_{19}H_{42}N)_{2,3} \cdot 3H_2O$ ) y nanocompositos  $Cd_1S_{0,95}X_{1,7}(OH)_{0,05}(C_{19}H_{42}N)_{1,65} \cdot 3,6H_2O$  (9,21%S) y  $Cd_1S_{0,99}X_{0,18}(C_{19}H_{42}N)_{0,16}$  (12,51 %S).

CTAB	Número de Onda ( $cm^{-1}$ )			Asignación
	$Cd_1X_{3,5}(OH)_{0,8}(C_{19}H_{42}N)_{2,3} \cdot 3H_2O$	9,21 %S	12,51 %S	
	3450	3455	3450	vibración O-H
3016	3024	3023	3024	$\nu_s^+ N-CH_3$ estiramiento asimétrico
2919	2920	2919	2919	$\nu_{as} CH_2$ estiramiento antisimétrico
2849	2851	2851	2851	$\nu_s CH_2$ estiramiento simétrico
	1629	1624	1618	vibración O-H
1484	1470	1469	1468	$\delta_s CH_2$ deformación tijera antisimétrica
962	966	965	964	C-C-C-C estiramiento simétrico
910	909	908	907	C-C-N estiramiento simétrico
726	722	722	721	$\rho CH_2$ vibración "rocking"
	202	202	208	Cd-X vibración
	246	242	252	Cd-O vibración
	261	258		
		274	277	vibración Cd-S
			304	

Tabla BIII. Sal de amonio CTAB, haluro metálico  $Zn_{0,62}Cd_{0,38}X_{2,2}(OH)_{0,9}(C_{19}H_{42}N)_{1,1} \cdot 0,16H_2O$  y el nanocomposito  $Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$ .

Número de Onda ( $cm^{-1}$ )			Asignación
CTAB	Haluro metálico	Nanocomposito	
	3475	3474	vibración O-H
3016	3024	3023	$\nu_s^+$ N-CH <sub>3</sub> estiramiento asimétrico
2919	2920	2919	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> estiramiento antisimétrico
2849	2851	2851	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> estiramiento simétrico
	1628	1628	Vibración O-H
1484	1470	1469	$\delta_s$ CH <sub>2</sub> deformación tijera antisimétrica
962	965	965	C-C-C-C estiramiento simétrico
910	909	908	C-C-N estiramiento simétrico
726	722	722	$\rho$ CH <sub>2</sub> vibración "rocking"
	238		M-X vibración
		248	M-S vibración

### B.3.- Tablas de porcentajes de pérdidas de peso y temperaturas de transición, obtenidas por análisis térmico.

Tabla BIV. Pérdida de peso en dos nanocompositos laminares de ZnS  $Zn_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$  obtenidos por análisis termogravimétrico (TG).

Compuesto	Intervalos de temperatura con pérdida de peso ( $^{\circ}C$ )	Temperatura a la cual ocurre la pérdida de peso ( $^{\circ}C$ ) <sup>a</sup>	Pérdida en cada intervalo (%) <sup>b</sup>	Pérdida total (%)	Análisis elemental % CnTA
$Zn_1S_{0,87}X_{0,42}(OH)_{0,08}(C_{19}H_{42}N)_{0,24} \cdot 0,15H_2O$	150-400	248,7 310,5	32,2	32,2	32,1
$Zn_1S_{0,52}X_{1,9}(OH)_{0,37}(C_{21}H_{46}N)_{1,31} \cdot 7,7H_2O$	30-100	69,6	2,4		62,9
	200-400	287,3 371,2	63,0		
	400-550	459,8	23,3	88,7	

<sup>a</sup> obtenida de la curva (dTG/dt), <sup>b</sup> obtenido del área bajo la curva de la gráfica dTG/dT



Tabla BV. Transiciones de fases en dos nanocompositos laminares de ZnS,  $Zn_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$ , obtenidas de las curvas de DSC en el calentamiento, mostradas en la figura 36.

Compuesto	T <sub>I</sub> (°C)	T <sub>II</sub> (°C)	T <sub>III</sub> (°C)	T <sub>desc</sub> (°C)
$Zn_1S_{0,87}X_{0,42}(OH)_{0,08}(C_{19}H_{42}N)_{0,24} \cdot 0,15H_2O$	59,7	105,8	156,5	247,0
$Zn_1S_{0,52}X_{1,9}(OH)_{0,37}(C_{21}H_{46}N)_{1,31} \cdot 7,7H_2O$	74,9	142,5	158,5	253,0

T<sub>I</sub>: desorción de solvente, T<sub>II</sub> y T<sub>III</sub>: transiciones de fase, T<sub>desc</sub>: temperatura de descomposición

Tabla BVI. Pérdida de peso en dos compuestos laminares de CdS  $Cd_wS_vX_xOH_y(CnTA)_z$  obtenidos por análisis termogravimétrico (TG).

Compuesto	Intervalos de temperatura a con pérdida de peso(°C)	Temperatura a la cual ocurre la pérdida de peso (°C) <sup>a</sup>	Pérdida en cada intervalo (%) <sup>b</sup>	Pérdida total (%)	Análisis Elemental 1 % CnTA
$Cd_1S_{0,95}X_{1,7}(OH)_{0,05}(C_{19}H_{42}N)_{1,65} \cdot 3,6H_2O$	200-400	281,8 348,7	45,1	45,1	42,2
$Cd_1S_{0,73}X_{0,79}(OH)_{0,21}(C_{21}H_{46}N)_{0,46} \cdot 0,9H_2O$	200-400	270,2 337,1	39,8	39,8	41,5

<sup>a</sup> obtenida de la curva dTG/dT, <sup>b</sup> obtenido del área bajo la curva de la gráfica dTG/dT

Tabla BVII. Transiciones de fases en los compuestos  $Cd_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$ , obtenidas de las curvas de DSC en el calentamiento, mostradas en la figura 42.

Compuesto	T <sub>I</sub> (°C)	T <sub>II</sub> (°C)	T <sub>desc</sub> (°C)
$Cd_1S_{0,95}X_{1,7}(OH)_{0,05}(C_{19}H_{42}N)_{1,65} \cdot 3,6H_2O$	83,6	153,0	276,5
$Cd_1S_{0,73}X_{0,79}(OH)_{0,21}(C_{21}H_{46}N)_{0,46} \cdot 0,9H_2O$	90,8	150,6	257,5

T<sub>I</sub>: desorción de solvente, T<sub>II</sub> y T<sub>III</sub>: transiciones de fase, T<sub>desc</sub>: temperatura de descomposición

Tabla BVIII. Pérdida de peso en dos compuestos laminares de las mezclas CdS-ZnS en los dos surfactantes  $(Zn_wCd_{1-w}S_vX_x(OH)_y(CnTA)_z)$  obtenidos por análisis termogravimétrico (TG).

Compuesto	Intervalos de temperatura con pérdida de peso (°C)	Temperatura a la cual ocurre la pérdida de peso (°C) <sup>a</sup>	Pérdida en cada intervalo (%) <sup>b</sup>	Pérdida total (%)	Análisis Elemental 1% CnTA
$Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$	30-100	61,0	1,0	87,2	55,9
	200-400	281,2 348,2	64,1		
	400-550	527,1	22,1		
$Zn_{0,84}Cd_{0,16}S_{0,62}X_{1,81}OH_{0,15}(C_{19}H_{42}N)_{1,2} \cdot 4,2H_2O$	30-100	65,3	1,3	83,9	60,4
	200-400	288,4 339,7	62,8		
	400-550	509,8	19,8		

<sup>a</sup> obtenida de la curva dTG/dT, <sup>b</sup> obtenido del área bajo la curva de la gráfica dTG/dT

Tabla BIX. Transiciones de fases en los compuestos laminares mezclas CdS-ZnS en los dos surfactantes  $(Zn_wCd_{1-w}S_vX_x(OH)_y(CnTA)_z)$ , obtenidas de las curvas de DSC en el calentamiento, mostradas en la figura 46.

Compuesto	T <sub>I</sub> (°C)	T <sub>desc</sub> (°C)	T <sub>III</sub> (°C)
$Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$		246,4	
	61,2-79,9	280,6	526,9
		327,9	
		362,4	
$Zn_{0,84}Cd_{0,16}S_{0,62}X_{1,81}OH_{0,15}(C_{19}H_{42}N)_{1,2} \cdot 4,2H_2O$		278,1	
	69,9-87,6	334,7	514,3

T<sub>I</sub>: desorción de solvente, T<sub>desc</sub>: temperatura de descomposición, T<sub>III</sub>: temperatura descomposición de otra fase

## APÉNDICE C

### NANOCOMPOSITOS LAMINARES DE ÓXIDO DE ZINC.

**C.1.- Balance de masa y carga utilizada en el cálculo de las fórmulas estequiométrías de los nanocompositos laminares de ZnO:**

**C.1.1.- Óxido de zinc en ácido carboxílico:  $Zn_wO_xH_y(C_nH_{2n-1}O_2)_z$**

Balance de Carga:  $w[Zn^{+2}] + y[H^+] = x[O^{-2}] + z[COO^-]$

Balance de Masa:

$$[Zn^{+2}] = [O^{-2}]$$

$$[H^+] = [COO^-]$$

$$[Zn^{+2}] + [H^+] = [O^{-2}] + [COO^-] \quad (\text{Carga cero})$$

$$[Zn]_{total} = 1 \quad (1)$$

$$[\text{Surfactante}]_{total} = [C_nH_{2n-1}O_2^-] \quad (2)$$

$$\text{Hidrógeno restante} = b[H^+] + (1-b)[H_2O] \quad (3)$$

$$[O^{-2}] = [Zn^{+2}] + [H^+] - [COO^-] \quad (4)$$

En el balance de masa se tiene un sistema de ecuaciones de 4 ecuaciones con 4 incógnitas, las cuales se resuelven para obtener los valores de w,x,y,z en  $Zn_wO_xH_y(C_nH_{2n-1}O_2)_z$ .

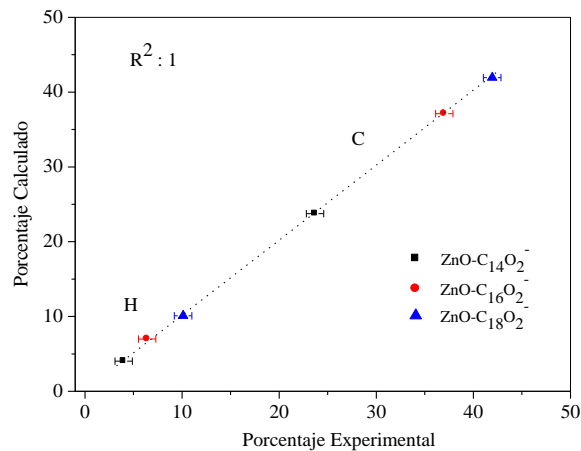


Figura C1. Correlación entre el porcentaje experimental y el porcentaje calculado para la fórmula estequiométrica asignada para cada uno de los nanocompositos laminares de ZnO-alkilcarboxilato

**C.1.2.- Óxido de zinc en amina:  $Zn_wO_x(OH)_y(C_nH_{2n+1}NH_3^+)_z$**

Balance de Carga:  $w[Zn^{+2}] + z[NH_3^+] * 1 = x[O^{-2}] * 2 + y[OH^{-}] * 1$

Balance de Masa:

$$\begin{aligned} [Zn^{+2}] &= [O^{-2}] \\ [N^+] &= [OH^-] \\ [Zn^{+2}] + [N^+] &= [O^{-2}] + [OH^-] \quad (\text{Carga cero}) \end{aligned}$$

$[Zn]_{total} = 1$  (1)

$[Amina]_{total} = [C_nH_{2n+1}NH_3^+]$  (2)

Hidrógeno restante =  $b[OH^-] + (1-b)[H_2O]$  (3)

$[O^{-2}] = [Zn^{+2}] + [N^+] - [OH^-]$  (4)

En el balance de masa se tiene un sistema de ecuaciones de 4 ecuaciones con 4 incógnitas, las cuales se resuelven para obtener los valores de w,x,y,z en  $Zn_wO_xH_y(C_nH_{2n-1}O_2^-)_z$ .

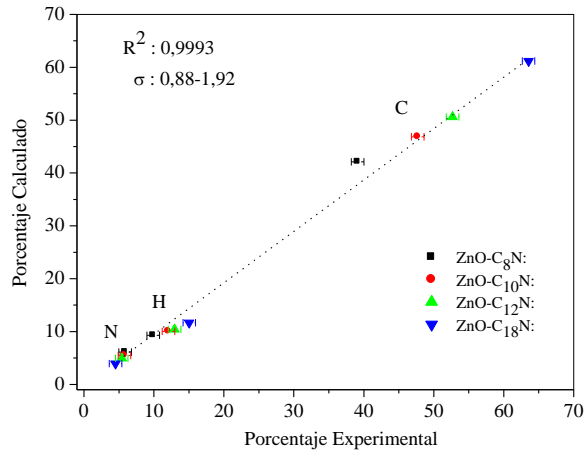


Figura C2. Correlación entre el porcentaje experimental y el porcentaje calculado para la fórmula estequiométrica asignada para cada uno de los nanocompositos laminares de ZnO-alkilamino.

### C.1.3.- Óxido de zinc en alquilsulfonato: $Zn_wO_xH_y(C_{16}H_{33}SO_3^-)_z$

Balance de Carga:  $w[Zn^{+2}] + y[H^{+}] = x[O^{-2}] + z[SO_3^{-}]$

Balance de Masa:

$$[Zn^{+2}] = [O^{-2}]$$

$$[H^{+}] = [SO_3^{-}]$$

$$[Zn^{+2}] + [H^{+}] = [O^{-2}] + [SO_3^{-}] \quad (\text{Carga cero})$$

$$[Zn]_{total} = 1 \quad (1)$$

$$[\text{Surfactante}]_{total} = [C_{16}H_{33}SO_3^{-}] \quad (2)$$

$$\text{Hidrógeno restante} = b[H^{+}] + (1-b)[H_2O] \quad (3)$$

$$[O^{-2}] = [Zn^{+2}] + [H^{+}] - [SO_3^{-}] \quad (4)$$

En el balance de masa se tiene un sistema de ecuaciones de 4 ecuaciones con 4 incógnitas, las cuales se resuelven para obtener los valores de w,x,y,z en  $Zn_wO_xH_y(C_{16}H_{33}SO_3^-)_z$ .

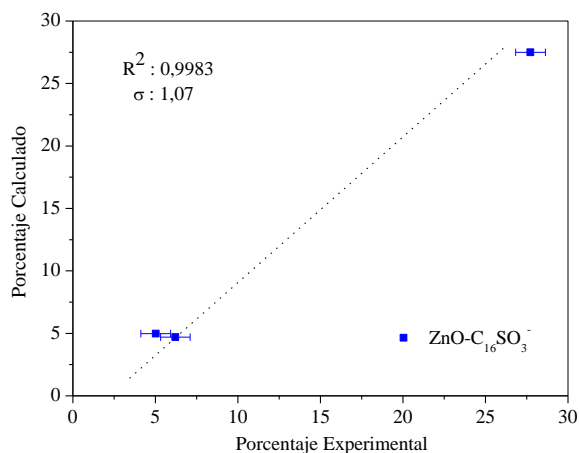


Figura C3. Correlación entre el porcentaje experimental y el porcentaje calculado para la fórmula estequiométrica asignada para cada uno de los nanocompositos laminares de ZnO-alquilsulfonato.

**C.2.- Tablas de asignaciones y frecuencias de vibración, obtenidas de los espectros de FT-IR.**

Tabla CI. Ácido mirístico (C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>), ácido palmítico (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>), ácido esteárico (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>) y los nanocompositos de ZnO obtenidos en estos ácidos carboxílicos.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )						Asignación
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	ZnO-C <sub>14</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	ZnO-C <sub>16</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	ZnO-C <sub>18</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	3423		3424		3423	-OH estiramiento
	2955		2955		2955	v <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> estiramiento antisimétrico
2918	2920	2918	2919	2918	2919	v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> estiramiento antisimétrico
2849	2849	2849	2850	2849	2850	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> estiramiento simétrico
		2674		2664		-OH estiramiento asociado ácido carboxílico
1701		1702		1703		vC=O estiramiento, como dímero
	1596 1560		1597 1559		1596 1553	R-CO <sub>2</sub> -Zn estiramiento antisimétrico carboxilato
1469	1466	1468	1468	1469	1468	δ CH <sub>2</sub> deformación vibracional -COOH
1433		1432		1432		combinación de bandas debido al acoplamiento entre: vC-O estiramiento de dímero δO-H deformación en el plano
	1413 1396		1413 1396		1415 1396	R-CO <sub>2</sub> -Zn estiramiento simétrico carboxilato
1291 1088	1109	1295 1099	1109	1298 1103	1109	vC-O estiramiento
940		940	946	943	947	δO-H...O deformación vibracional fuera del plano (dímero)
721	723	722	721	723	722	ρ CH <sub>2</sub> vibración "rocking"
685	679	686	679	687	679	δC-O deformación vibracional
	619		620		620	Zn-O vibración
			471			
	460 280		413 284 276		473 280	Zn-O vibración

Tabla CII. Dodecilamina(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>2</sub>), Octadecilamina(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>NH<sub>2</sub>) y los diferentes nanocompositos de ZnO obtenidos en aminas

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )						Asignación
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> NH <sub>2</sub>	ZnO-C <sub>8</sub> N:	ZnO-C <sub>10</sub> N:	ZnO-C <sub>12</sub> N:	ZnO-C <sub>18</sub> N:	
3332	3333	3283	3285	3288	3296	v <sub>as</sub> NH <sub>2</sub> estiramiento antisimétrico
	3257 3167	3142	3144	3144	3143	v <sub>s</sub> NH <sub>2</sub> estiramiento simétrico
		3231	3234	3237	3237	v <sub>as</sub> NH <sub>3</sub> estiramiento antisimétrico, en el grupo -CH <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
2956	2957	2959*	2958*	2955*	2955*	v <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> estiramiento antisimétrico *v <sub>s</sub> NH <sub>3</sub> estiramiento simétrico, en el grupo -CH <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
2920	2919	2923	2922	2921	2920	v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> estiramiento antisimétrico
		2876	2875			v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> estiramiento antisimétrico
2852	2851	2854	2852	2849	2849	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> estiramiento antisimétrico
1649 1568	1647 1568	1589	1587	1576	1583	δNH <sub>2</sub> vibración bending (scissoring)
1489	1468	1469	1468	1467	1469	δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> banda scissoring
1387	1388	1379 1364	1379	1378	1378	δCH <sub>2</sub> vibración wagging
1316	1317					δCH <sub>2</sub> vibración twisting
1155	1156	1164	1162	1163	1160	δNH <sub>2</sub> vibración rocking/twisting vC-N estiramiento
890 817	932 893					δN-H vibración out-of-plane bending
721	722	724	722	722	721	ρCH <sub>2</sub> vibración "rocking"
		654 634	653 633	654 626	652 624	Zn-O vibración
		554		556	556	Zn-O vibración
463		462	466	482		δC-N vibración de deformación
		296	299 286	359 304	305 285	Zn-O vibración

Tabla CIII. Asignaciones vibracionales de los espectros FTIR para la sal del surfactante ( $C_{16}H_{33}SO_3^-Na^+$ ), y el nanocomposito  $ZnO-C_{16}SO_3^-$ .

Número de Onda ( $cm^{-1}$ )		Asignación
$C_{16}H_{33}SO_3^-Na^+$	$ZnO-C_{16}SO_3^-$	
3448	3449	O-H estiramiento
	2956	$v_{as} CH_3$ estiramiento antisimétrico
2920	2918	$v_{as} CH_2$ estiramiento antisimétrico
2850	2850	$v_s CH_2$ estiramiento simétrico
1465	1453	$\delta_s CH_2$ banda "scissoring"
1174	1180	$v_{as} SO_3$ estiramiento antisimétrico
1065	1068	$v_s SO_3$ estiramiento simétrico
889	883	$vS-O$ estiramiento
801	797	$vC-S$ estiramiento
724	721	$\rho CH_2$ vibración "rocking"
616	622	$vC-S$ estiramiento
555	534	$\delta SO_2$
526		vibración de deformación
	476	
	421	Zn-O vibración
	280	(banda ancha)



**C.3.- Tablas de porcentajes de pérdidas de peso y temperaturas de transición, obtenidas por análisis térmico.**

Tabla CIV. Pérdida de peso en los nanocompositos ZnO-ácido carboxílico obtenidos por análisis termogravimétrico (TG).

Compuesto	Intervalos de temperatura con pérdida de peso (°C)	Temperatura a la cual ocurre la pérdida de peso (°C) <sup>a</sup>	Pérdida en cada intervalo (%) <sup>b</sup>	Pérdida total (%)	Análisis Elemental (%)
ZnO-C <sub>14</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	25-100	58,1	11,2	43,6	27,7
	100-400	215,9	7,4		
	400-550	440,8	25,0		
ZnO-C <sub>16</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	25-100	64,0	1,6	48,7	43,4
	100-400	178,2	7,3		
	400-550	218,5 436,8	39,8		
ZnO-C <sub>18</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	25-100	74,2	1,1	56,4	52,1
	100-400	180,6 390,9	5,8		
	400-550	449,1	49,5		

<sup>a</sup> obtenida de la curva dTG/dT, <sup>b</sup> obtenido del área bajo la curva de la gráfica dTG/dT.

Tabla CV. Transiciones de fase en los nanocompositos ZnO-ácido carboxílico obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el calentamiento, mostradas en la figura 56a.

Compuesto	T <sub>I</sub> (°C)	T <sub>II</sub> (°C)	T <sub>III</sub> (°C)	T <sub>IV</sub> (°C)	T <sub>desc</sub> (°C)	T <sub>V</sub> (°C)
ZnO-C <sub>14</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	70,7	143,9	159,9	179,8	225,8	454,1
ZnO-C <sub>16</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	74,9	-	151,0	182,1	212,7	448,9
ZnO-C <sub>18</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	76,4	110,7	154,3	183,1	393,9	458,9

Tabla CVI. Pérdida de peso en los nanocompositos ZnO-amina obtenidos por análisis termogravimétrico (TG).

Compuesto	Intervalos de temperatura con pérdida de peso (°C)	Temperatura a la cual ocurre la pérdida de peso (°C) <sup>a</sup>	Pérdida en cada intervalo (%) <sup>b</sup>	Pérdida total (%)	Análisis Elemental (%)																								
ZnO-C <sub>8</sub> N:	100-400	164,3 245,1 346,8	61,4	88,9	54,9																								
	400-550	478,1	27,5			ZnO-C <sub>10</sub> N:	100-400	328,4 378,9	64,4	85,3	65,6	400-550	515,2	20,9	ZnO-C <sub>12</sub> N:	100-400	298,9	63,9	81,6	71,0	400-550	449,4	17,7	ZnO-C <sub>18</sub> N:	100-400	300,2 373,8	60,6	92,8	83,1
ZnO-C <sub>10</sub> N:	100-400	328,4 378,9	64,4	85,3	65,6																								
	400-550	515,2	20,9			ZnO-C <sub>12</sub> N:	100-400	298,9	63,9	81,6	71,0	400-550	449,4	17,7	ZnO-C <sub>18</sub> N:	100-400	300,2 373,8	60,6	92,8	83,1	400-550	445,9	32,2						
ZnO-C <sub>12</sub> N:	100-400	298,9	63,9	81,6	71,0																								
	400-550	449,4	17,7			ZnO-C <sub>18</sub> N:	100-400	300,2 373,8	60,6	92,8	83,1	400-550	445,9	32,2															
ZnO-C <sub>18</sub> N:	100-400	300,2 373,8	60,6	92,8	83,1																								
	400-550	445,9	32,2																										

<sup>a</sup> obtenida de la curva dTG/dT, <sup>b</sup> obtenido del área bajo la curva de la gráfica dTG/dT.

Tabla CVII. Transiciones de fase en los compuestos ZnO-amina obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el calentamiento, mostradas en la figura 56b.

Compuesto	T <sub>I</sub> (°C)	T <sub>II</sub> (°C)	T <sub>desc</sub> (°C)	T <sub>IV</sub> (°C)
ZnO-C <sub>8</sub> N:	147,8	189,4	343,2	493,8
ZnO-C <sub>10</sub> N:	144,8	182,5	376,8	528,7
ZnO-C <sub>12</sub> N:	139,0	174,1	367,6	481,9

ZnO-C <sub>18</sub> N:	110,6	130,6	359,3	459,6
------------------------	-------	-------	-------	-------

Tabla CVIII. Pérdida de peso del compuesto ZnO-alkilsulfonato obtenido por análisis termogravimétrico (TG).

Compuesto	Intervalos de temperatura con pérdida de peso (°C)	Temperatura a la cual ocurre la pérdida de peso (°C) <sup>a</sup>	Pérdida en cada intervalo (%) <sup>b</sup>	Pérdida total (%)	Análisis Elemental (%)
ZnO-C <sub>16</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100-400	206,5	6,4	34,0	32,8
	400-550	502,9	27,6		

<sup>a</sup> obtenida de la curva dTG/dT, <sup>b</sup> obtenido del área bajo la curva de la gráfica dTG/dT.

Tabla CIX. Transiciones de fase en el compuesto ZnO-alkilsulfonato obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el calentamiento, mostradas en la figura 56c.

Compuesto	T <sub>I</sub> (°C)	T <sub>II</sub> (°C)	T <sub>III</sub> (°C)	T <sub>desc</sub> (°C)
ZnO-C <sub>16</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	113,3	257,5	286,4	511,4

#### C.4.- Propiedades estructurales de los agentes directores de estructura utilizados.

Tabla CX. Diámetro del grupo cabeza y longitud de la cadena hidrocarbonada de ácidos carboxílicos, aminas y hexadecilsulfonato.

Agente director de estructura	Grupo cabeza	Diámetro de la cabeza (nm)	Cadena	Longitud de la cadena (nm)	Longitud Total (nm)	Distancia interlaminar del nanocomposito (nm)
Ácido Mirístico	COO <sup>-</sup>	0,29	C14	1,98	2,27	3,94
Ácido Palmítico			C16	2,28	2,57	4,69
Ácido Esteárico			C18	2,58	2,87	4,90
Octilamina	<sup>+</sup> NH <sub>3</sub>	0,25	C8	1,07	1,32	2,35
Decilamina			C10	1,37	1,62	2,78
Dodecilamina			C12	1,68	1,93	2,74
Octadecilamina			C18	2,59	2,84	4,13
Hexadecilsulfonato	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,35	C16	2,28	2,63	4,70

#### C.5.- Razón de intercalación teórica y experimental

Tabla CXI. Razón de intercalación teórica máxima (It) y experimental (Ie)

Nanocomposito	Área lámina ZnO (m <sup>2</sup> )	Área Cabeza surfactante (nm <sup>2</sup> )	It Zn:Surf	Ie Zn:Surf		
(ZnO) <sub>1</sub> H <sub>0,17</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>0,17</sub> · 0,01H <sub>2</sub> O	0,91	0,66	1:2,7	1:0,17		
(ZnO) <sub>1</sub> H <sub>0,36</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>0,36</sub> · 0,7H <sub>2</sub> O				1:0,36		
(ZnO) <sub>1</sub> H <sub>0,91</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>0,91</sub> · 7,1H <sub>2</sub> O				1:0,91		
(ZnO) <sub>1</sub> (OH) <sub>1,01</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>1,01</sub> · 0,02H <sub>2</sub> O		0,49	1:3,7	1:1,01		
(ZnO) <sub>1</sub> (OH) <sub>1,07</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>1,07</sub> · 0,3H <sub>2</sub> O				1:1,07		
(ZnO) <sub>1</sub> (OH) <sub>1,05</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>1,05</sub> · 0,22H <sub>2</sub> O				1:1,05		
(ZnO) <sub>1</sub> (OH) <sub>1,25</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>1,25</sub> · 0,06H <sub>2</sub> O				1:1,25		
(ZnO) <sub>1</sub> H <sub>0,21</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>0,21</sub> · 0,05H <sub>2</sub> O				0,96	1:1,8	1:0,21

## APÉNDICE D

### PROPIEDADES ÓPTICAS Y FOTOCATALÍTICAS DE LOS NANOCOMPOSITOS LAMINARES DE ZnS, CdS, CdS-ZnS y ZnO.

#### D.1.- Brechas de energía de los nanocompositos laminares semiconductor-surfactante.

Tabla DI. Brecha de energía ( $E_g$ ) de los nanocompositos laminares de ZnS ( $Zn_wS_vX_x(OH)_y(CnTA)_z$ ) comparado con el ZnS “bulk”.

Compuesto	Contenido de azufre (%)	$E_g$ $\pm 0,01$ (eV) <sup>a</sup>
ZnS bulk	-	3,68
$Zn_1S_{0,55}X_{2,25}(OH)_{0,26}(C_{19}H_{42}N)_{1,61} \cdot 0,35H_2O$	6,61	3,76
$Zn_1S_{0,56}X_{1,89}(OH)_{0,24}(C_{19}H_{42}N)_{1,25} \cdot 2,4H_2O$	8,66	3,79
$Zn_1S_{0,64}X_{1,46}(OH)_{0,20}(C_{19}H_{42}N)_{0,94} \cdot 3,5H_2O$	10,50	3,80
$Zn_1S_{0,76}X_{1,13}(OH)_{0,10}(C_{19}H_{42}N)_{0,75} \cdot 2,2H_2O$	14,27	3,77
$Zn_1S_{0,87}X_{0,42}(OH)_{0,08}(C_{19}H_{42}N)_{0,24} \cdot 0,15H_2O$	16,17	3,78
$Zn_1S_{0,45}X_{2,08}(OH)_{0,46}(C_{21}H_{46}N)_{1,44} \cdot 6,8H_2O$	5,07	3,80
$Zn_1S_{0,47}X_{2,23}(OH)_{0,41}(C_{21}H_{46}N)_{1,58} \cdot 9,2H_2O$	5,55	3,79
$Zn_1S_{0,52}X_{1,9}(OH)_{0,37}(C_{21}H_{46}N)_{1,31} \cdot 7,7H_2O$	6,47	3,72
$Zn_1S_{0,54}X_{1,82}(OH)_{0,30}(C_{21}H_{46}N)_{1,20} \cdot 5,1H_2O$	6,99	3,80
$Zn_1S_{0,55}X_{1,86}(OH)_{0,27}(C_{21}H_{46}N)_{1,23} \cdot 4,7H_2O$	7,20	3,77

<sup>a</sup> la incertidumbre es  $\pm 0,01$ eV <sup>(122)</sup>

Tabla DII. Brecha de energía ( $E_g$ ) de los nanocompositos laminares de CdS ( $Cd_wS_vX_xOH_y(CnTA)_z$ ) comparado con el CdS “bulk”.

Compuesto	Contenido de azufre (%)	$E_g$ $\pm 0,01(eV)^a$
CdS bulk	-	2,34
$Cd_1S_{0,54}X_{2,58}(OH)_{0,24}(C_{19}H_{42}N)_{1,9} \cdot 6,3H_2O$	6,62	2,44
$Cd_1S_{0,93}X_{2,25}(OH)_{0,09}(C_{19}H_{42}N)_{2,2} \cdot 2,9H_2O$	8,03	2,47
$Cd_1S_{0,95}X_{1,7}(OH)_{0,05}(C_{19}H_{42}N)_{1,65} \cdot 3,6H_2O$	9,21	2,46
$Cd_1S_{0,95}X_{0,74}(OH)_{0,09}(C_{19}H_{42}N)_{0,73} \cdot 0,8H_2O$	9,36	2,39
$Cd_1S_{0,99}X_{0,18}(C_{19}H_{42}N)_{0,16}$	12,51	2,56
$Cd_1S_{0,58}X_{1,49}(OH)_{0,29}(C_{21}H_{46}N)_{0,94} \cdot 4,6H_2O$	6,96	2,49
$Cd_1S_{0,62}X_{0,99}(OH)_{0,32}(C_{21}H_{46}N)_{0,55} \cdot 1,9H_2O$	7,54	2,50
$Cd_1S_{0,71}X_{0,83}(OH)_{0,22}(C_{21}H_{46}N)_{0,47} \cdot 2,1H_2O$	8,97	2,51
$Cd_1S_{0,73}X_{0,79}(OH)_{0,21}(C_{21}H_{46}N)_{0,46} \cdot 0,9H_2O$	9,79	2,46
$Cd_1S_{0,97}X_{0,51}(OH)_{0,08}(C_{21}H_{46}N)_{0,53} \cdot 1,6H_2O$	10,00	2,47

<sup>a</sup> la incertidumbre es  $\pm 0,01eV$  <sup>(122)</sup>

Tabla DIII. Brecha de energía (Eg) de los nanocompositos laminares mezcla  $Zn_wCd_{1-w}S_vX_xOH_y(CnTA)_z$  comparado con el CdS y ZnS “bulk”, y con dos nanocompositos laminares de CdS y ZnS en los dos surfactantes.

Compuesto	Relación CdCl <sub>2</sub> /ZnCl <sub>2</sub>	Relación Cd/Zn <sup>b</sup>	Contenido de azufre (%)	Eg ±0,01(eV) <sup>a</sup>
CdS “bulk”	-	-	-	2,34
Cd <sub>1</sub> S <sub>0,93</sub> X <sub>2,25</sub> (OH) <sub>0,09</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>2,2</sub> ·2,9H <sub>2</sub> O	-	-	8,03	2,47
Zn <sub>0,75</sub> Cd <sub>0,25</sub> S <sub>0,9</sub> X <sub>1,6</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,4</sub> ·6,4H <sub>2</sub> O	75/25	25/75	7,68	2,61
Zn <sub>0,85</sub> Cd <sub>0,15</sub> S <sub>0,83</sub> X <sub>1,74</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,4</sub> ·6,8H <sub>2</sub> O	50/50	15/85	7,09	2,79
Zn <sub>0,9</sub> Cd <sub>0,1</sub> S <sub>0,9</sub> X <sub>0,9</sub> (OH) <sub>0,4</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,1</sub>	25/75	10/90	9,39	3,20
Zn <sub>1</sub> S <sub>0,56</sub> X <sub>1,89</sub> (OH) <sub>0,24</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,25</sub> ·2,4H <sub>2</sub> O	-	-	8,66	3,79
Cd <sub>1</sub> S <sub>0,58</sub> X <sub>1,49</sub> (OH) <sub>0,29</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>0,94</sub> ·4,6H <sub>2</sub> O	-	-	6,96	2,49
Zn <sub>0,8</sub> Cd <sub>0,2</sub> S <sub>0,55</sub> X <sub>1,5</sub> (OH) <sub>0,45</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,05</sub> ·0,6H <sub>2</sub> O	75/25	20/80	6,49	2,61
Zn <sub>0,84</sub> Cd <sub>0,16</sub> S <sub>0,62</sub> X <sub>1,81</sub> (OH) <sub>0,15</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,2</sub> ·4,2H <sub>2</sub> O	50/50	16/84	6,22	2,83
Zn <sub>0,87</sub> Cd <sub>0,13</sub> S <sub>0,75</sub> X <sub>1,4</sub> (OH) <sub>0,4</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>1,3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	25/75	13/87	6,52	3,15
Zn <sub>1</sub> S <sub>0,55</sub> X <sub>1,86</sub> (OH) <sub>0,27</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> N) <sub>1,23</sub> ·4,7H <sub>2</sub> O	-	-	7,20	3,77
ZnS “bulk”	-	-	-	3,68

<sup>a</sup> la incertidumbre es  $\pm 0,01\text{eV}^{(122)}$ , <sup>b</sup> dada por la fórmula estequiométrica

Tabla DIV. Brecha de energía (Eg) de los compuestos laminares ZnO en ácidos carboxílicos, en aminas y en alquilsulfonato comparado con el ZnO “bulk”.

	<b>Compuesto</b>	<b>Eg <math>\pm 0,01(\text{eV})^a</math></b>
ZnO “bulk”		3,24
en ácido carboxílico	$(\text{ZnO})_1\text{H}_{0,17}(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)_{0,17} \cdot 0,01\text{H}_2\text{O}$	3,31
	$(\text{ZnO})_1\text{H}_{0,36}(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_{0,36} \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$	3,35
	$(\text{ZnO})_1\text{H}_{0,91}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_{0,91} \cdot 7,1\text{H}_2\text{O}$	3,35
en amina	$(\text{ZnO})_1(\text{OH})_{1,01}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_{1,01} \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$	3,29
	$(\text{ZnO})_1(\text{OH})_{1,07}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_{1,07} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$	3,26
	$(\text{ZnO})_1(\text{OH})_{1,05}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_{1,05} \cdot 0,22\text{H}_2\text{O}$	3,28
	$(\text{ZnO})_1(\text{OH})_{1,25}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3)_{1,25} \cdot 0,06\text{H}_2\text{O}$	3,32
en alquilsulfonato	$(\text{ZnO})_1\text{H}_{0,21}(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3)_{0,21} \cdot 0,05\text{H}_2\text{O}$	3,32

<sup>a</sup> la incertidumbre es  $\pm 0,01\text{eV}^{(122)}$



## D.2.- Luminiscencia de los nanocompositos laminares semiconductor-surfactante.

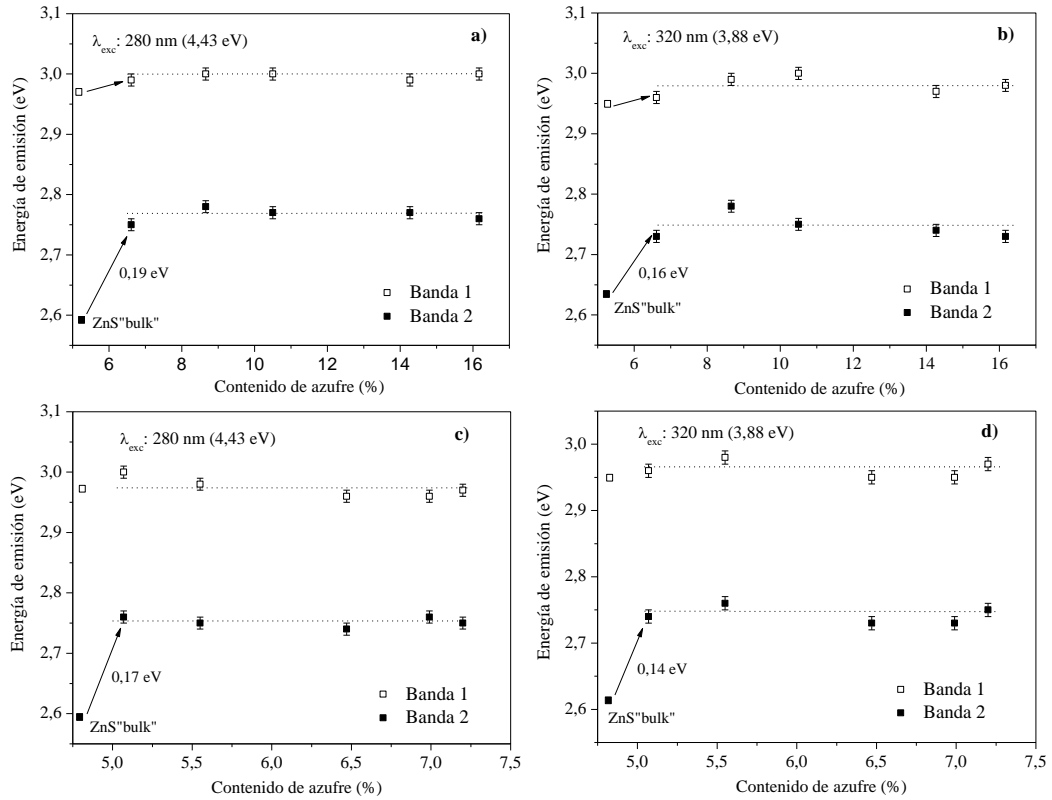


Figura D1. Variación de la energía de emisión con respecto al contenido de azufre en los nanocompositos laminares de a), b)  $Zn_wS_vX_xOH_y(C_{19}H_{42}N)_z \cdot nH_2O$  y c), d)  $Zn_wS_vX_xOH_y(C_{21}H_{46}N)_x \cdot nH_2O$ .

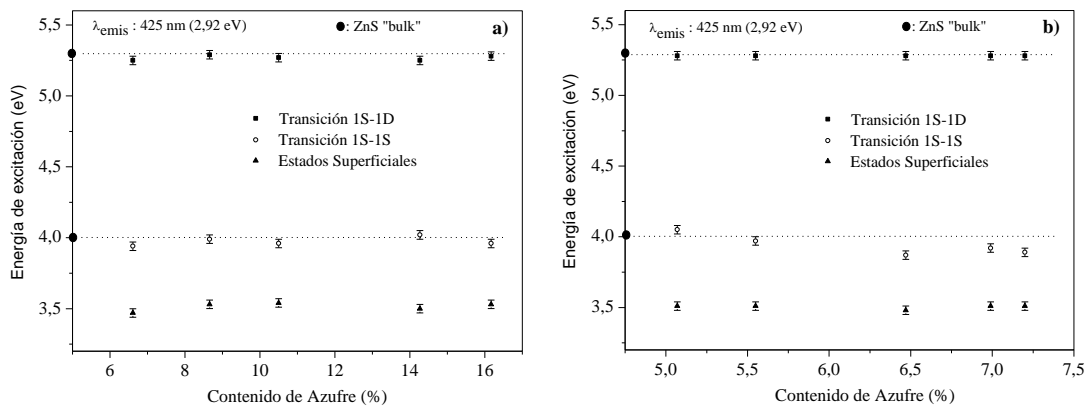


Figura D2. Variación de la energía de excitación para cada una de las transiciones interbandas,

con respecto al contenido de azufre, en los nanocompositos laminares de a)  $Zn_wS_vX_xOH_y(C_{19}H_{42}N)_z \cdot nH_2O$  y b)  $Zn_wS_vX_xOH_y(C_{21}H_{46}N)_x \cdot nH_2O$ .

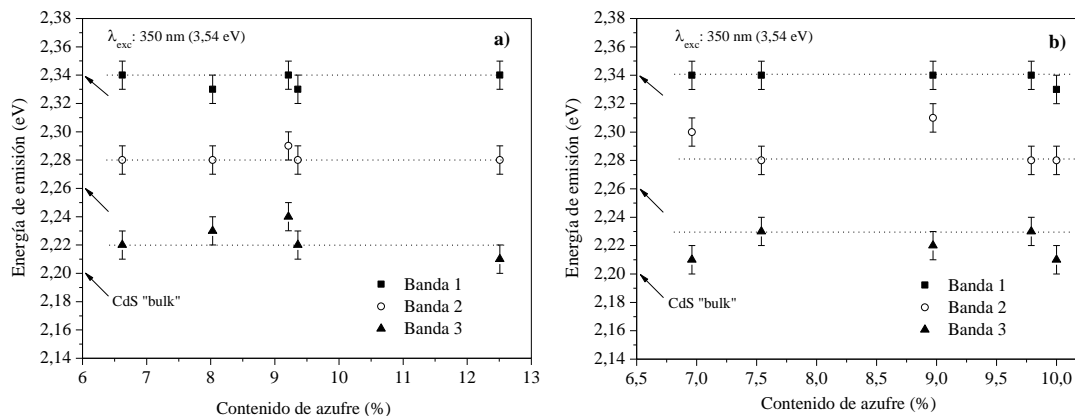


Figura D3. Variación de la energía de emisión con respecto al contenido de azufre en los nanocompositos laminares de a)  $Cd_wS_vX_xOH_y(C_{19}H_{42}N)_z \cdot nH_2O$  y b)  $Cd_wS_vX_xOH_y(C_{21}H_{46}N)_x \cdot nH_2O$ .

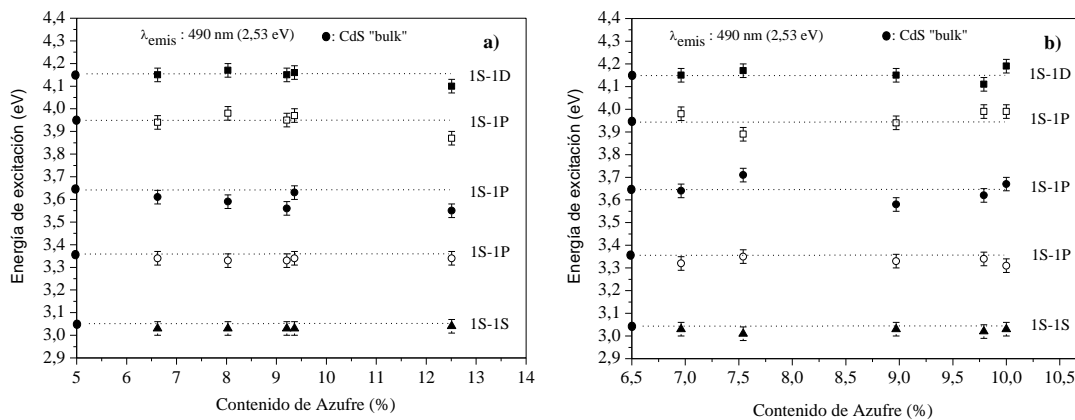


Figura D4. Variación de la energía de excitación para cada una de las transiciones interbandas, con respecto al contenido de azufre, en los nanocompositos laminares de a)  $Cd_wS_vX_xOH_y(C_{19}H_{42}N)_z \cdot nH_2O$  y b)  $Cd_wS_vX_xOH_y(C_{21}H_{46}N)_x \cdot nH_2O$ .

Tabla DV. Energías de emisión de los nanocompositos laminares mezclas  
a)  $Zn_wCd_{1-w}S_vX_xOH_y(C_{19}H_{42}N)_z \cdot nH_2O$  y b)  $Zn_wCd_{1-w}S_vX_xOH_y(C_{21}H_{46}N)_z \cdot nH_2O$

Nanocomposito	Eg(eV)	E <sub>emis.</sub> (eV)	Emisión debido a:
$Cd_1S_{0,93}X_{2,25}OH_{0,09}(C_{19}H_{42}N)_{2,2} \cdot 2,9H_2O$	2,47	2,94-2,68 2,53	excitón
		2,33-2,28 2,23	trampas
$Zn_{0,75}Cd_{0,25}S_{0,9}X_{1,6}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,4H_2O$	2,61	2,94-2,68	excitón
		2,54-2,33 2,22	trampas
$Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$	2,79	2,54-2,35 2,21- <b>2,18</b>	trampas
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}S_{0,9}X_{0,9}OH_{0,4}(C_{19}H_{42}N)_{1,1}$	3,20	2,51-2,35 2,23	trampas
$Zn_1S_{0,56}X_{1,89}OH_{0,24}(C_{19}H_{42}N)_{1,25} \cdot 2,4H_2O$	3,79	2,99-2,74	trampas
$Cd_1S_{0,58}X_{1,49}OH_{0,29}(C_{21}H_{46}N)_{0,94} \cdot 4,6H_2O$	2,49	2,94-2,68 2,54	excitón
		2,34-2,29 2,20	trampas
$Zn_{0,8}Cd_{0,2}S_{0,55}X_{1,5}OH_{0,45}(C_{21}H_{46}N)_{1,05} \cdot 0,6H_2O$	2,61	3,07-2,94 2,68	excitón
		2,55-2,33 2,22	trampas
$Zn_{0,84}Cd_{0,16}S_{0,62}X_{1,81}OH_{0,15}(C_{21}H_{46}N)_{1,2} \cdot 4,2H_2O$	2,83	2,94-2,66 2,56	excitón
		2,30- <b>2,12</b>	trampas
$Zn_{0,87}Cd_{0,13}S_{0,75}X_{1,4}OH_{0,4}(C_{21}H_{46}N)_{1,3} \cdot 0,5H_2O$	3,15	2,55-2,34 2,27	trampas
$Zn_1S_{0,55}X_{1,86}OH_{0,27}(C_{21}H_{46}N)_{1,23} \cdot 4,7H_2O$	3,77	2,93-2,73	trampas

Tabla DVI. Energías de excitación de los nanocompositos laminares mezclas  
a)  $Zn_wCd_{1-w}S_vX_xOH_y(C_{19}H_{42}N)_z \cdot nH_2O$  y b)  $Zn_wCd_{1-w}S_vX_xOH_y(C_{21}H_{46}N)_z \cdot nH_2O$

Nanocomposito	Eg (eV)	E <sub>exc.</sub> (eV)	Transición
$Cd_1S_{0,93}X_{2,25}OH_{0,09}(C_{19}H_{42}N)_{2,2} \cdot 2,9H_2O$	2,47	4,17	1S-1D
		3,98	
		3,59	1S-1P
		3,33	
		3,03	1S-1S
$Zn_{0,75}Cd_{0,25}S_{0,9}X_{1,6}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,4H_2O$	2,61	4,14	1S-1D (CdS)
		3,94	1S-1S (ZnS)
			1S-1P (CdS)
		3,61	1S-1P (CdS)
		3,32	1S-1P (CdS)
$Zn_{0,85}Cd_{0,15}S_{0,83}X_{1,74}(C_{19}H_{42}N)_{1,4} \cdot 6,8H_2O$	2,79	4,19	1S-1D (CdS)
		3,99	1S-1S (ZnS)
			1S-1P (CdS)
		<b>3,69-3,42</b>	
		3,02	1S-1S (CdS)
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}S_{0,9}X_{0,9}OH_{0,4}(C_{19}H_{42}N)_{1,1}$	3,20	<b>3,26</b>	
		3,02	1S-1S (CdS)
		<b>2,82</b>	
$Zn_1S_{0,56}X_{1,89}OH_{0,24}(C_{19}H_{42}N)_{1,25} \cdot 2,4H_2O$	3,79	5,29	1S-1D
		3,99	1S-1S
		3,53	E.S.
$Cd_1S_{0,58}X_{1,49}OH_{0,29}(C_{21}H_{46}N)_{0,94} \cdot 4,6H_2O$	2,49	4,15	1S-1D
		3,98	
		3,64	1S-1P
		3,32	
		3,03	1S-1S
$Zn_{0,8}Cd_{0,2}S_{0,55}X_{1,5}OH_{0,45}(C_{21}H_{46}N)_{1,05} \cdot 0,6H_2O$	2,61	4,16	1S-1D (CdS)
		3,94	1S-1P (CdS)
		3,55	E.S (ZnS)
		3,33	1S-1P (CdS)
		3,00	1S-1S (CdS)
$Zn_{0,84}Cd_{0,16}S_{0,62}X_{1,81}OH_{0,15}(C_{21}H_{46}N)_{1,2} \cdot 4,2H_2O$	2,83	4,19	1S-1D (CdS)
		3,99	1S-1S (ZnS)
			1S-1P (CdS)
		<b>3,67-3,42</b>	
		3,02	1S-1S (CdS)
$Zn_{0,87}Cd_{0,13}S_{0,75}X_{1,4}OH_{0,4}(C_{21}H_{46}N)_{1,3} \cdot 0,5H_2O$	3,15	3,39	
		<b>3,44</b>	
		3,02	1S-1S (CdS)
		<b>2,81-2,57</b>	
$Zn_1S_{0,55}X_{1,86}OH_{0,27}(C_{21}H_{46}N)_{1,23} \cdot 4,7H_2O$	3,77	5,28	1S-1D
		3,89	1S-1S
		3,51	E.S.

---