



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**



**SÍNTESIS POR MOLIENDA MECÁNICA,
CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE SULFUROS
DE COBRE**

Tesis que presenta

Ing. Erick Adrián Badillo Arroyo

Para obtener el grado de

**Maestría en Ciencias en Sustentabilidad de los Recursos
Naturales y Energía**

Directores de Tesis:

Dra. Padmasree Karinjilottu Padmadas

Dr. Antonio Fernández Fuentes

Abril 2021

Saltillo, Coahuila

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico recibido durante dos años.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Unidad Saltillo por permitirme hacer uso de sus instalaciones para la realización del presente trabajo.

A mis asesores la Dra. Padmasree Karinjilottu y al Dr. Antonio Fernández por su paciencia y por apoyarme y asesorarme en cada de etapa del proyecto.

A los doctores del programa de sustentabilidad con quienes conviví y que además de darme las herramientas para desarrollarme como profesionista, me abrieron las puertas de sus oficinas para aclarar mis dudas y convivir un poco con ellos.

A mis compañeros de clase, especialmente Josue, Diana y Alfredo por su apoyo durante toda la maestría. Además de brindarme su amistad y varios momentos de risa los cuales siempre atesoraré.

A mi madre Irma, por ser quien más me ha apoyado para lograr todas mis metas, y quien me ha dado todas las herramientas que me han permitido desarrollarme profesionalmente.

A Noemi, quien a pesar de la distancia, ha mostrado su apoyo y paciencia para que yo pueda lograr mis metas.

Resumen

En la actualidad los materiales a base de sulfuros de cobre han sido considerados para diferentes aplicaciones como celdas fotovoltaicas, electrodos de baterías, dispositivos optoelectrónicos, materiales termoeléctricos, etc., debido a su bajo costo, abundancia, baja toxicidad y propiedades semiconductoras. En este estudio se prepararon sulfuros de cobre no estequiométricos Cu_{2-x}S usando diferentes relaciones molares de los reactivos calcosina (Cu_2S) y covelina (CuS), mediante molienda mecánica a diferentes tiempos de molienda bajo condiciones ambientales. Para evaluar las fases cristalinas de los reactivos y el cambio de fases con respecto al tiempo de molienda se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX). La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) fue usada para analizar los estados de oxidación y la composición química de la superficie de los reactivos y las muestras preparadas. La estabilidad térmica fue medida por medio de análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB) hasta los 600 °C. Se calculó la energía de banda gap de las muestras utilizando los métodos de Kubelka-Munk y Tauc mediante la técnica de reflectancia difusa. Los patrones de DRX mostraron la presencia de la fase digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) en las muestras $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$, y una mezcla de fases de covelina y digenita en las muestras $\text{MCu}_{1.6}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$. Además, los picos detectados en el rango entre 15 y 25 ° 2 θ del reactivo CuS , revelaron la presencia de sulfatos de cobre. Todas las muestras mostraron especies oxidadas de Cu^{2+} de acuerdo con los picos satelitales del espectro $\text{Cu}2\text{p}$ en ~940 y ~963 eV, y los picos de sulfatos detectados en ~168 eV del espectro $\text{S}2\text{p}$. El aumento en la intensidad de los picos de sulfatos fue atribuido al aumento del reactivo CuS en todas las muestras, demostrando que la molienda mecánica no promueve la oxidación de las muestras en condiciones ambientales. Los resultados obtenidos sugieren que los sulfuros de cobre no estequiométricos pueden ser obtenidos por molienda mecánica utilizando reactivos Cu_2S y CuS en condiciones ambientales.

Abstract

Recently, copper sulfide-based materials have been considered for different applications like photovoltaic cells, battery electrodes, optoelectronic devices, thermoelectric materials, etc., due to its low cost, abundance, low-toxic nature and semiconducting properties. In this study, non-stoichiometric copper sulfides Cu_{2-x}S where $0 \leq x \leq 1$ were prepared using different molar ratios of chalcocite (Cu_2S) and covellite (CuS) reagents by mechanical milling at different milling times under ambient conditions. The X-ray diffraction (XRD) was used to evaluate the crystalline phases of the reagents and the phase change at different milling times. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze the oxidation states and surface chemical composition on the reagents and the prepared samples. Thermal stability was measured by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) from room temperature to 600 °C. The energy bandgap of the samples was calculated using Kubelka-Munk and Tauc methods by diffuse reflectance technique. The XRD patterns showed the presence of digenite phase ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) in $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ and $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ samples, and a mixture of digenite and covellite phases in $\text{MCu}_{1.6}\text{S}$ and $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ samples. Furthermore, in CuS reagent the peaks detected at $15^\circ - 25^\circ 2\theta$ range revealed the presence of copper sulphates. All the samples exhibited oxidized species of Cu^{2+} according to satellite peaks of $\text{Cu}2p$ spectra at ~ 940 and ~ 963 eV, and the sulphate peaks detected at ~ 168 eV in the $\text{S}2p$ spectra. The increase in sulphate peaks intensity was attributed to the increase of CuS reagent in all the samples, demonstrating mechanical milling does not promote oxidation of the samples at ambient conditions. The obtained results suggest that the non-stoichiometric copper sulfides can be obtained by mechanical milling using Cu_2S and CuS reagents at ambient conditions.

Contenido

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Sulfuros de cobre	3
2.2 Aplicaciones de los sulfuros de cobre	5
2.2.1 Semiconductores	5
2.2.2 Materiales termoeléctricos	7
2.3 Molienda mecánica.....	9
2.3.1 Síntesis mecanoquímica.....	10
2.3.2 Variables en el proceso de molienda mecánica	11
2.3.3 Molino planetario.....	13
2.4 Caracterización	14
2.4.1 Difracción de rayos X	14
2.4.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	15
2.4.3 Espectrometría de reflectancia difusa	17
2.4.4 Análisis térmico	18
2.4.4.1 Análisis termogravimétrico (ATG)	19
2.4.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (CDB)	19
3. Justificación	21
4. Objetivos	22
5. Metodología	23
5.1 Preparación de sulfuros de cobre no estequiométricos.....	23
5.2 Análisis de la evolución de las muestras con respecto al tiempo de molienda	24
5.3 Análisis térmico.....	24
5.4 Análisis químico superficial	24

5.5 Determinación de la banda prohibida.....	25
6. Resultados y discusión.....	26
6.1 Evolución de las mezclas de reacción con el tiempo de molienda.....	26
6.2 Estabilidad de los productos obtenidos frente a la temperatura	30
6.3 Composición química de la superficie de las partículas.....	38
6.4 Determinación del band-gap.....	44
7. Conclusiones.....	47
8. Trabajo a futuro.....	48
9. Bibliografía.....	49
Glosario.....	57

Tabla de figuras

Figura 1. Diagrama de equilibrio Cu-S.....	3
Figura 2. Bandas de energía correspondientes a materiales (a) conductores, (b) semiconductores y (c) aislantes a 0 K.	5
Figura 3. Modelo de un (a) semiconductor tipo n dopado con un elemento del grupo V A para generar un electrón libre; y de un (b) semiconductor tipo p dopado con un elemento del grupo III A para generar un hueco.....	6
Figura 4. Representación esquemática del efecto termoeléctrico cuando los portadores de carga difunden desde el lado caliente al lado izquierdo, generando un campo eléctrico.	8
Figura 5. Fragmentación del material cuando éste queda atrapado entre la colisión de los medios de molienda (colisión bola-polvo-bola).	10
Figura 6. Fuerzas que actúan sobre las partículas durante el proceso de molienda.	11
Figura 7. Tipos de molinos de alta energía: a) molino de bolas; b) molino planetario; c) molino vibratorio; d) molino de atrición; e) molino de pines; f) molino de rodillos.	13
Figura 8. Esquema general de un molino planetario. a) diseño general del disco planetario y b) sección horizontal del mortero.	14
Figura 9. Interacciones destructivas (a) y de refuerzo (b) entre rayos X y la estructura cristalina de un material. El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg [43].	15
Figura 10. Diagramas de niveles de energía mostrando la transición electrónica de la a) emisión de un fotoelectrón por la excitación de un fotón, y la relajación del sistema mediante la emisión de b) un fotón o c) un electrón Auger.	17
Figura 11. Comparación del (a) espectro de absorción del carbazol con su (b) espectro de reflectancia difusa.	18

Figura 12. Termogramas de algunos materiales poliméricos: policloruro de vinil (PVC), metacrilato de polimetilo (PMMA), polietileno de baja densidad (LDPE), politetrafluoroetileno (PTFE), polipiromelitimida aromática (PI) [45].	19
Figura 13. Termograma de calorimetría diferencial de barrido mostrando los procesos que ocurren cuando cambia la temperatura [45].	20
Figura 14. Patrones de DRX de los reactivos (a) Cu_2S y (b) CuS , y su evolución con respecto al tiempo de molienda, $t = 0, 1, 3, 6, 12 \text{ h}$	27
Figura 15. Patrones de DRX de la evolución de las muestras a) $\text{MCu}_{1.96}\text{S}$, b) $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$, c) $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$, d) $\text{MCu}_{1.6}\text{S}$, e) $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ y f) $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$ a diferentes tiempos de molienda.	28
Figura 16. Patrones de DRX de las muestras a) $\text{MCu}_{1.96}\text{S}$, b) $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ y c) $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ a 6 horas de molienda con tratamiento térmico (3 horas a $250 \text{ }^\circ\text{C}$) y sin tratamiento térmico.	31
Figura 17. Termogramas de los reactivos Cu_2S y CuS antes y después de 12 horas de molienda.	33
Figura 18. Termogramas donde también se muestran los picos TGD del reactivo CuS (a) antes y (b) después de 12 horas de molienda; con sus respectivas curvas DSC (c) antes y (d) después de 12 horas de molienda.....	34
Figura 19. Termogramas donde se comparan las mezclas $\text{MCu}_{1.96}\text{S}$, $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$, $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$, $\text{MCu}_{1.6}\text{S}$, $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$ con los termogramas de los reactivos Cu_2S y CuS después de 12 horas de molienda.	36
Figura 20. Termogramas y curvas DSC de las muestras (a) $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ y (b) $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ después de 6 horas de molienda.....	37
Figura 21. Termograma y curva DSC de la muestra $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ después de 12 horas de molienda.	37

Figura 22. Región Cu2p del espectro XPS de los reactivos (a) Cu₂S y (b) CuS antes y después de 12 horas de molienda. Los espectros muestran picos satelitales (sat*) y picos de fotoemisión Cu2p_{3/2} y Cu2p_{1/2}.....39

Figura 23. Región S2p del espectro XPS de los reactivos (a) Cu₂S y (b) CuS antes y después de 12 horas de molienda. Los espectros muestran picos de fotoemisión S2p_{3/2} y S2p_{1/2}.41

Figura 24. Región S2p del espectro XPS de las muestras (a) M_{Cu}_{1.96}S, M_{Cu}_{1.8}S y M_{Cu}_{1.75}S a 6 horas de molienda; y de las muestras (b) M_{Cu}_{1.6}S, M_{Cu}_{1.4}S y M_{Cu}_{1.12}S a 12 horas de molienda.43

Figura 25. Gráficos de Tauc de los reactivos (a) Cu₂S y (b) CuS; y de los reactivos (c) Cu₂S y (d) CuS después de 12 horas de molienda.45

1. Introducción

Como resultado de la creciente demanda de materiales de alto rendimiento y de bajo costo, los sulfuros de cobre han recibido una considerable atención en los últimos años [1]. El interés hacia estos materiales se debe a su bajo costo, abundancia natural, baja toxicidad en el medio ambiente [2] y a la variedad de aplicaciones que pueden tener tales como celdas solares [3], fotocatalizadores [1], transformadores termoeléctricos [4], supercapacitores [5], dispositivos optoelectrónicos [6], biomédicas [7], etc. La importancia de los sulfuros de cobre radica en que sus propiedades ópticas y eléctricas son dependientes de la relación Cu/S que puede variar entre 1 y 2. [2]. Hasta ahora se han reportado 8 estructuras de sulfuros de cobre, 2 fases estequiométricas que corresponden a la calcosina (Cu_2S) y a la covelina (CuS), y 6 no estequiométricas de las cuales algunas de ellas no han sido caracterizadas completamente [8]. Sin embargo, debido a la dificultad para controlar el estado de oxidación del cobre y para reducir el Cu^{2+} a Cu^+ durante la síntesis, se requiere del uso de condiciones controladas, altas temperaturas y/o el uso de solventes para sintetizar sulfuros de cobre con una determinada composición [9]. Entre algunos métodos de síntesis que se han utilizado se encuentran el hidrotérmico [10], química asistida por ultrasonido [11], descomposición térmica [12], fundición y templado [13], entre otros.

Debido a la necesidad de producir productos de manera más sustentable y con menor impacto al medio ambiente [14], se requieren métodos de síntesis alternativos a los mencionados con anterioridad. La molienda mecánica es un método de síntesis en estado sólido que se caracteriza por no requerir una fuente de calor externa y por usar una mínima o nula cantidad de solventes [15]. Esta última característica es importante debido al impacto ambiental que generan los solventes, por ser sustancias que provienen de productos fósiles y por la demanda energética que exige su producción, purificación y reciclaje [14]. A pesar de que ya se ha utilizado la molienda mecánica para sintetizar sulfuros de cobre [16–18], estos métodos se han realizado utilizando azufre y cobre elemental como materia prima. El uso de reactivos elementales requiere la utilización de atmósferas inertes para controlar el estado de oxidación del cobre, lo cual hace más complejo el ajuste del sistema y eleva los costos del proceso.

En este estudio se realizó la síntesis de sulfuros de cobre no estequiométricos por el método de molienda mecánica en condiciones ambientales, utilizando diferentes proporciones molares de calcosina y covelina como materiales de partida para controlar la estequiometría de los sulfuros de

cobre. Con la finalidad de evaluar sus propiedades y ser considerados para su estudio posterior en aplicaciones como materiales termoeléctricos y/o fotocatalizadores, además de obtener sulfuros de cobre con estequiometrías definidas sin utilizar condiciones controladas para reducir el consumo energético en su síntesis. La evolución estructural de las muestras con respecto al tiempo de molienda fue evaluada utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX), así como también su estabilidad térmica mediante un análisis termogravimétrico (ATG). La composición química de la superficie de las muestras fue analizada mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) con la finalidad de identificar las especies químicas presentes en la superficie y evaluar la oxidación superficial.

2. Antecedentes

2.1 Sulfuros de cobre

Los sulfuros de cobre son materiales que pueden encontrarse de forma natural en forma de minerales [19]. Hasta ahora se conocen 8 fases cristalinas que dependen de su composición química y que se expresan como Cu_{2-x}S , donde x puede tomar un valor entre 0 y 1. Las fases cristalinas más destacadas son la calcosina (Cu_2S) y la covelina (CuS), mientras que las otras 6 fases tienen una composición que varía desde Cu_2S (alto contenido de cobre) hasta CuS (bajo contenido de cobre). Entre estas fases no estequiométricas se encuentran la djurleita ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$), digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$), anilita ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$), geerita ($\text{Cu}_{1.6}\text{S}$), espionkopita ($\text{Cu}_{1.4}\text{S}$) y yarrowita ($\text{Cu}_{1.12}\text{S}$) [2]. Sin embargo, hoy en día sigue siendo un desafío elucidar las estructuras de varias fases de Cu_{2-x}S , debido a las dificultades en determinar las posiciones atómicas ocupadas por los átomos de Cu en la red cristalina [16].

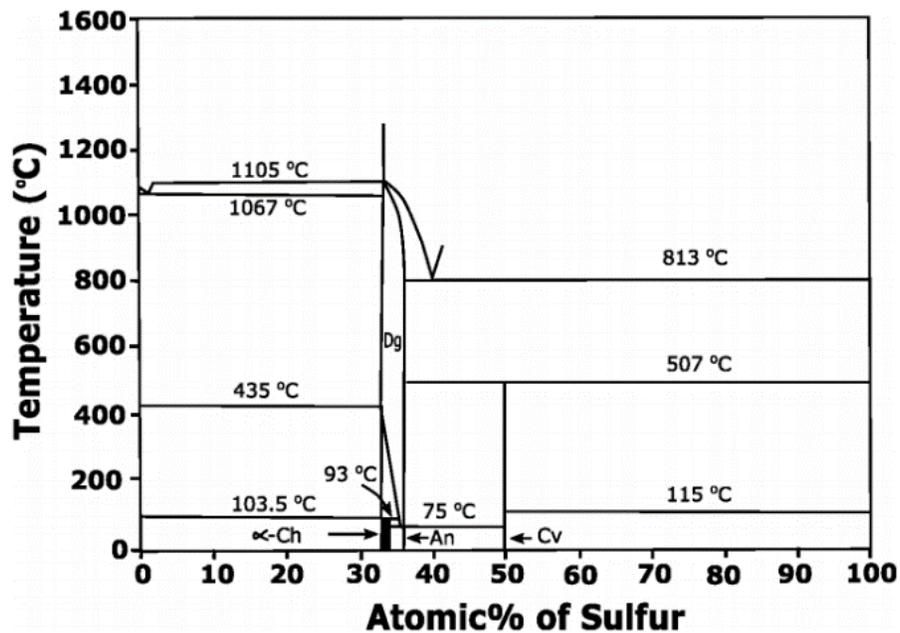


Figura 1. Diagrama de equilibrio Cu-S [20].

Chakrabarti y Laughlin [20] han realizado una investigación detallada de los sulfuros de cobre, donde realizaron un diagrama de equilibrio Cu-S como se muestra en la Figura 1. Entre las fases identificadas (Tabla 1) se encuentra la calcosina (Cu_2S) que presenta una estructura monoclinica llamada calcosina baja ($\alpha\text{-Ch}$), la cual es estable hasta los 103 °C. Por encima de esta temperatura,

la fase se transforma a una estructura tipo hexagonal denominada calcosina alta (β -Ch), que es estable hasta los 435 °C. La djurleita ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) presenta una estructura ortorrómbica con una composición que puede variar de $\text{Cu}_{1.93}\text{S}$ al $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ y que es estable hasta los 93 °C; sin embargo, otros autores han reportado que la estructura cristalina de la djurleita es monoclinica [2,21,22]. La fase digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) también puede variar su composición de $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ hasta llegar a Cu_2S cuando la temperatura está por encima de los 435 °C hasta 1130 °C; además, también se ha reportado que presenta una estructura romboédrica que se transforma a la estructura cúbica centrada en las caras (CCC) por encima de los 618 °C [2]. La fase anilita ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$) presenta una estructura cristalina ortorrómbica que es estable hasta los 75 °C. Finalmente, la fase covelina (CuS), presenta una estequiometría compuesta por 50% molar de azufre con una estructura cristalina hexagonal que es estable hasta los 507 °C. Por otro lado, las estructuras cristalinas de la geerita, la espionkopita y la yarrowita, junto con algunas fases metaestables, aún no han sido del todo entendidas debido a la similitud entre propiedades ópticas y los patrones de difracción de rayos X que presentan [20].

Tabla 1. Nombre, fórmula, estructura y temperatura máxima a la que son estables las diferentes estructuras de sulfuros de cobre existentes.

Nombre	Composición	Estructura cristalina	Estabilidad térmica
Calcosina	Cu_2S	Monoclinica	Hasta 103 °C
		Hexagonal	103 °C – 435 °C
Djurleita	$\text{Cu}_{1.96}\text{S}$	Romboédrica o monoclinica	Hasta 93 °C
Digenita	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$	Romboédrica	Hasta 618 °C
		CCC	Por encima de 618 °C
Anilita	$\text{Cu}_{1.75}\text{S}$	Ortorrómbica	Hasta 75 °C
Geerita	$\text{Cu}_{1.6}\text{S}$	No definido	No definido
Espionkopita	$\text{Cu}_{1.4}\text{S}$	No definido	No definido
Yarrowita	$\text{Cu}_{1.12}\text{S}$	No definido	No definido
Covelina	CuS	Hexagonal	Hasta 507 °C

2.2 Aplicaciones de los sulfuros de cobre

2.2.1 Semiconductores

Los semiconductores son definidos como compuestos químicos capaces de conducir la electricidad bajo ciertas condiciones que pueden ser útiles para el control de la corriente eléctrica [19]. La conductividad eléctrica de estos materiales depende de la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción de los átomos. Esta separación es conocida como banda prohibida, debido a que pertenece a un vacío (un rango de energía) que no puede ser ocupado por electrones. Por lo tanto, la banda prohibida también corresponde a la energía necesaria para que un electrón de la banda de valencia sea promovido a la banda de conducción y que se lleve a cabo la conductividad eléctrica. La energía para excitar el electrón puede provenir de energía calorífica o de un fotón, y dependiendo del ancho de banda prohibida, se pueden clasificar un material como conductor, semiconductor o aislante eléctrico. En la Figura 2 se muestra un diagrama de las bandas de energía a 0 K de acuerdo con el tipo de material; para el caso del conductor, la banda de valencia y la banda de conducción se encuentran traslapadas, indicando que el material posee electrones libres para conducir la electricidad. El semiconductor y el aislante eléctrico tienen una banda prohibida, la cual es inferior (< 2 eV) en el primero [23].

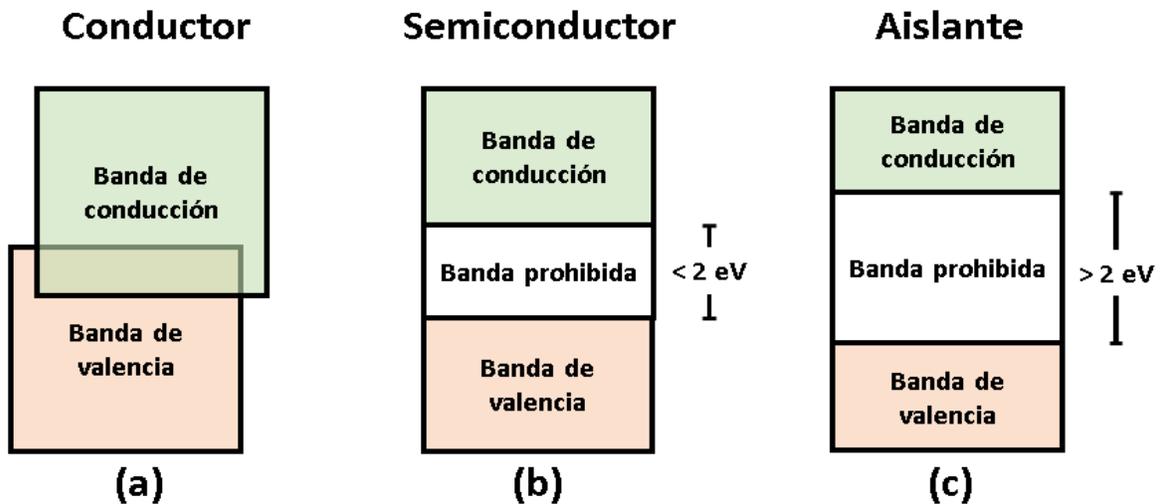


Figura 2. Bandas de energía correspondientes a materiales (a) conductores, (b) semiconductores y (c) aislantes a 0 K [23].

Existen dos tipos de semiconductores que son clasificados de acuerdo con el portador de carga que predomina durante la conductividad eléctrica [19]. Cuando los portadores de carga son electrones libres, el semiconductor es tipo n , mientras que el tipo p son aquellos cuyos portadores de carga son mayoritariamente huecos, que son espacios disponibles por donde fluyen los electrones [23]. El tipo de semiconductor puede ser intencionalmente modificado utilizando elementos dopantes que generan electrones libres o huecos, dependiendo de la valencia del elemento dopante como se observa en la Figura 3.

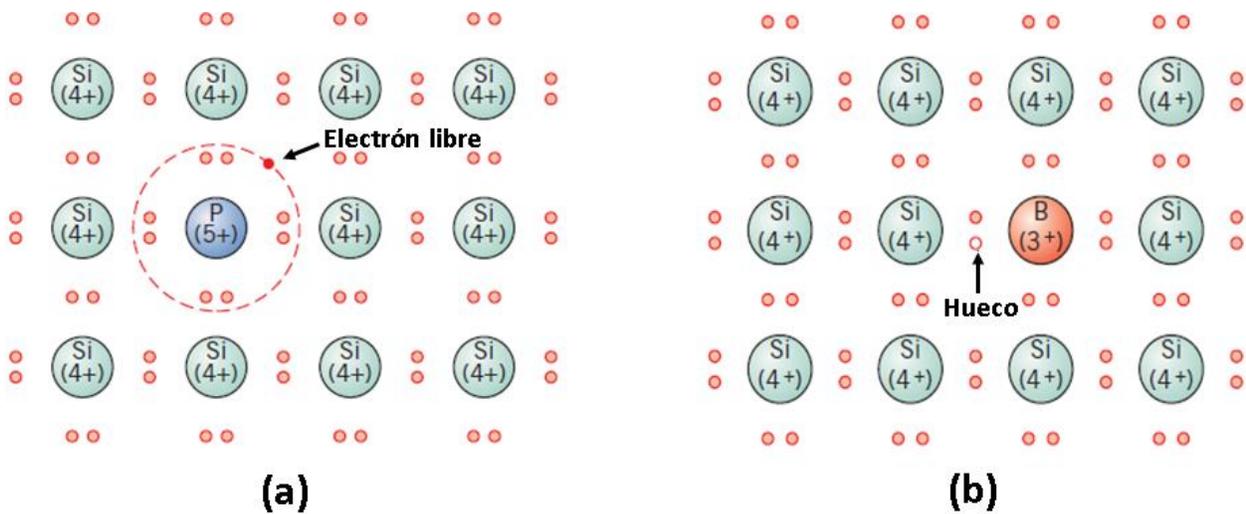


Figura 3. Modelo de un (a) semiconductor tipo n dopado con un elemento del grupo V A para generar un electrón libre; y de un (b) semiconductor tipo p dopado con un elemento del grupo III A para generar un hueco [23].

Los sulfuros de cobre son considerados como semiconductores tipo p [24] y sus propiedades como la conductividad eléctrica depende de la presencia de vacancias de cobre, las cuáles son originadas por las diferentes estequiometrías que puede presentar [1]. Para el caso de sulfuros de cobre no estequiométricos, la conductividad eléctrica es mayor cuando el contenido de cobre en la red disminuye debido a las vacancias generadas [21,25]. Por lo tanto, sulfuros de cobre con bajo contenido de cobre tienen mayor conductividad eléctrica, y podrían ser adecuados para ser utilizados como materiales termoeléctricos [4].

El valor de banda prohibida de los sulfuros de cobre también depende de su estequiometría debido a los huecos generados en los estados más altos en la banda de valencia. Esto también ocasiona el aumento en el ancho de la banda prohibida en comparación con Cu_2S estequiométrico. Además de la estequiometría, la variación del valor de banda prohibida puede ser debido a la mezcla de fases cristalinas, modificaciones en la superficie, defectos en la red cristalina, tamaño de partícula, morfología e incluso por el método de síntesis [26]. Algunos autores mencionan que el valor de banda prohibida de los sulfuros de cobre varía entre 1.2 y 2.3 eV [27], aunque para otros autores el rango puede ser ajustado entre 0.6 hasta 2.35 eV [28]. Los valores de banda prohibida de los sulfuros de cobre están en el rango de la luz visible (1.5 - 3.5 eV) , lo que los hace adecuados para ser utilizados en aplicaciones como celdas solares o fotocatalizadores para la remoción de contaminantes orgánicos del agua como azul de metileno [29].

2.2.2 Materiales termoeléctricos

Los materiales termoeléctricos son materiales que tienen la capacidad de convertir directamente la energía térmica en energía eléctrica [30], a través de un efecto termoeléctrico conocido como el efecto Seebeck. El efecto Seebeck es un fenómeno en el que se genera una diferencia de potencial cuando existe un gradiente de temperatura en un material, debido a que los portadores de carga del material (electrones y/o huecos) se trasladan del lado caliente al frío a través de difusión [31]. En la Figura 4 se muestra el movimiento de cargas que ocurre cuando se aplica un gradiente de temperatura en un semiconductor tipo n y en un semiconductor tipo p , generando un campo eléctrico debido a la diferencia de potencial que está presente en ambos extremos.

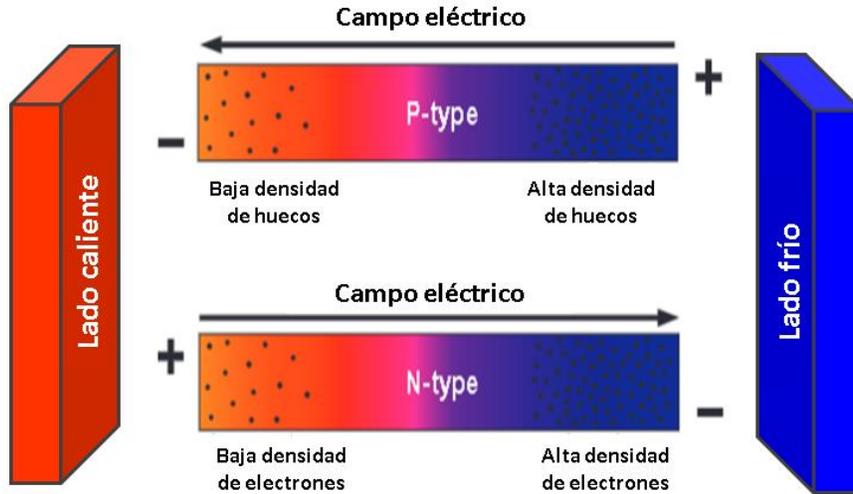


Figura 4. Representación esquemática del efecto termoeléctrico cuando los portadores de carga difunden desde el lado caliente al lado izquierdo, generando un campo eléctrico [32].

El rendimiento de un material termoeléctrico se mide por medio de un número adimensional conocido como figura de mérito o ZT [33], la cual se calcula mediante la ecuación 1.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (1)$$

Donde σ es la conductividad eléctrica, k es la conductividad térmica, T la temperatura absoluta y S es el coeficiente de Seebeck. El coeficiente Seebeck se define como la diferencia de potencial electroquímico por unidad de diferencia de temperatura [34].

Los materiales termoeléctricos comúnmente utilizados y que han presentado mayor rendimiento son los semiconductores como el Bi_2Te_3 , PbTe y el SiGe [35], algunos de ellos han alcanzado valores de ZT de ~ 1 en rangos de temperatura entre 150 y 200 °C [36]. Los sulfuros de cobre han sido atractivos para ser estudiados como materiales termoeléctricos debido su abundancia y baja toxicidad con respecto a los materiales termoeléctricos comúnmente utilizados [37]. Además, los sulfuros de cobre poseen baja conductividad térmica y alta conductividad eléctrica, propiedades que son fundamentales para los materiales termoeléctricos [4] y que pueden ser modificadas al variar su estequiometría para mejorar el rendimiento. Zhao y cols. [15], demostraron que el rendimiento termoeléctrico es sensible a la variación de cobre entre Cu_2S y $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, obteniendo

valores de ZT de ~ 1.0 y 1.9 a 973 K, respectivamente. En su trabajo ellos reportan que la conductividad eléctrica aumenta cuando el contenido de cobre disminuye, debido a que aumenta la concentración de vacancias de cobre, y con ello, la conductividad. Qin y cols. [16] investigaron el efecto de la molienda mecánica sobre las propiedades termoeléctricas, donde encontraron una combinación de fases cristalinas pertenecientes al $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$. La combinación de ambas fases formó una estructura compleja cuando se aumentó el tiempo de molienda, disminuyendo la conductividad térmica debido a la dispersión de fonones provocada por la estructura.

A pesar de los reportes existentes de sulfuros de cobre como materiales termoeléctricos, aún no se ha reportado el comportamiento termoeléctrico de sulfuros de cobre no estequiométricos de bajo contenido de cobre bajo el efecto de molienda mecánica, los cuales podrían formar otras estructuras complejas que mejoren el rendimiento como lo reportan Qin y cols. [16].

2.3 Molienda mecánica

La molienda mecánica es un proceso mediante el cual se lleva a cabo la fragmentación de la muestra en forma de polvo, que resulta cuando ésta queda atrapada en colisiones entre el medio de molienda (bolas) o entre éste y la pared interior del mortero donde se encuentra (Figura 5). El proceso de molienda se lleva a cabo hasta que la mezcla alcanza un estado estable, es decir, hasta que la composición de cada partícula sea la misma que la proporción de los polvos de partida. El polvo molido puede ser consolidado en volumen y tratarse térmicamente para modificar la microestructura de acuerdo con las propiedades deseadas. Durante el proceso de molienda mecánica también pueden ocurrir reacciones químicas, generando productos con naturaleza distinta al material de partida. Cuando esto ocurre, se le denomina “síntesis mecanoquímica” [38].

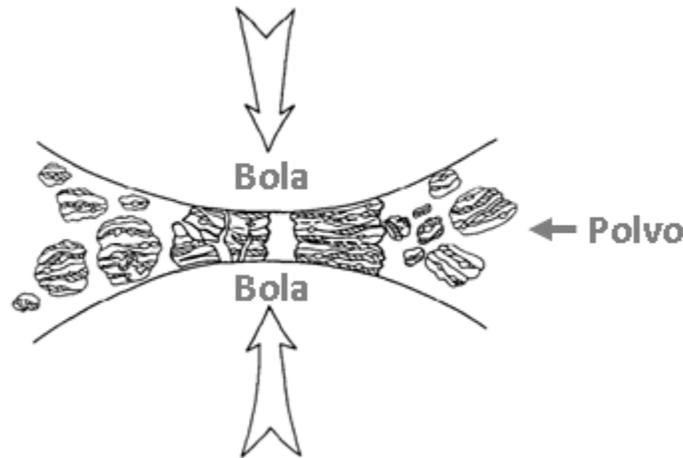


Figura 5. Fragmentación del material cuando éste queda atrapado entre la colisión de los medios de molienda (colisión bola-polvo-bola) [38].

2.3.1 Síntesis mecanoquímica

La síntesis mecanoquímica, también conocida como mecanosíntesis, es definida como la reacción química que es inducida por la absorción directa de la energía mecánica [14]. La energía mecánica proviene de la combinación de tres fuerzas durante la molienda: impacto, cizalla y fricción (Figura 6). Estas fuerzas continuamente activan la superficie y generan defectos en la red, radicales en la superficie e incluso rompen enlaces; provocando la activación y la reacción química de los polvos mezclados [39]. La interacción de las fuerzas durante la molienda genera temperaturas y presiones locales en los puntos donde suceden las colisiones, en las cuales se cree alcanzan hasta los 10,000 K y 17 GPa, respectivamente. Esto promueve un fenómeno de fusión local [40] que induce la disolución de especies químicas de elementos inmiscibles, que consecuentemente inducen la formación de aleaciones que no pueden ser sintetizadas por otras técnicas [41]. Además de formar aleaciones, la síntesis mecanoquímica también puede modificar la microestructura, generar estados intermedios y metaestables con propiedades deseables y sintetizar nanomateriales [42].

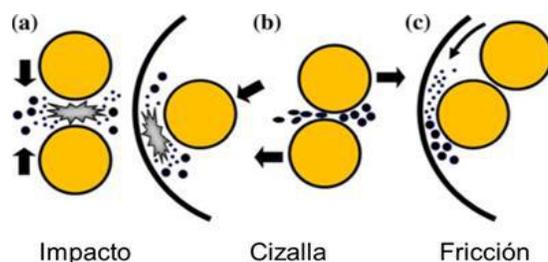


Figura 6. Fuerzas que actúan sobre las partículas durante el proceso de molienda [39].

La síntesis mecanoquímica ha ganado interés a través de los años, incluso en la síntesis orgánica, debido a que puede inducir reacciones entre sólidos rápidamente sin necesidad de utilizar solventes que generalmente provienen de productos fósiles; estos solventes además acarrear problemas ambientales debido a su toxicidad, y por la demanda energética que exige su producción, purificación y reciclaje. Por otro lado, es un proceso simple, el costo del equipo que se emplea para su desarrollo es moderado y es capaz de proporcionar suficiente volumen de producto de una manera económicamente viable [39]. Sin embargo, durante la síntesis mecanoquímica puede ocurrir contaminación en las muestras debido al desgaste del medio de molienda o por los reactivos remanentes que no reaccionaron [14,40]. Así mismo, la soldadura en frío que puede ocurrir en las paredes del recipiente reduce el rendimiento; a pesar de que pueden utilizarse surfactantes para minimizar este problema, pueden llegar a contaminar la mezcla si éstos se descomponen [42].

La síntesis mecanoquímica se ha utilizado para la síntesis de una variedad de materiales, entre ellos los calcogenuros nanocrystalinos y los óxidos metálicos como el ZnS, Co₉S₈, CoSe, As₄S₄, Cu₂SnS₃, ZnO, Gd₂MoO₆, nanovidrios de LiFeTi₂O₆, etc. [43]. Otra categoría de materiales que pueden ser sintetizados son los materiales orgánicos, los cuales pueden ser sintetizados por este medio sin la intervención de una fase líquida para aplicaciones farmacéuticas o alimenticias como la del metionato de zinc [41,44]. También se pueden sintetizar aleaciones amorfas donde se han utilizados metales de transición como Ni-Nb, Ni-Zr y Cu-Ti [45].

2.3.2 Variables en el proceso de molienda mecánica

El proceso de molienda puede ser influenciado por una diversidad de variables que pueden tener un efecto en las características de los productos. Para la síntesis mecanoquímica se buscan obtener

las condiciones que transfieran la mayor cantidad posible de energía a los reactivos. A continuación, se describirán las variables más importantes que pueden cambiar dichas condiciones [38]:

Material del mortero (recipiente): debido a que las paredes del mortero reciben impactos del medio de molienda, puede llegar a contaminar la muestra. Una manera de evitar la contaminación de la muestra es utilizando un recipiente con una composición química similar a la de los polvos de partida; sin embargo, esto alterará la relación química que se esperaba. Los materiales para recipientes más utilizados son: acero endurecido, acero para herramientas, acero al cromo endurecido, acero templado, acero inoxidable, WC-Co, acero con revestimiento de WC, circona parcialmente estabilizada con itria, ágata, etc.

Velocidad de molienda: el aumento en la velocidad de rotación del molino genera mayor energía cinética que se transferirá al polvo, esto significa que la cinética de la reacción será mayor. Sin embargo, existen límites de velocidad para cada molino. Para el caso del molino de bolas, si se aumenta la velocidad sobrepasando un valor crítico (velocidad máxima para que las bolas caigan desde la altura máxima), las bolas rodarán por las paredes internas sin ejercer ninguna fuerza de impacto. Otro efecto que tiene el incremento de velocidad de rotación es el incremento de la temperatura del medio y la frecuencia de impactos. Este efecto provoca la contaminación de la muestra con material del medio de molienda y del contenedor debido al desgaste.

Tiempo de molienda: el tiempo óptimo de molienda depende de variables tales como el tipo de molino, la composición química de la muestra que se trabaja, la temperatura de molienda y la velocidad por mencionar algunas. Es deseable que los tiempos de molienda sean cortos debido a que puede haber contaminación y presencia de fases indeseables si el tiempo es muy extenso.

Medio de molienda: la energía cinética se encuentra en función de la masa y la velocidad del medio de molienda. El uso de bolas de alta densidad como el acero o el carburo de tungsteno, tendrán una mayor energía cinética en comparación con otros materiales ligeros como los cerámicos [26].

Relación de peso bola-polvo: también llamado relación de carga, es un parámetro que influye en el número de colisiones que habrá en la molienda; por consiguiente, a mayor relación bola-polvo (mayor peso en medio de molienda) el tiempo requerido será menor. Sin embargo, aumentar la

carga del medio de molienda reducirá el movimiento libre del mismo. Por otro lado, si hay una cantidad insuficiente, la cinética será lenta por la reducción en la frecuencia de los impactos.

Atmósfera de molienda: puede ser utilizado argón para evitar la oxidación o contaminación de los polvos. Incluso puede ser utilizado nitrógeno para promover reacciones de nitruración.

Temperatura de molienda: es un parámetro que afecta a los procesos de difusión para la formación de fases, por lo que es importante para determinar la constitución del polvo molido.

Tipo de molino: existen distintos tipos de molinos, los cuales difieren en capacidad, velocidad de operación y en la capacidad de minimizar la contaminación de los polvos molidos variando la temperatura. En la Figura 7 se muestran algunos ejemplos de molinos de alta energía utilizados para síntesis mecanoquímica.

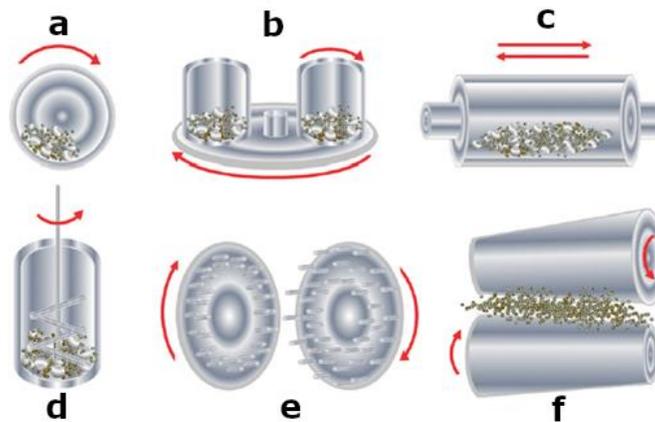


Figura 7. Tipos de molinos de alta energía: (a) molino de bolas; (b) molino planetario; (c) molino vibratorio; (d) molino de atrición; (e) molino de pinos; (f) molino de rodillos [40].

2.3.3 Molino planetario

En este trabajo se usó un molino planetario que recibe su nombre debido a que el movimiento que realiza el mortero es similar al movimiento orbital de un planeta (Figura 8). Mediante un arreglo de discos rotatorios, el mortero se desplaza y gira alrededor de su propio eje. Estos movimientos en direcciones opuestas generan fuerzas centrífugas que actúan alternativamente en direcciones opuestas. Esto hace que las bolas dentro del mortero bajen por la pared generando fuerzas de

fricción. Posteriormente, las bolas y el material del fondo se elevan por la cámara interna del mortero, impactándose contra la pared opuesta.

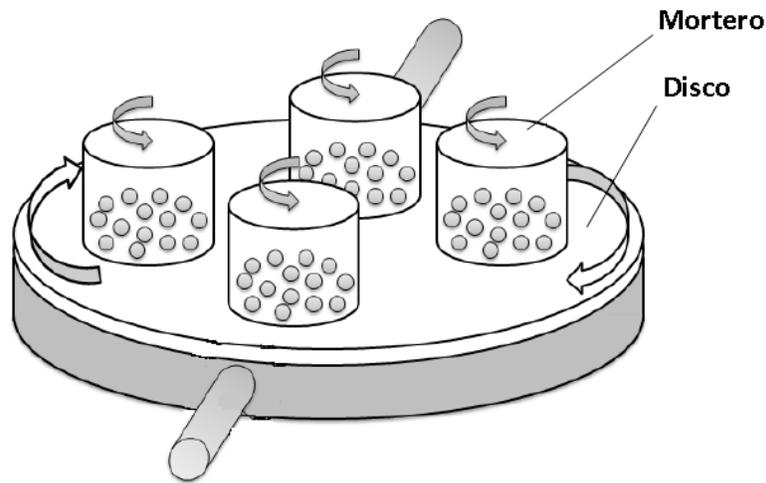


Figura 8. Esquema general de un molino planetario [46].

El molino planetario tiene la ventaja de tener una configuración y manejo sencillos junto con una fácil limpieza. Además, existen molinos planetarios de acción continua de escala industrial que permiten producir de 3 a 5 toneladas cada hora, y su densidad de energía es de 100 a 1000 veces mayor que la de equipos de molienda convencional [40].

2.4 Caracterización

2.4.1 Difracción de rayos X

Es una técnica no destructiva de la cual se puede obtener información sobre las fases cristalinas presentes en una muestra por medio de la difracción de los rayos X que inciden en ella. Al incidir un haz monocromático de rayos X sobre una muestra, éstos se dispersan en diferentes direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa es anulada por otros átomos, pero cuando los rayos X golpean determinados planos cristalinos en ángulos específicos se ven reforzados cumpliendo con la ley de Bragg (ecuación 2) [47].

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

donde d es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo del haz, θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz incidente, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes y n es un número entero diferente de 0 (Figura 9).

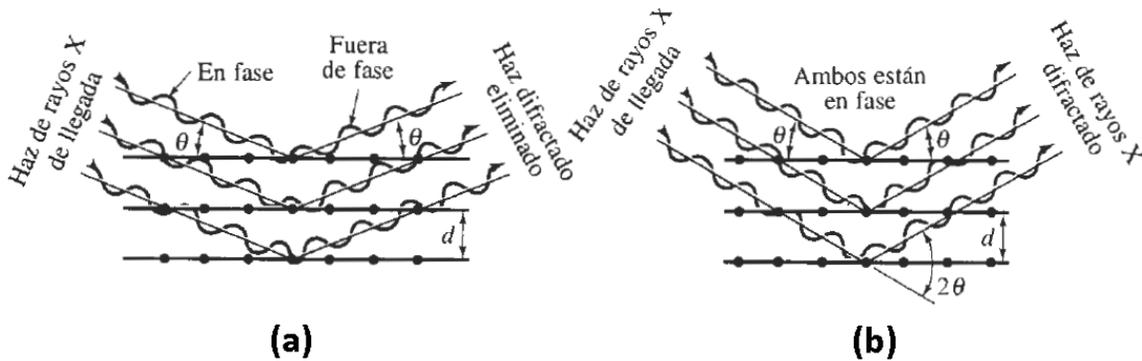


Figura 9. Interacciones destructivas (a) y de refuerzo (b) entre rayos X y la estructura cristalina de un material. El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg [47].

La difracción de rayos X en polvos se utiliza para la identificación cualitativa y semicuantitativa de las fases cristalinas, debido a que se pueden diferenciar compuestos con la misma composición química, pero con diferentes estructuras cristalinas dentro de una muestra. También puede ser utilizada para determinar el grado de cristalinidad y el parámetro de red para el análisis de la estructura cristalina. Sin embargo, esta técnica se limita a muestras que presenten cristalinidad para poder ser identificadas, y también es necesaria la existencia de patrones estándar de difracción (JCPDS) [48].

2.4.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X o XPS por sus siglas en inglés (X-ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica de análisis cuantitativo y cualitativo que proporciona información relacionada con la composición química, la estructura y los estados de oxidación en la superficie del material que se está analizando [49]. Esta técnica comúnmente se utiliza para la determinación del estado químico de las especies en la superficie, y también para determinar la distribución de

elementos en películas delgadas, con la desventaja de que la precisión del análisis cuantitativo es limitada.

El principio de la técnica está basado en el efecto fotoeléctrico, donde la superficie de la muestra es bombardeada por un flujo de rayos X para provocar la interacción de los fotones con los átomos. En la Figura 10a se muestra el proceso generado cuando la muestra es excitada por una fuente de fotones (rayos X), los cuales interactúan con un electrón de los niveles electrónicos del núcleo, ocasionando el desprendimiento y la emisión de un fotoelectrón, dejando una vacancia en su lugar. La vacancia generada por la emisión del fotoelectrón es llenada por un electrón de un nivel energético mayor, acompañado de la emisión de un fotón (Figura 10b) o la emisión de un segundo electrón (Figura 10c) conocido como electrón Auger, producto de la relajación del sistema. Los fotoelectrones desprendidos de la muestra se detectan con un espectrómetro de electrones de acuerdo con su energía cinética; la energía cinética E_c del fotoelectrón emitido se calcula de la siguiente forma (ecuación 3):

$$E_c = h\nu - BE + \phi \quad (3)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón que excita al electrón, BE es la energía de enlace del fotoelectrón emitido y ϕ es la función trabajo que se define como la diferencia de energía potencial de un electrón entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi, el cual también depende del espectrómetro [50].

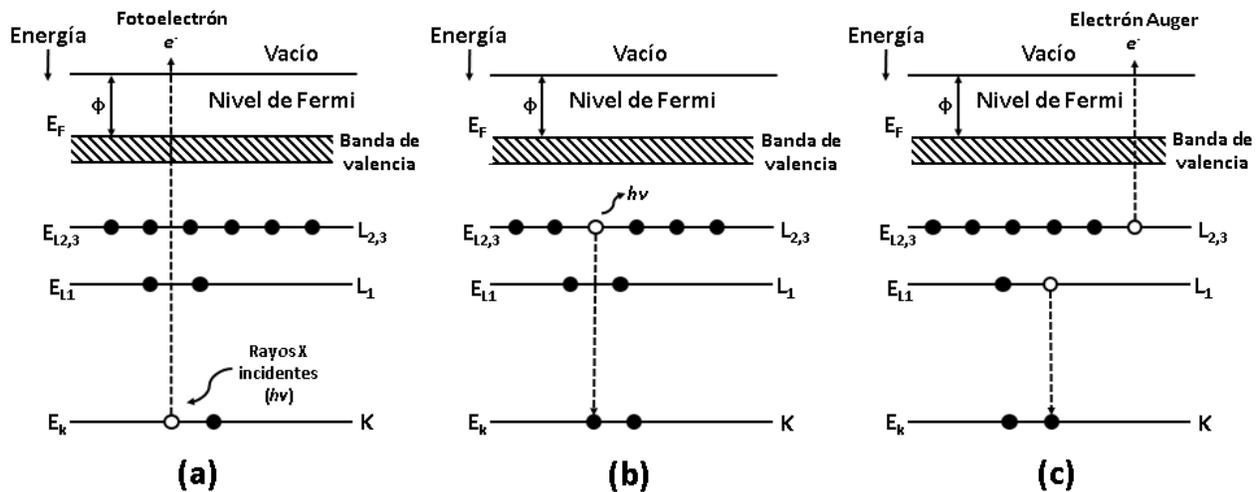


Figura 10. Diagramas de niveles de energía mostrando la transición electrónica de la (a) emisión de un fotoelectrón por la excitación de un fotón, y la relajación del sistema mediante la emisión de (b) un fotón o (c) un electrón Auger [50].

2.4.3 Espectrometría de reflectancia difusa

La espectroscopía de reflectancia difusa es una técnica de caracterización óptica que puede ser utilizado en el espectro ultravioleta, visible e infrarrojo para determinar características como la banda prohibida en los semiconductores. Esta técnica es una alternativa a la espectroscopía UV-Vis cuando la muestra se encuentra presente en forma de polvos y no puede ser dispersa en un medio líquido para su medición [51]; además, la reflectancia que se mide no es afectada por el tamaño ni el soporte de la muestra. El principio de la técnica consiste en incidir un haz de radiación que choca con la muestra en forma de polvo; posteriormente, la radiación es reflejada en varias direcciones debido a las múltiples superficies planas orientadas de manera aleatoria [49].

El modelo utilizado para describir la radiación reflejada en términos cuantitativos es el de Kubelka-Munk, el cual mide la reflectancia relativa $F(R_\infty)$ de la muestra a cualquier longitud de onda utilizando la ecuación 4.

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (4)$$

donde k y s son los coeficientes de absorción y dispersión respectivamente, y R_{∞} es el cociente de la intensidad reflejada por la muestra ($R_{muestra}$) y la de un patrón no absorbente ($R_{referencia}$)(ecuación 5).

$$R_{\infty} = \frac{R_{muestra}}{R_{referencia}} \quad (5)$$

Debido a que el coeficiente k está relacionado con la absorptividad molar ϵ y la concentración molar c de una muestra diluida mediante la ecuación 6.

$$k = 2.303\epsilon c \quad (6)$$

Es posible comparar un espectro de absorción con un espectro de reflectancia difusa, como es el caso de una mezcla de carbazol el cual se muestra en la Figura 11. En la Figura 11 se observa que la ubicación de los picos es la misma en ambos espectros, la cual difiere únicamente en la intensidad de los picos.

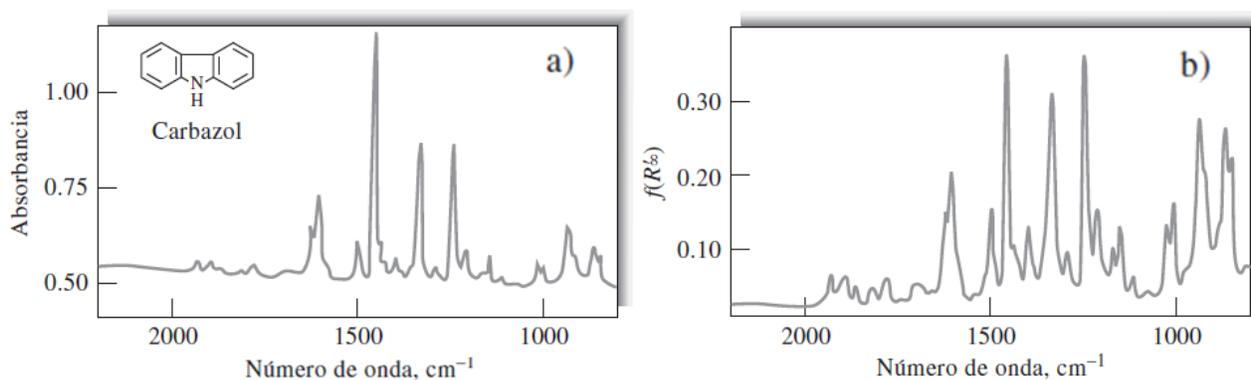


Figura 11. Comparación del (a) espectro de absorción del carbazol con su (b) espectro de reflectancia difusa [49].

2.4.4 Análisis térmico

Los análisis térmicos son aquellos mediante los cuales se mide una propiedad física o sus productos de reacción en función de la temperatura, donde la sustancia a medir se somete a un programa de temperatura controlada. Existe una variedad de métodos térmicos que difieren en las propiedades que miden, entre estos se encuentran el análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido.

2.4.4.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

Este análisis registra continuamente el cambio de masa de una muestra soportada en una microbalanza, en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta la temperatura, bajo una atmósfera controlada. La información se representa en un gráfico conocido como termograma (TG) o curva de descomposición, donde se muestra el contenido o porcentaje de variación de la masa en función de la temperatura o el tiempo. En la Figura 12 se muestran termogramas de diferentes polímeros con respecto a la temperatura, donde se registra la pérdida de masa por descomposición de cada uno de los polímeros a diferentes temperaturas.

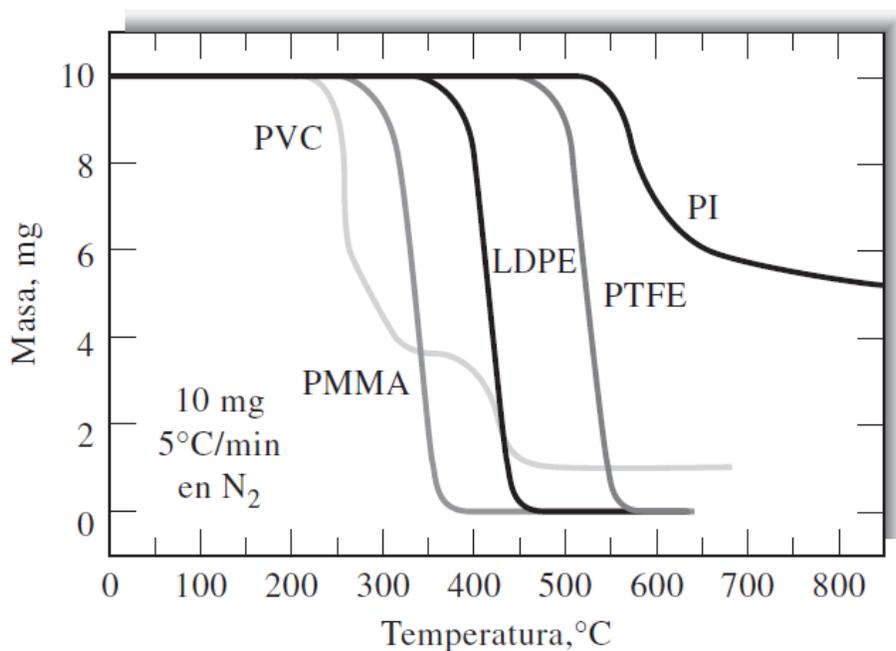


Figura 12. Termogramas de algunos materiales poliméricos: policloruro de vinil (PVC), metacrilato de polimetilo (PMMA), polietileno de baja densidad (LDPE), politetrafluoroetileno (PTFE), polipiromelitimida aromática (PI) [49].

2.4.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

Es una técnica cuantitativa que mide la diferencia de energía que hay que suministrar a una sustancia de estudio y a un material de referencia para que ambas se mantengan a la misma

temperatura durante un ciclo de calentamiento controlado. En un termograma de DSC (Figura 13) ocurren varios procesos cuando cambia la temperatura. El aumento en el flujo de calor corresponde a un proceso exotérmico, mientras que la disminución es atribuida a un proceso endotérmico.

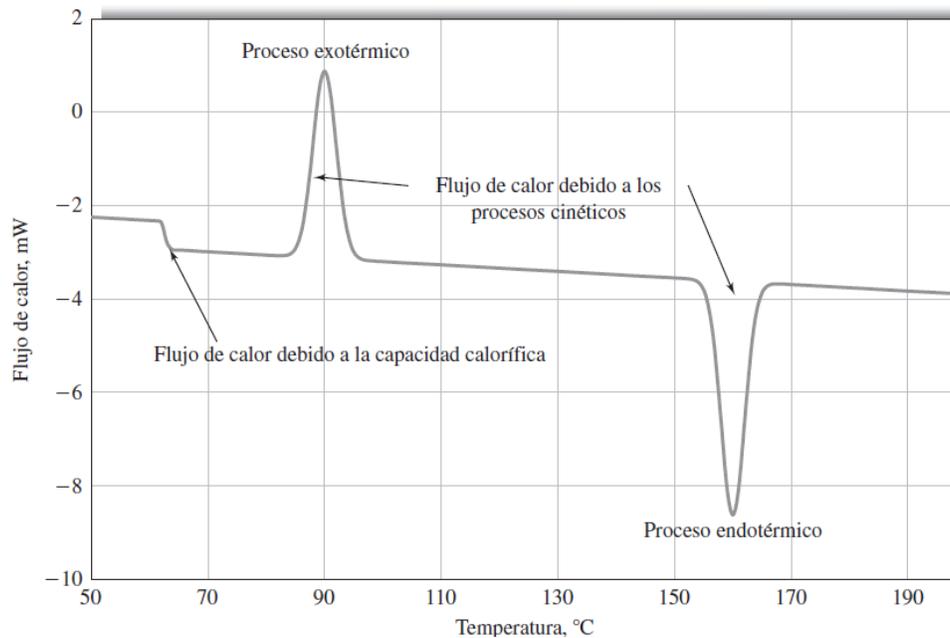


Figura 13. Termograma de calorimetría diferencial de barrido mostrando los procesos que ocurren cuando cambia la temperatura [49].

3. Justificación

Los sulfuros de cobre son candidatos para ser utilizados como materiales en tecnologías de energías renovables y como materiales para la degradación de contaminantes. Su alta abundancia, bajo costo y baja toxicidad con respecto a otros materiales (Pb, Te, Sb, etc.), hace factible su utilización a gran escala en tecnologías de energías renovables. Por otro lado, existen 8 estructuras diferentes de sulfuros de cobre, de las cuales 6 no son estequiométricas. Algunas de estas estructuras no estequiométricas no han sido entendidas del todo con relación a sus propiedades, lo que los hace atractivos para su estudio. Existen diferentes métodos para sintetizar los sulfuros de cobre los cuales pueden influir en las propiedades del material, entre estos métodos se encuentra la molienda mecánica.

La molienda mecánica es una técnica simple que puede llevarse a gran escala y su costo económico es menor con respecto a otros métodos de síntesis que hacen uso de solventes y/o altas temperaturas. El nulo o bajo uso de solventes durante la molienda mecánica, reduce el impacto ambiental que estos generan. Sin embargo, la síntesis de sulfuros de cobre usando molienda mecánica se ha llevado a cabo con azufre y cobre elemental como reactivos, lo que requiere la utilización de atmósferas controladas debido a la dificultad para controlar el estado de oxidación del cobre durante la síntesis. Debido a que Cu_2S y CuS tienen estados de oxidación definidos, se cree que pueden utilizarse como reactivos en molienda mecánica para obtener sulfuros de cobre con composiciones definidas sin la necesidad de utilizar una atmósfera inerte.

En este trabajo se utilizarán Cu_2S y CuS como reactivos en diferentes proporciones para obtener las diferentes estructuras no estequiométricas de sulfuros de cobre. Se llevará a cabo la molienda mecánica en condiciones ambientales para simplificar la técnica, reducir el costo y reducir el consumo energético.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Sintetizar sulfuros de cobre no estequiométricos mediante molienda mecánica en condiciones ambientales a diferentes tiempos, usando reactivos estequiométricos en una relación $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ controlada, para evaluar sus posibles aplicaciones mediante la elucidación de las fases cristalinas obtenidas y la evaluación de su estabilidad térmica.

4.2 Objetivos particulares

- Evaluar la evolución de mezclas de calcosina/covelina en diferentes proporciones con respecto al tiempo de molienda, considerando el comportamiento de las estructuras y el cambio de composición química.
- Analizar la estabilidad térmica de los sulfuros de cobre obtenidos y evaluar las especies presentes en la superficie.
- Analizar la composición química superficial de las muestras para determinar el grado de oxidación de las especies y la presencia de Cu^+ y Cu^{2+} después de la molienda.
- Determinar el valor del ancho de banda prohibida de cada uno de los productos.

5. Metodología

5.1 Preparación de sulfuros de cobre no estequiométricos

Como material de partida se utilizaron polvos reactivos de Cu_2S (malla menor de 325) y CuS (malla menor de 100) obtenidos de Sigma Aldrich con pureza del 99 %. Los reactivos fueron mezclados en un mortero de ágata en diferentes proporciones para la obtención de los sulfuros de cobre no estequiométricos. Las mezclas se hicieron de acuerdo con la relación molar de cada sulfuro de cobre no estequiométrico y se identificaron con el prefijo “M” como se muestra en la Tabla 2 para diferenciarlas de las fases cristalinas.

Tabla 2. Relación molar de las muestras preparadas de acuerdo con las fases no estequiométricas deseadas, donde las mezclas son identificadas con el prefijo “M”.

Muestra	Sulfuro de cobre esperado	Composición	Relación molar	
			Cu_2S	CuS
Cu_2S	Calcosina	Cu_2S	1	0
CuS	Covelina	CuS	0	1
$\text{MCu}_{1.96}\text{S}$	Djurleita	$\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$	15	1
$\text{MCu}_{1.8}\text{S}$	Digenita	Cu_9S_5	4	1
$\text{MCu}_{1.75}\text{S}$	Anilita	Cu_7S_4	3	1
$\text{MCu}_{1.6}\text{S}$	Geerita	Cu_8S_5	3	2
$\text{MCu}_{1.4}\text{S}$	Espionkopita	$\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$	11	17
$\text{MCu}_{1.12}\text{S}$	Yarrowita	Cu_9S_8	1	7

Las mezclas y los reactivos de partida fueron sometidos a molienda mecánica usando un molino de bolas planetario RETSCH PM400 en atmósfera de aire y con una velocidad de rotación de 350 rpm (revoluciones por minuto). La molienda fue realizada usando un contenedor de circonia parcialmente estabilizada con itria (YPSZ) con un volumen de 125 mL, y utilizando bolas de YPSZ de 20 mm de diámetro como medio de molienda. La relación de carga bolas:muestra fue de 10:1.

El tiempo de molienda fue de 0, 1, 3, 6 y 12 horas para los reactivos Cu_2S y CuS , 6 horas para las mezclas con alto contenido de Cu_2S y 12 horas para las mezclas con bajo contenido de Cu_2S .

5.2 Análisis de la evolución de las muestras con respecto al tiempo de molienda

La evolución de las muestras y de los reactivos con respecto al tiempo de molienda se evaluó utilizando un difractor de rayos X Bruker AXS modelo D8 ADVANCE, con una fuente de radiación de $\text{Cu K}\alpha$. ($K\alpha = 1.54184 \text{ \AA}$) y un rango entre 10 y $70^\circ 2\theta$. Después de la molienda se cuantificó el contenido de azufre de cada una de las muestras a su máximo tiempo de molienda, utilizando un equipo de combustión de alta temperatura marca LECO CORPORATION modelo CS230.

5.3 Análisis térmico

Para evaluar el comportamiento térmico de las muestras con mayor contenido de Cu_2S y por poseer patrones de difracción similares, las muestras $\text{MCu}_{1.96}\text{S}$, $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ a 6 h de molienda se trataron térmicamente a 250°C durante 3 h en atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ para ser analizadas por DRX. Posteriormente se realizó un análisis térmico de las muestras y los reactivos después del tiempo máximo de molienda de cada una de las muestras, utilizando un analizador SDT Q600 V20.9 Build 20 con módulo TGA y DSC con un flujo de nitrógeno de $100 \text{ mL}/\text{min}$ en un rango de temperatura de 30 a 600°C y una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Para la simplificación de la lectura de los picos del termograma TG se utilizó una técnica de termogravimetría derivada (TGD), la cual consiste en trazar la tasa de cambio de masa del material en función del tiempo [44].

5.4 Análisis químico superficial

El análisis de la superficie se llevó a cabo utilizando un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha+ usando una fuente de luz monocromática de $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486.68 \text{ eV}$) y un compensador de carga. La presión de la cámara de análisis fue de $2.1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$. La energía de paso fue de 50 eV con un

ángulo de 90° de take-off angle. El análisis de las deconvoluciones de los picos se hicieron utilizando el software AAnalyzer® y los picos del espectro C1s fueron ajustados a 284.8 eV.

5.5 Determinación de la banda prohibida

La determinación de la banda prohibida de las muestras se realizó utilizando los espectros de reflectancia difusa de cada muestra, de acuerdo con los métodos de Kubelka-Munk y Tauc. Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron de un espectrofotómetro UV/VIS Marca THERMO SCIENTIFIC Modelo EVOLUTION 220 en una región de longitud de onda entre 190 y 1100 nm. De acuerdo con el método de Tauc [52] se puede obtener el ancho de banda gap (E_g) graficando la ecuación 7.

$$(\alpha hv)^n = C(hv - E_g) \quad (7)$$

Donde α es el coeficiente de absorción equivalente al coeficiente de Kubelka Munk ($F(R_\infty)$), C es la constante de proporcionalidad, hv es la energía del fotón y n describe la transición que puede ser directa o indirecta. Para transiciones directas permitidas y prohibidas, $n = 2$ y $2/3$ respectivamente. Para las transiciones indirectas permitidas y prohibidas, $n = 1/2$ y $1/3$ respectivamente [53]. En este trabajo se utilizó $n = 2$ debido a que la determinación del ancho de banda directo proporciona una estimación del valor E_g en un semiconductor cristalino.

6. Resultados y discusión

6.1 Evolución de las mezclas de reacción con el tiempo de molienda

Los patrones de difracción de la evolución de los reactivos Cu_2S y CuS con respecto al tiempo de molienda, se muestran en la Figura 14. En el reactivo Cu_2S sin molienda (difractograma inferior en la Figura 14a) se muestra un patrón de difracción que contiene las reflexiones características de la fase djurleita de acuerdo con la carta ICDD-PDF 71-1383. En este difractograma se observa que las dos reflexiones más intensas que aparecen cercanas a 46.3° y 48.6° 2θ corresponden a las más intensas de la djurleita y se distinguen de la calcosina por el pico ubicado $\sim 46^\circ$ [54]. Aunque de acuerdo al proveedor, el material adquirido debería corresponder a la calcosina, éste resultado muestra que el reactivo ya contenía una pequeña cantidad de Cu (II) debido a la facilidad con la que la calcosina se transforma a djurleita en condiciones ambientales [21]. También es importante señalar que este difractograma sugiere la presencia en el reactivo comercial de una cierta fracción de material amorfo que se hace evidente sobre la línea base por el “halo” característico de materiales que carecen de periodicidad atómica de largo alcance entre 25 y 60° [55]. A partir de la primer hora de molienda, la muestra presenta un cambio de fase que se comprueba al observarse la aparición de los picos 27.4° , 31.8° , 32.7° , 39.2° y 40° , así como también el desplazamiento de los picos 46.3 y 48.6° a 46.1° , 48.3° mismos que pertenecen a la fase conocida como calcosina-Q de acuerdo con la carta ICDD-PDF 72-1071. Se ha reportado que la calcosina-Q es una fase metaestable de composición $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ y con una estructura tetragonal, la cual se ha obtenido por molienda mecánica de la calcosina [56].

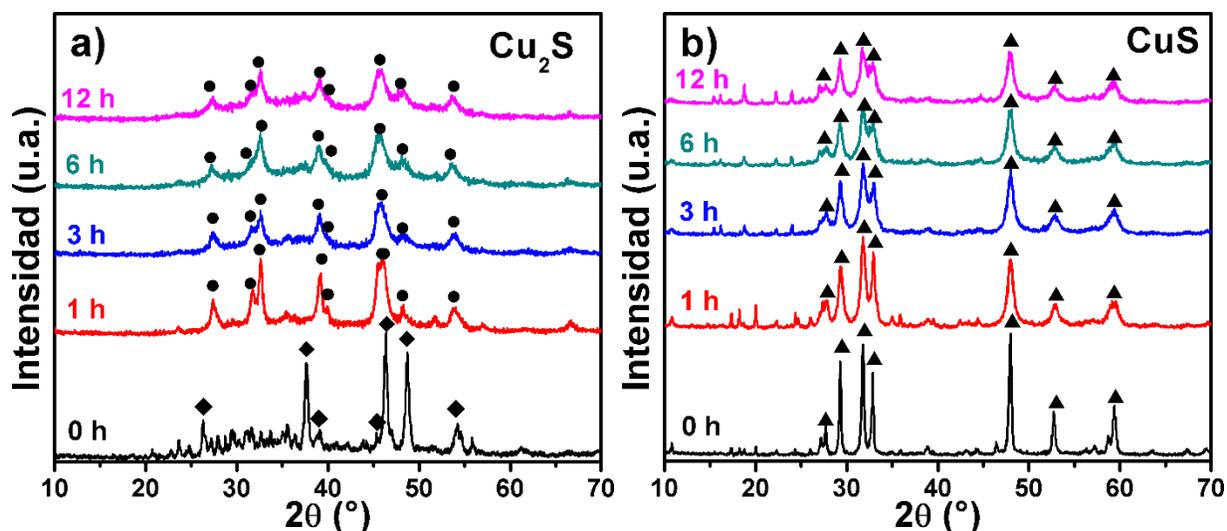


Figura 14. Patrones de DRX de los reactivos (a) Cu_2S y (b) CuS , y su evolución con respecto al tiempo de molienda, $t = 0, 1, 3, 6, 12$ h. En el reactivo Cu_2S se muestra la presencia de picos de djurleita (\blacklozenge) y otros picos de calcosina-Q (\bullet) después de 12 horas de molienda, mientras el reactivo CuS solo muestra picos de covelina (\blacktriangle).

A mayores tiempos de molienda, los difractogramas no presentaron cambios en la posición de los picos con respecto a 2θ , indicando que no ocurrió ninguna transformación posterior. Sin embargo, existe un ensanchamiento de los picos así como también la disminución en su intensidad, atribuida a la reducción del tamaño de cristalita y la generación de defectos debido a la molienda [56,57]. También se observa en los difractogramas la presencia del “halo” en el rango $25\text{-}60^\circ$, asociado a la presencia de una cierta fracción del material amorfo. Este mismo halo también se presenta en las muestras $\text{MCu}_{1.96}\text{S}$, $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ (Figura 15a, b y c), que en parte puede deberse al alto contenido del reactivo Cu_2S que poseen.

En el difractograma del reactivo CuS (Figura 14b) se observa el ensanchamiento de los picos, pero no se observan transformaciones de fase con respecto al tiempo de molienda. Los picos observados corresponden a la covelina (ICDD-PDF 78-0877) en $27.8^\circ, 29.4^\circ, 32^\circ, 33^\circ, 48.3^\circ, 53^\circ$ y 59.7° . Sin embargo, en la región 2θ entre 15° y 25° , se observan picos que son atribuidos a sulfatos presentes en el reactivo de partida y que cambian con respecto al tiempo de molienda, transformando a fases más hidratadas (de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de acuerdo con las cartas patrón ICDD-PDF 72-1299, 76-1621 y 72-2355.

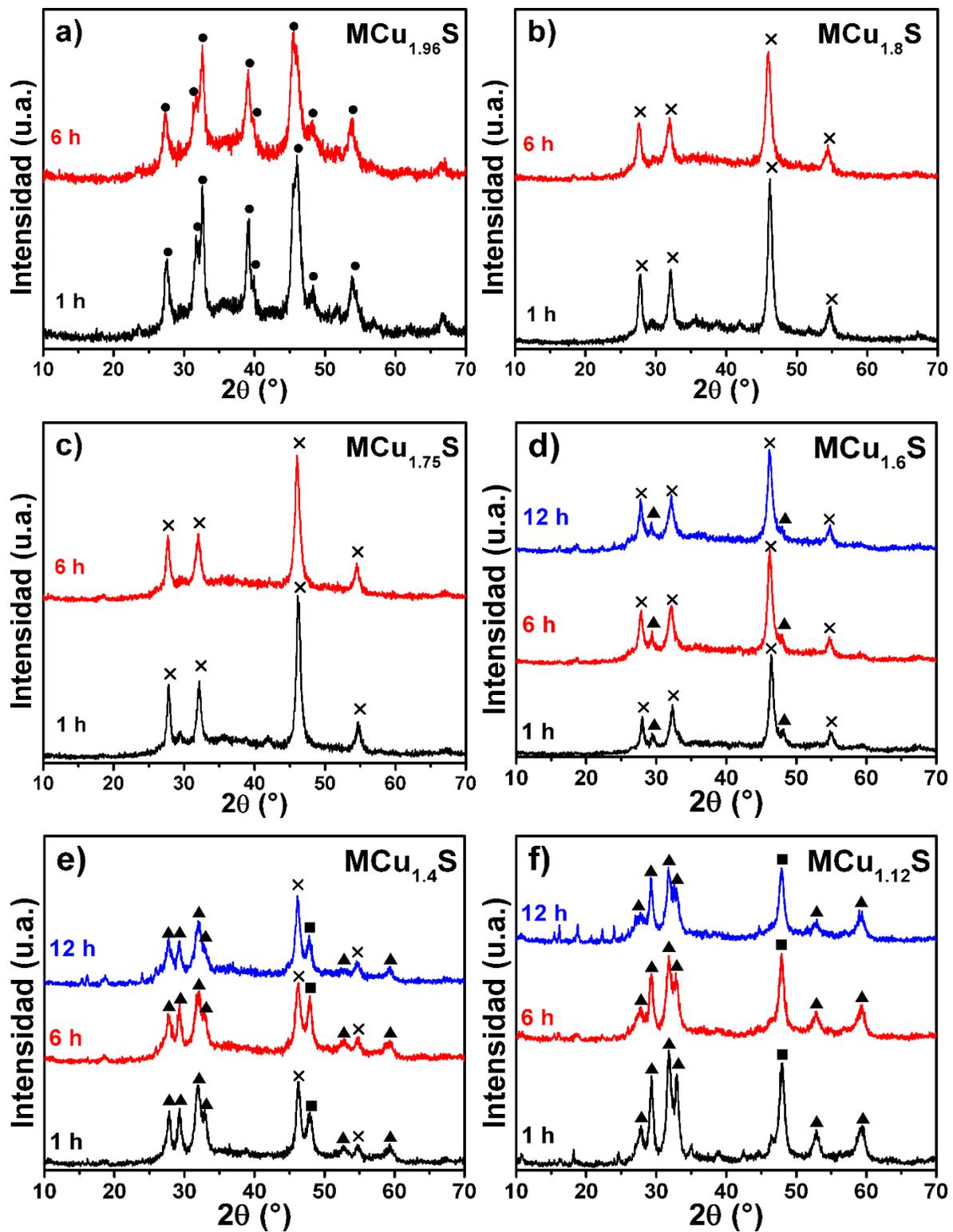


Figura 15. Patrones de DRX de la evolución de las muestras (a) $MCu_{1.96}S$, (b) $MCu_{1.8}S$, (c) $MCu_{1.75}S$, (d) $MCu_{1.6}S$, (e) $MCu_{1.4}S$ y (f) $MCu_{1.12}S$ a diferentes tiempos de molienda. Las fases presentes son: calcosina-Q (●), digenita (×), covelina (▲) y yarrowita (■).

Los patrones de difracción mostrados en la Figura 15 corresponden a las mezclas de Cu_2S y CuS , las cuales no muestran una transformación de fase posterior a 1 hora de molienda, pero si se observa el ensanchamiento de los picos en tiempos posteriores. En la muestra $\text{MCu}_{1.96}\text{S}$ (Figura 15a), los patrones de difracción muestran una fase tipo calcosina-Q desde la primera hora de molienda, al igual que el reactivo Cu_2S después de la molienda. Para el caso de las muestras $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ (Figura 15b) y $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ (Figura 15c), se obtuvieron patrones de difracción que son similares al reportado en literatura para la fase digenita [58], cuyos picos a 27.8° , 32.1° , 46.2° y 54.8° corresponden a la carta patrón ICDD-PDF 076-6653. En los difractogramas de $\text{MCu}_{1.6}\text{S}$ (Figura 15d) se observan también los picos correspondientes de la digenita; sin embargo, también se muestra la presencia de los picos en 29.3° y 48.1° , correspondientes a la covelina. Los picos observados en los difractogramas de $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ (Figura 15e) y $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$ (Figura 15f) corresponden en su mayoría a la covelina. Sin embargo, $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ muestra un pico en 46.2° y otro en 54.8° , que podrían corresponder a la digenita. Además, otro pico presente en $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$ ubicado en $47.9^\circ 2\theta$, sugiere la presencia de yarrowita en ambas muestras, de acuerdo con la carta patrón ICDD-PDF 36-0379 [59]. Por otro lado, debido al alto contenido de CuS reactiva como material de partida, $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$ muestran la presencia de sulfatos y la transformación de éstos con respecto al tiempo de molienda. Dicho comportamiento se puede observar en la región 2θ entre 15° y 25° de la Figura 15e y f respectivamente.

Tabla 3. Contenido de azufre de cada una de las muestras a diferentes tiempos de molienda y el valor esperado de azufre en base a la relación molar utilizada.

Muestra	Tiempo de molienda	% S esperado	% S experimental
Cu_2S	-	20.15	20.1
Cu_2S	12 horas	20.15	21.2
CuS	-	33.54	32.2
CuS	12 horas	33.54	29.3
$\text{MCu}_{1.96}\text{S}$	6 horas	20.66	20.8
$\text{MCu}_{1.8}\text{S}$	6 horas	21.90	21.5
$\text{MCu}_{1.75}\text{S}$	6 horas	22.38	21.3
$\text{MCu}_{1.6}\text{S}$	12 horas	23.98	22.7
$\text{MCu}_{1.4}\text{S}$	12 horas	26.59	27.7
$\text{MCu}_{1.12}\text{S}$	12 horas	30.96	24.3

Los resultados del análisis del contenido de azufre tanto de los materiales de partida como de las mezclas después de la molienda mecánica se muestran en la Tabla 3. El contenido de azufre del reactivo de partida Cu_2S fue del 20.1 % en peso, el cual es similar al valor teórico que debería tener ese compuesto (20.15 % en peso). Después de 12 horas de molienda del reactivo Cu_2S no se observó una disminución en la cantidad de azufre, siendo de 20.2 % en peso, y descartando la pérdida de azufre por molienda mecánica a pesar de que Qin y col. [16] han reportado volatilización de azufre durante la molienda mecánica al utilizar Cu y S elemental como reactivos. Sin embargo, para el caso del reactivo CuS , el contenido de azufre fue 1.34 % en peso menor que el teórico para ese compuesto (33.54 % en peso). Después de la molienda mecánica a 12 horas, el porcentaje en peso de azufre del reactivo CuS disminuye 2.9 % en peso, siendo de 29.3 % en peso. Debido a que el reactivo CuS contiene sulfatos de acuerdo con el patrón DRX (Figura 14b), es de esperar que el porcentaje en peso de azufre del reactivo CuS sea menor al esperado. Por otro lado, después de la molienda mecánica el contenido de azufre disminuye aún más, esto se atribuye a que durante la molienda mecánica existe la transformación de los sulfatos a fases más hidratadas (Figura 14b). Esto sugiere que los sulfatos de cobre presentes en el reactivo CuS , reaccionan con el ambiente durante la molienda mecánica, reduciendo el porcentaje en peso del azufre en el total de la muestra.

Las muestras también presentaron un porcentaje en peso de azufre similar al esperado (ver Tabla 3) a excepción de la muestra $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$ cuyo resultado fue 6.66 % por debajo del esperado. Debido a que la muestra $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$ posee mayor relación molar del reactivo CuS , se sugiere que la deficiencia de azufre en la muestra con respecto al porcentaje de azufre esperado se deba a la presencia de sulfatos de cobre que contiene el reactivo CuS y que se hacen presentes en el patrón de difracción de rayos X (Figura 15f). Mientras tanto en las demás muestras, no se observa deficiencia de azufre, por lo que se infiere que los sulfuros de cobre no reaccionan con el ambiente durante la molienda mecánica. Tampoco ocurre la volatilización de azufre, la cual ocurre durante la molienda mecánica cuando se utilizan azufre y cobre elemental como reactivos de partida [16], indicando que los reactivos Cu_2S y CuS son estables en el ambiente durante la molienda mecánica.

6.2 Estabilidad de los productos obtenidos frente a la temperatura

La Figura 16 muestra los patrones de difracción de las muestras $\text{MCu}_{1.96}\text{S}$ (Figura 16a), $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ (Figura 16b) y $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ (Figura 16c) obtenidas por molienda mecánica y tratadas térmicamente a

250 °C durante 3 horas, en los cuales se observa el adelgazamiento de los picos, sugiriendo un aumento del tamaño de cristalita y/o eliminación de defectos creados durante la molienda. Además, en la Figura 16a se observa que $MCu_{1.96}S$ muestra una transformación de fase a estructuras tipo digenita y calcosina-Q. Sin embargo, se encontraron dos picos en 29.7° y 42.3° , los cuales podrían corresponder a una fase de Cu_2O según la carta patrón JCPDF no. 78-2076 [60].

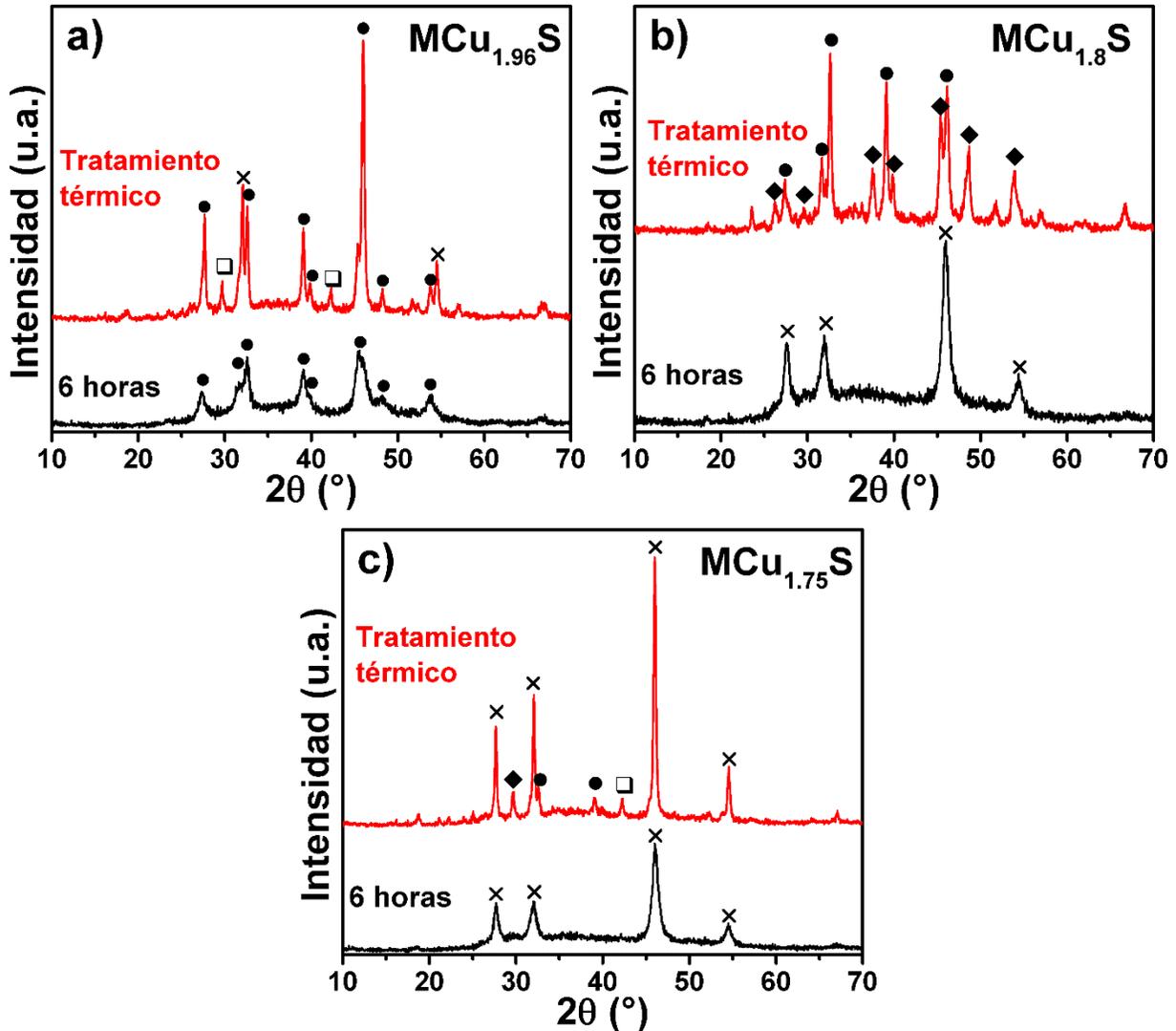


Figura 16. Patrones de DRX de las muestras (a) $MCu_{1.96}S$, (b) $MCu_{1.8}S$ y (c) $MCu_{1.75}S$ a 6 horas de molienda con tratamiento térmico (3 horas a $250^\circ C$) y sin tratamiento térmico. Las fases presentes son: djurleita (◆), calcosina-Q (●), digenita (×), Cu_2O (□).

Los patrones de difracción de las muestras $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ (Figura 16b y c), presentan una estructura tipo digenita para ambos casos antes del tratamiento térmico. En la Figura 16b se observa que cuando $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ se trata térmicamente, la fase digenita se descompone para dar lugar a una mezcla de djurleita y calcosina-Q. En la Figura 16c, la muestra $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ tratada térmicamente conserva los picos característicos de la digenita. No obstante, también se observa la aparición de picos de djurleita (29.6°) y de calcosina-Q (32.5° y 39°) pero en menor cantidad que $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$, así como también un pico en 42.3° que podría corresponder a la presencia de Cu_2O . Esto sugiere que $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ tiene mayor estabilidad a 250°C en aire, y también se infiere que las muestras con mayor contenido de CuS tienen mayor estabilidad térmica que las que tienen mayor contenido de Cu_2S .

En la Tabla 4 se enlistan las fases identificadas después del tratamiento térmico, donde se observa que todas las muestras se transformaron en distintas fases. A pesar de que las muestras $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ presentan difractogramas similares después de la molienda, éstas no tienen la misma composición química debido a la diferente proporción de Cu_2S y CuS que cada muestra tiene. Además, los patrones de difracción de las fases $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ son similares [52], lo que indica que las fases de las muestras $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$, podrían corresponder a sus respectivas fases cristalinas ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$). Esto implica que el comportamiento de las muestras $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ frente a la temperatura sea diferente, presentando distintas fases después del tratamiento térmico. Por otro lado, se observa que las muestras tratadas térmicamente presentan picos de sulfatos, lo que sugiere que las mismas presentaron oxidación durante el tratamiento térmico. Asimismo, al comparar los difractogramas de las muestras en la Figura 16, se observa que en las muestras tratadas térmicamente ocurre la disminución del halo amorfo presente en las muestras antes del tratamiento térmico. Esto indica que el tratamiento térmico también transformó las fases amorfas que se encontraban presentes en las muestras [55].

Tabla 4. Fases obtenidas de las muestras sometidas a 6 horas de molienda después del tratamiento térmico.

Muestra	Fases presentes en la muestra a 6 horas de molienda	Fases presentes en la muestra después del tratamiento térmico
$\text{MCu}_{1.96}\text{S}$	Calcosina-Q	Digenita y calcosina-Q
$\text{MCu}_{1.8}\text{S}$	Digenita	Djurleita y calcosina-Q
$\text{MCu}_{1.75}\text{S}$	Digenita	Digenita, djurleita y calcosina-Q

Las curvas del análisis térmico del reactivo Cu_2S antes y después de 12 horas de molienda se muestran en la Figura 17. Los termogramas indican que no hay un cambio en el comportamiento térmico del reactivo cuando se somete a 12 horas de molienda. En ambos casos existe un aumento de masa del 2.22 % entre 320 y 430 °C, cuya causa aún se desconoce. Sin embargo, alrededor de los 470 °C se observa que la pérdida de masa en la Cu_2S es 4.06 % mayor después de la molienda. Se ha reportado que a 470 °C en atmósfera inerte, los sulfuros de cobre deficientes en cobre transforman a calcosina [61]. Es por ello, que la pérdida de masa en el reactivo Cu_2S con y sin molienda, pueda ser debida a la fase djurleita y a la fase metaestable calcosina-Q ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) que se encuentran presentes en cada una de acuerdo con el patrón de DRX (Figura 14a).

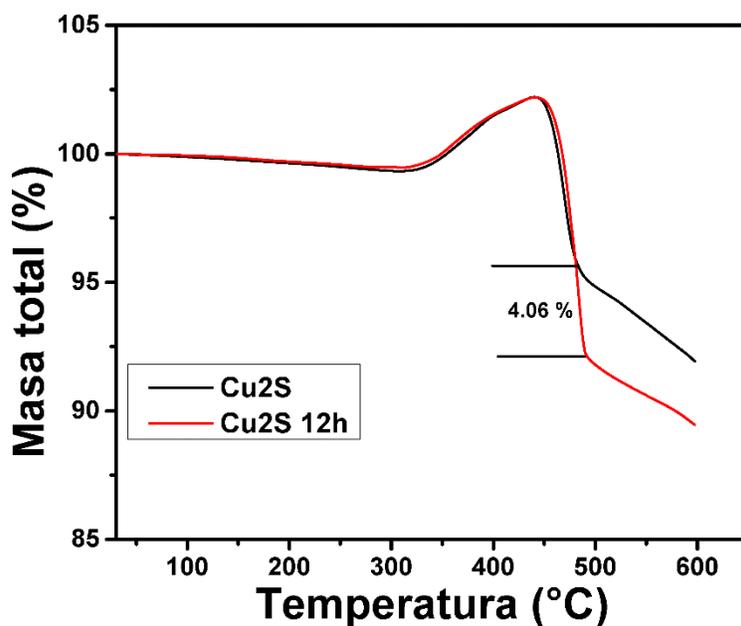


Figura 17. Termogramas del reactivo Cu_2S antes y después de 12 horas de molienda.

En la Figura 18 se muestran los termogramas del reactivo CuS antes y después de 12 horas de molienda, junto con sus curvas CBD (Figura 18c y d). En el CuS sin molienda se observa una pérdida del 1% entre 60 y 110 °C junto con un pico endotérmico, esto debido a la pérdida de agua adsorbida [11]. En el rango entre 180 y 250 °C hay una pérdida del 1.45 %, la cual Achimovičová y cols. [62] consideran despreciable dentro de ese rango. Sin embargo, puede ser atribuido a la pérdida de agua [63] o a la descomposición del CuS que inicia a partir de los 180 °C a través de

múltiples pasos [52] para formar sulfuros deficientes en cobre, debido a la volatilización de azufre [64]. Entre estos sulfuros se ha reportado la formación de $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ a partir de CuS en un rango entre 278 y 354 °C [28], después la descomposición a $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ alrededor de los 400 °C [52], la cual podría corresponder a los picos TGD ubicados en los rangos 260 – 340 y 340 – 430 °C del termograma. En este último rango también se muestra un pico endotérmico que podría corresponder a la transformación a $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$. Por último se observa un descenso constante de masa a partir de los 430 °C que se ha reportado corresponde a la descomposición de los sulfuros para dar lugar al Cu_2S [64].

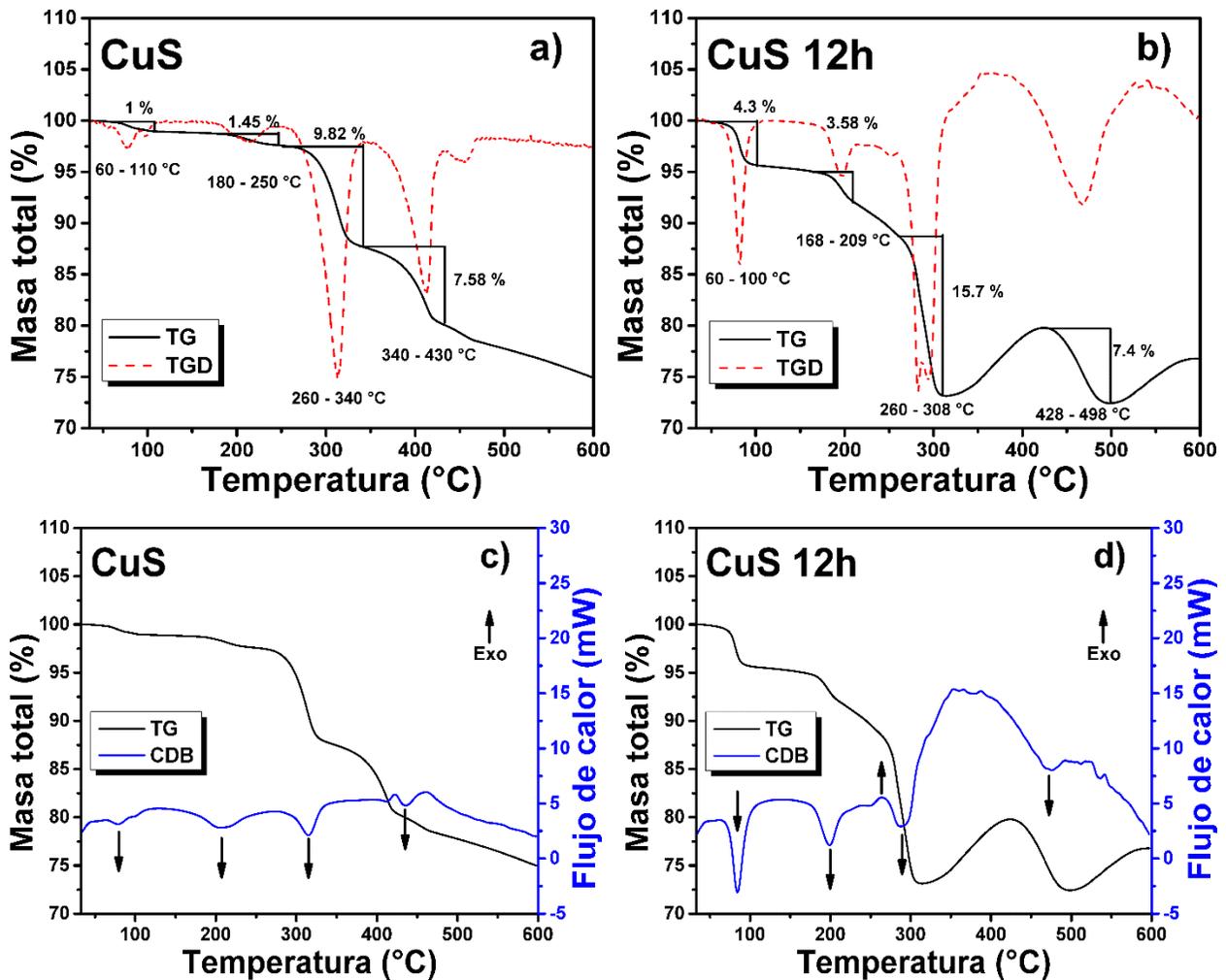
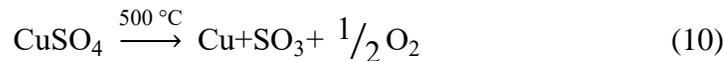
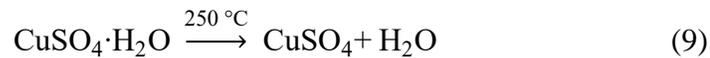


Figura 18. Termogramas donde también se muestran los picos TGD del reactivo CuS (a) antes y (b) después de 12 horas de molienda; con sus respectivas curvas CDB (c) antes y (d) después de 12 horas de molienda.

Después de la molienda (Figura 18b y c), el reactivo CuS presenta una pérdida del 4.3 % de masa en el rango de temperatura entre 60 y 100 °C. Esto debido al contenido de agua adsorbida, el cual es mayor cuando el reactivo es sometido a molienda. Además, se detecta otra pérdida de masa en el rango entre 168 y 209 °C del 3.58 %, el cual es atribuido a la deshidratación de sulfatos pentahidratados a sulfatos monohidratados que ocurre alrededor de los 150 °C; seguido de otra descomposición hacia sulfato anhidro a partir de los 250 °C y la descomposición del mismo desde los 500 °C por efecto de la síntesis mecanoquímica [65]. Las reacciones anteriormente señaladas son endotérmicas y se muestran en las ecuaciones 8, 9 y 10.



Nafees y cols. [66] han reportado que el pico exotérmico en 270 °C corresponde a la conversión hacia Cu₂S en atmósfera oxidante, la cual podría tener alguna interacción con el agua que se desprende del sulfato monohidratado. Sin embargo, Godočíková y cols. [65] también reportan esta transformación como un pico endotérmico a 300 °C, por lo que se confirma que hubo transformación de los sulfuros a calcosina.

El comportamiento térmico de las mezclas se muestra en la Figura 19, donde se comparan también con los termogramas de los reactivos Cu₂S y CuS después de 12 horas de molienda. En los termogramas que se muestran en la Figura 19a, se puede observar que las mezclas con mayor contenido de Cu₂S tienen un comportamiento similar al del mismo reactivo; sin embargo, la pérdida de masa es mayor en las muestras que tienen mayor contenido de CuS, y su descomposición inicia a menores temperaturas. Para la muestra MCu_{1.8}S la descomposición inicia a partir de los 310 °C, mientras que la muestra MCu_{1.75}S comienza a descomponer a partir de los 270 °C. Este comportamiento sugiere que ambas muestras tienen una fracción de sulfuros de cobre con una composición intermedia entre CuS y Cu_{1.75}S que posteriormente transforma a Cu_{1.75}S a partir de los 270 °C, siendo la muestra MCu_{1.8}S la que menor contenido de estos intermediarios tiene. Esto confirma que MCu_{1.8}S y MCu_{1.75}S se comportan de manera distinta frente a la temperatura, y que

incluso podrían tener fases diferentes; las cuales no pueden ser detectadas por DRX debido a la similitud que presentan los patrones de difracción de rayos X de algunas fases [20].

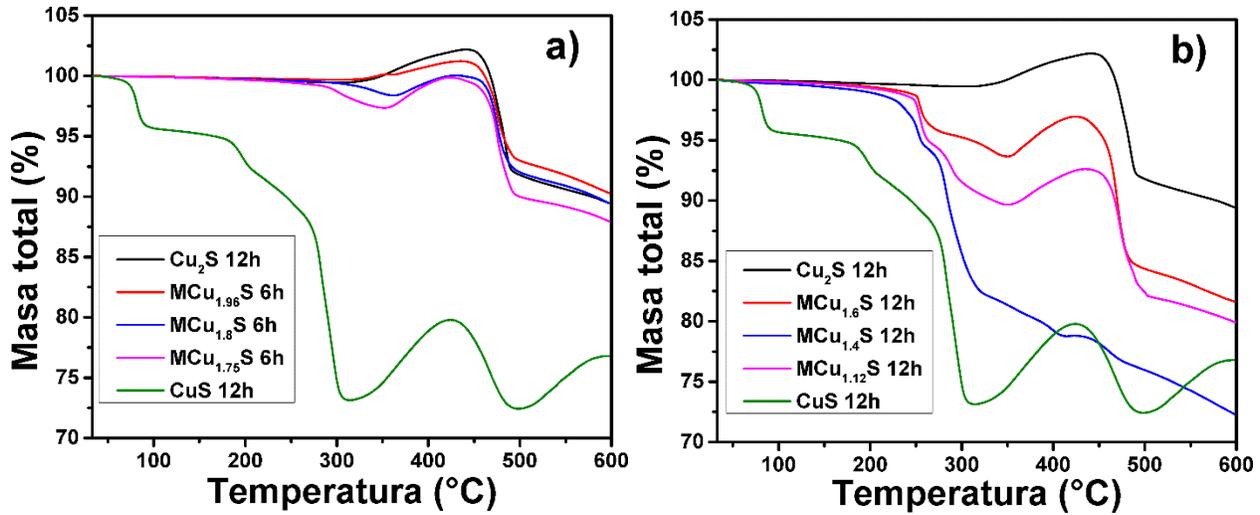


Figura 19. Termogramas donde se comparan las mezclas (a) MCu_{1.96}S, MCu_{1.8}S y MCu_{1.75}S, y (b) MCu_{1.6}S, MCu_{1.4}S y MCu_{1.12}S con los termogramas de los reactivos Cu₂S y CuS después de 12 horas de molienda.

En la Figura 20 se muestran los termogramas y curvas CDB de las muestras MCu_{1.8}S y MCu_{1.75}S después de 6 horas de molienda. En ambas muestras se observa un pico endotérmico en 200 °C con una pérdida de masa despreciable pero que podría ser atribuido a la mínima cantidad de sulfatos que contienen debido a la covelina como reactivo. También se muestra otro pico endotérmico en 470 °C, el cual corresponde a la descomposición completa de los sulfuros deficientes en cobre a calcosina.

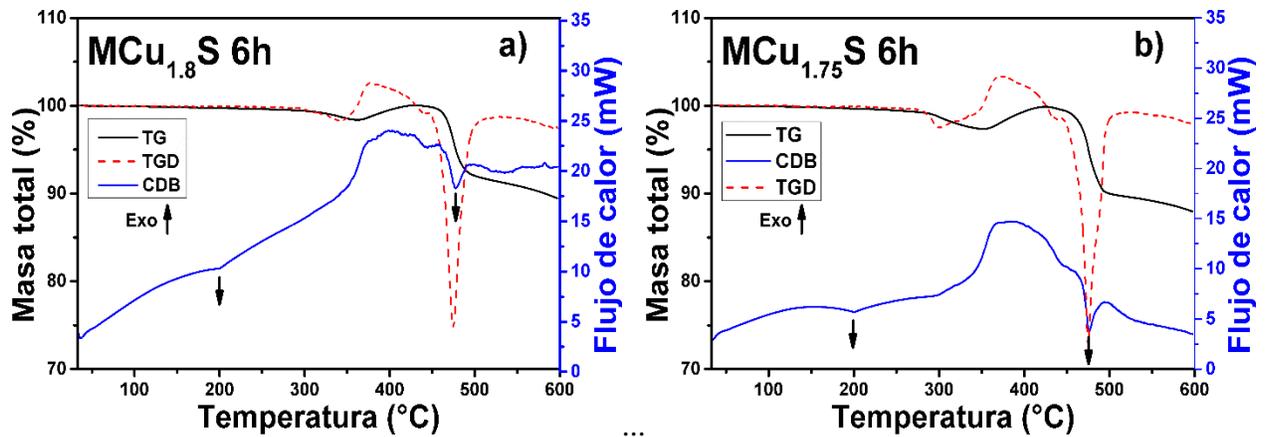


Figura 20. Termogramas y curvas DSC de las muestras (a) $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ y (b) $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ después de 6 horas de molienda.

La muestra $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ (Figura 21) sin embargo, presenta un pico endotérmico a 250 °C, seguido de otro endotérmico a 284 °C. El primer pico podría corresponder a la descomposición del sulfato monohidratado, mientras que el segundo podría ser debido a la descomposición de los sulfuros de cobre hacia $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$. A mayor temperatura se observa otro pico endotérmico en aproximadamente 380 °C, este pico podría corresponder a la pérdida de azufre que da lugar a la fase digenita. Por último, el pico endotérmico a 470 °C corresponde a la completa transformación hacia calcosina.

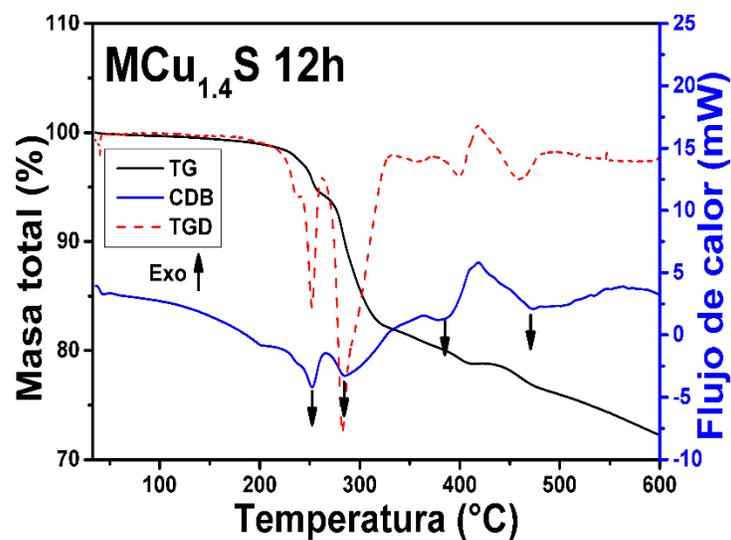


Figura 21. Termograma y curva DSC de la muestra $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ después de 12 horas de molienda.

En todas las muestras se observa que el comportamiento térmico coincide con la descomposición de los sulfuros de cobre deficientes en cobre, hacia fases con mayor contenido de cobre debido a la volatilización del azufre. Esto coincide también con el contenido de Cu_2S y CuS en cada una de las muestras, donde las muestras con mayor contenido de CuS (bajo en cobre), son las que representan mayor pérdida de masa para transformar a sulfuros de cobre con bajo contenido de azufre. Por otro lado, la descomposición de las muestras se desplaza a menores temperaturas conforme aumenta la cantidad de CuS en cada muestra, indicando que podría haber diferentes intermediarios de sulfuros no estequiométricos en cada una de las muestras.

6.3 Composición química de la superficie de las partículas

En la Figura 22 se muestran los espectros $\text{Cu}2\text{p}$ de los reactivos Cu_2S y CuS antes y después de 12 horas de molienda. Las deconvoluciones realizadas en ambos casos presentan dobletes correspondientes a los orbitales $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ y $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ con una relación de picos 2:1 respectivamente, y espaciamiento entre ambos de 19.9 eV [67]. También se encuentran acompañados de satélites (sat*) que indican la presencia de cobre divalente (Cu^{2+}) característicos del CuO y CuSO_4 [68], los cuales se encuentran en la región 940 – 945 eV [69–71] y también en ~ 963 eV [71]. Esto sugiere que los reactivos sin molienda ya contaban con especies oxidadas en la superficie, corroborando los resultados obtenidos por DRX (Figura 14). La fase djurleita observada en el reactivo Cu_2S y su espectro $\text{Cu}2\text{p}$ confirman la oxidación superficial del reactivo, que podría ser debido a la oxidación del cobre por el aire del ambiente durante el almacenamiento. Mientras que las señales de Cu^{2+} del reactivo CuS podrían deberse a la presencia de sulfatos que fueron detectados en DRX (Figura 14b).

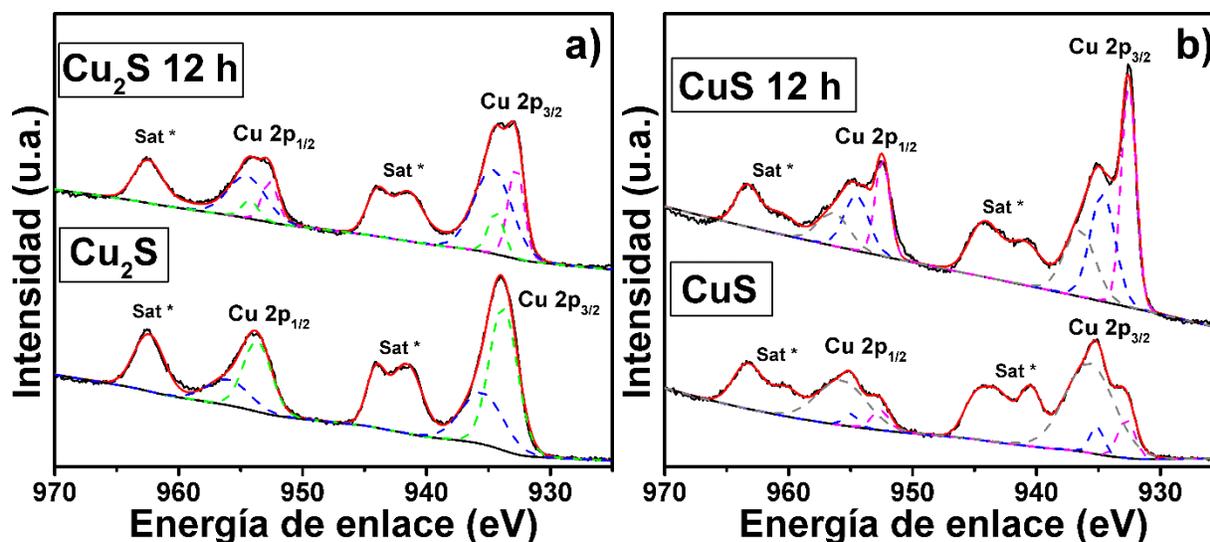


Figura 22. Región Cu2p del espectro XPS de los reactivos (a) Cu_2S y (b) CuS antes y después de 12 horas de molienda. Los espectros muestran picos satelitales (sat*) y picos de fotoemisión $\text{Cu}2p_{3/2}$ y $\text{Cu}2p_{1/2}$.

Los dobletes detectados en 933.8 y 935.5 eV del espectro $\text{Cu}2p$ del reactivo Cu_2S (Figura 22a) podrían corresponder al CuO y CuSO_4 respectivamente [68]. Después de 12 horas de molienda del reactivo Cu_2S , se presentó un doblete en 932.7 eV que corresponde al Cu en estado monovalente (Cu^+) [69] y que podría ser atribuido al sulfuro de cobre, junto con otros dos dobletes que también pertenecen al CuO y CuSO_4 pero ubicados en distintas energías de enlace. El doblete ubicado en 934.6 eV podría ser atribuido al Cu^+ [8] o a la presencia de CuSO_4 [72,73] por su asociación con el Cu^{2+} [69], mientras que el doblete detectado en 934.3 eV podría corresponder a los óxidos de cobre [70].

El reactivo CuS antes de la molienda (Figura 22b), presentó dos dobletes en 935.1 y 935.7 eV que podrían corresponder a la presencia de CuSO_4 [68]. Además se observa otro doblete en 932.7 eV, que de acuerdo a diversos autores podría ser atribuido a la presencia de Cu^+ [70], al enlace Cu-Cu [68,72] o al Cu^{2+} de la covelina [74]. Estas presunciones son debido a que aún permanece en debate las diferentes valencias que podrían estar presentes en la covelina y otros sulfuros de cobre [21], de las cuales se deduce que el cobre de la covelina se encuentra en estado monovalente [75] o existe la combinación de Cu^+ y Cu^{2+} [76].

Después de 12 horas de molienda, el reactivo CuS presentó un doblete en 932.5 eV que podría corresponder al Cu^+ [60] de la covelina [69] y otro en 933.87 eV perteneciente al CuO. También hay otros dos dobletes en 934.6 y 936.5 eV que en conjunto podrían deberse a la coexistencia de Cu^+ y Cu^{2+} [77]. Por otro lado, también se ha considerado que a partir de 935.7 eV es una señal de satélite Cu^{2+} [78], siendo el doblete de 934.6 eV una señal de CuSO_4 . Sin embargo, es difícil la distinción entre el Cu^+ , Cu^{2+} y el Cu^0 del espectro Cu2p, por lo que es necesaria la utilización del espectro S2p para elucidar el Cu_2S del CuS [79].

La Figura 23 muestra los espectros S2p de los reactivos Cu_2S y CuS antes y después de 12 horas de molienda, cuyas señales se muestran en forma de dobletes que corresponden a los orbitales $\text{S}2p_{3/2}$ y $\text{S}2p_{1/2}$ con una relación de picos 2:1 y una separación de 1.2 eV [80]. En el espectro del reactivo Cu_2S sin molienda (Figura 23a) se observa el doblete de mayor intensidad en 168.3 eV (± 0.1 eV) que es característica del CuSO_4 [69,72], el cual respalda la señal de sulfatos encontrada en el pico ubicado en 935.5 eV del espectro Cu2p (Figura 22a). También se muestran otros dos dobletes de menor intensidad que apenas son visibles, uno en 161.7 eV que corresponde al enlace Cu-S-Cu de la calcosina y otro en 162.8 eV que indica la presencia de sulfuros de cobre no estequiométricos deficientes en Cu [69]. Después de las 12 horas de molienda del reactivo Cu_2S , se observa la disminución de la intensidad en el doblete 168.3 eV (± 0.1 eV) y el aumento de intensidad del doblete 161.72 eV que justifica la aparición del doblete de Cu^+ en 932.7 eV del espectro Cu2p (Figura 22a). Este comportamiento indica que ahora hay mayor presencia del sulfuro de cobre que del sulfato en la superficie de la muestra, lo cual puede ser debido a la homogenización y generación de nuevas superficies provocado por la molienda mecánica. Esto indica que la molienda mecánica bajo condiciones ambientales no induce la oxidación del reactivo Cu_2S .

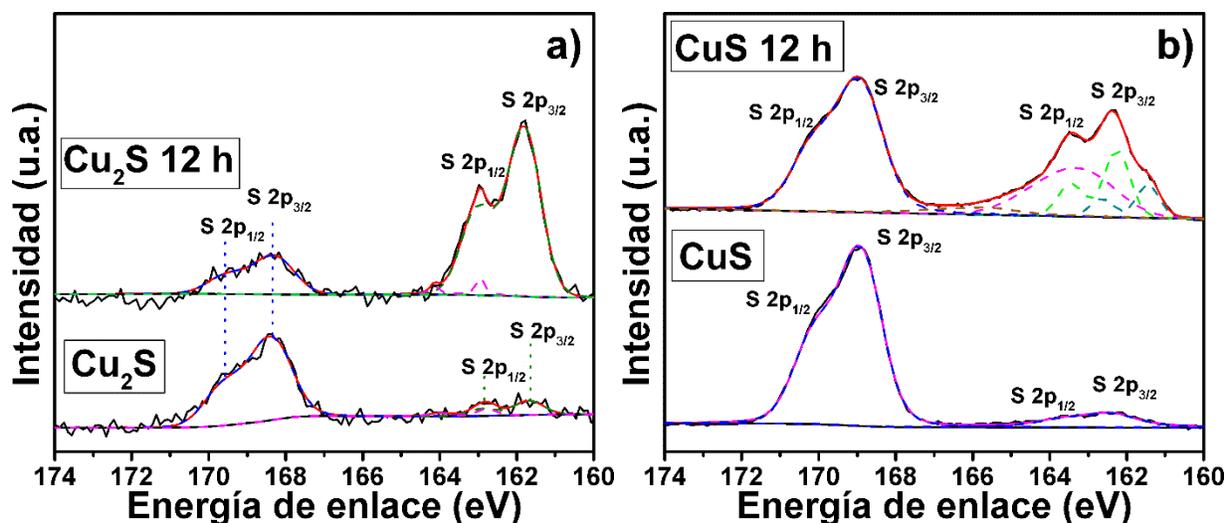


Figura 23. Región S2p del espectro XPS de los reactivos (a) Cu_2S y (b) CuS antes y después de 12 horas de molienda. Los espectros muestran picos de fotoemisión $\text{S}2p_{3/2}$ y $\text{S}2p_{1/2}$.

En el reactivo CuS sin molienda (Figura 23b), también se observó un doblete característico de los componentes no estequiométricos en 162.4 eV [70] y otro doblete que pertenece a los sulfatos en 168.88 eV, el cual también es el de mayor intensidad. Después de 12 horas de molienda del reactivo CuS el espectro S2p presentó 4 dobletes, uno de los cuales corresponde a los sulfatos (168.9 eV) y cuya intensidad no se vio afectada debido al contenido de sulfatos detectados en la muestra por DRX (Figura 14b). Para el caso de los otros 3 dobletes, es importante mencionar que las señales corresponden a las especies de sulfuro (S^{2-}) y a las de enlace S-S conocidos como disulfuros (S_2^{2-}) [69–72,81,82], siendo los disulfuros, las especies que se presentan en polisulfuros y en sulfuros deficientes de metal (Cu), y que además se presentan a mayores energías de enlace [80]. Esto indica que se pueden elucidar los tipos de estructuras presentes en la superficie, como el caso de la covelina que está conformada por sulfuros y disulfuros [83], los cuales están ubicados en 161.0 ± 0.2 eV y 161.8 ± 0.2 eV respectivamente [84]. Sin embargo, la introducción de Cu en la red produce un desplazamiento de los dobletes de sulfuros y disulfuros a mayores energías de enlace, disminuyendo también la intensidad de la señal de los disulfuros debido al aumento en la longitud de enlace Cu-S provocada por el rompimiento de enlaces S-S que distorsionan la red [84]. Tal es el caso de Cu_2S , cuyo doblete de sulfuro se encuentra en 161.7 eV y que no presenta doblete de disulfuro debido al alto contenido de Cu en la red y la ausencia de enlaces S-S. Así mismo, los

dobletes 161.4 y 162.2 eV del reactivo CuS después de la molienda (Figura 23b) podrían asociarse al sulfuro y disulfuro respectivamente, pero no corresponderían a las señales de la covelina sino a una estructura intermedia como yarrowita o espionkopita; aunado a esto, también se encuentra el doblete en 163.0 eV que indica la presencia de sulfuros altamente deficientes en Cu [21]. A pesar de que en DRX se detectó la fase covelina, se ha reportado también que composiciones intermedias como $\text{Cu}_{1.3}\text{S}$ y $\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ han mostrado patrones de difracción similares al de la covelina [84]; sin embargo, estas especies podrían corresponder únicamente a la superficie.

Para el caso de los espectros Cu2p de las muestras con diferentes proporciones de Cu_2S y CuS, también presentaron los satélites correspondientes al Cu^{2+} ; sin embargo, debido a la dificultad que presentan para distinguir los sulfuros de cobre presentes [79] no se utilizaron para su identificación. Por lo tanto, se utilizaron los espectros S2p para elucidar las estructuras presentes en las muestras, las cuales se muestran en la Figura 24. La muestra $\text{MCu}_{1.96}\text{S}$ presenta dos dobletes en 161.1 eV y 161.6 eV correspondientes a dos especies de sulfuro (S^{2-}) completamente distintos, en el que la primera (y en menor intensidad) se encuentra asociada con la covelina y la segunda a un intermedio rico en Cu. El doblete encontrado en 162.3 eV indica la presencia de un disulfuro asociado a un sulfuro no estequiométrico y que podría formar parte de una o de ambas especies de sulfuros [70,84]. Por otro lado, también se encuentra la presencia de sulfatos de acuerdo con el doblete ubicado en 168.1 eV, el cual se encuentra en menor cantidad con respecto a los sulfuros y que es debido a la gran cantidad de calcosina reactiva (poca cantidad de sulfatos) que contiene. Por lo tanto, así como en los resultados de DRX y de determinación de azufre, se demuestra que no ocurre la oxidación de los reactivos cuando se someten a molienda mecánica en condiciones ambientales.

En el espectro S2p de la muestra $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ se presentan dobletes en 161.7 eV, correspondiente al sulfuro del Cu_2S , y otro más en 163.5 eV, que se relaciona con los sulfuros de cobre altamente deficientes en Cu [69,70,85]. Además, el espectro presentó el doblete de sulfatos (168.3 eV), el cual fue ligeramente más intenso que el de $\text{MCu}_{1.96}\text{S}$. Para el caso de $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ se encontraron dos dobletes en 161.4 y 162.2 eV correspondientes al sulfuro y disulfuro respectivamente, junto con un pico de sulfuros no estequiométricos en 163.1 eV y el doblete de sulfatos ubicado en 168.3 eV.

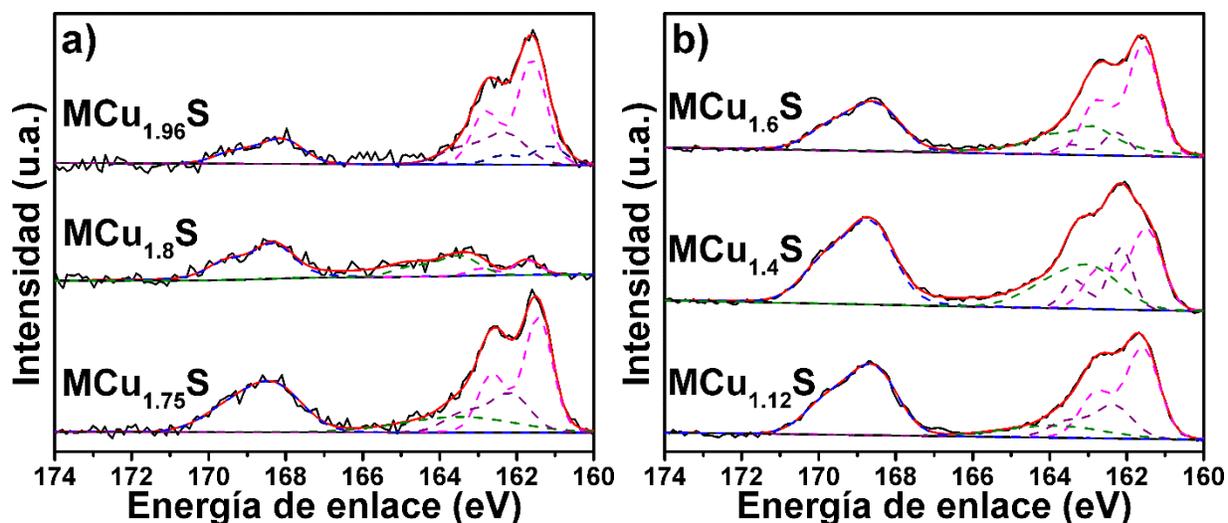


Figura 24. Región S2p del espectro XPS de las muestras (a) $\text{MCu}_{1.96}\text{S}$, $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ a 6 horas de molienda; y de las muestras (b) $\text{MCu}_{1.6}\text{S}$, $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$ a 12 horas de molienda.

En el espectro S2p $\text{MCu}_{1.6}\text{S}$ (Figura 24b) se observa el doblete correspondiente a los sulfatos en 168.5 eV, acompañado de un doblete de sulfuro en 161.5 eV y otro de disulfuro en 162.3 eV que sugiere la presencia de yarrowita o espionkopita como el caso de CuS después de 12 horas de molienda. Finalmente, la muestra $\text{MCu}_{1.6}\text{S}$ también presenta otro doblete en 162.8 eV; siendo este último de un no estequiométrico deficiente en cobre. En el espectro S2p de $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ se aprecia el desplazamiento del doblete disulfuro a menor energía de enlace con respecto a $\text{MCu}_{1.6}\text{S}$, mostrando señales ahora en 161.5 y 162.1 eV que corresponden al sulfuro y disulfuro respectivamente. Además, también posee la señal de sulfuros de cobre no estequiométricos en la misma posición que $\text{MCu}_{1.6}\text{S}$ (162.8 eV). Esto sugiere que $\text{MCu}_{1.6}\text{S}$ y $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ poseen las mismas estructuras cristalinas, pero en diferente proporción, debido a que la intensidad de las señales no son las mismas. De igual manera aparece un doblete de sulfatos en 168.6 eV cuya señal se encuentra en mayor proporción, este comportamiento puede deberse a que la muestra $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ ya tiene una mayor proporción de covelina reactiva, justificando la cantidad de sulfatos y la deficiencia de cobre en la red en comparación con $\text{MCu}_{1.6}\text{S}$. En el espectro S2p (Figura 24b) de la muestra $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$, se puede observar que el doblete de sulfatos ubicado en 168.5 eV tiene mayor intensidad con respecto a las otras muestras, que se le atribuye al contenido de covelina reactiva. Esto sugiere que

la cantidad de sulfatos depende de la cantidad de CuS reactiva en cada muestra, debido al contenido de sulfatos que ésta posee.

A pesar de que la muestra $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$ tiene menor contenido de Cu (por tener poco contenido de Cu_2S) en comparación con la muestra $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$, los dobletes de sulfuro y disulfuro de la muestra $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$ se desplazaron a mayores energías de enlace (161.6 eV y 162.3 eV). Esto indica que $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$ podría presentar estructuras no estequiométricas con mayor contenido de Cu que $\text{MCu}_{1.4}\text{S}$ no presenta, a pesar de tener un menor contenido de Cu en la mezcla. Dentro de la misma muestra $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$ se encontró un doblete en 163.5eV que corresponde a sulfuros de cobre altamente deficientes en Cu. Esto sugiere que existe una mezcla de estructuras no estequiométricas de alto y bajo contenido de cobre en la muestra $\text{MCu}_{1.12}\text{S}$. Todas las muestras presentan diferentes señales que sugieren la mezcla de fases cristalinas, distintas en todos los casos y que podrían llevar a tener diferentes propiedades térmicas, eléctricas, etc. Además, el aumento en la intensidad de las señales de sulfatos corresponde con la cantidad de CuS en cada una de las muestras, lo que sugiere que no existe oxidación de las muestras durante el proceso de molienda mecánica en condiciones ambientales.

6.4 Determinación del band-gap

En la Figura 25 se muestran los gráficos de Tauc de los reactivos Cu_2S y CuS antes y después de 12 horas de molienda. En cada uno de los gráficos se muestran los valores de energía de banda gap (E_g) de los reactivos, obtenidos por la intersección del ajuste lineal con el eje de la energía del fotón [51]. En los reactivos Cu_2S y CuS antes de la molienda, no se observa una diferencia en el valor E_g , siendo el valor de 1.73 eV y 1.77 eV respectivamente; sin embargo corresponden a los valores reportados en literatura [62].

Para el caso de Cu_2S , la molienda no modifica el valor de E_g (1.76 eV), indicando que la transformación de fase de djurleita a calcosina-Q no altera el valor de E_g . Por otro lado, el CuS si modifica el E_g a un valor de 1.5 eV que podría estar asociado a la hidratación de sulfatos o a los diferentes sulfuros generados en la superficie de la muestra (Figura 23b) o a la aglomeración de cristalitas provocado por la molienda mecánica [62].

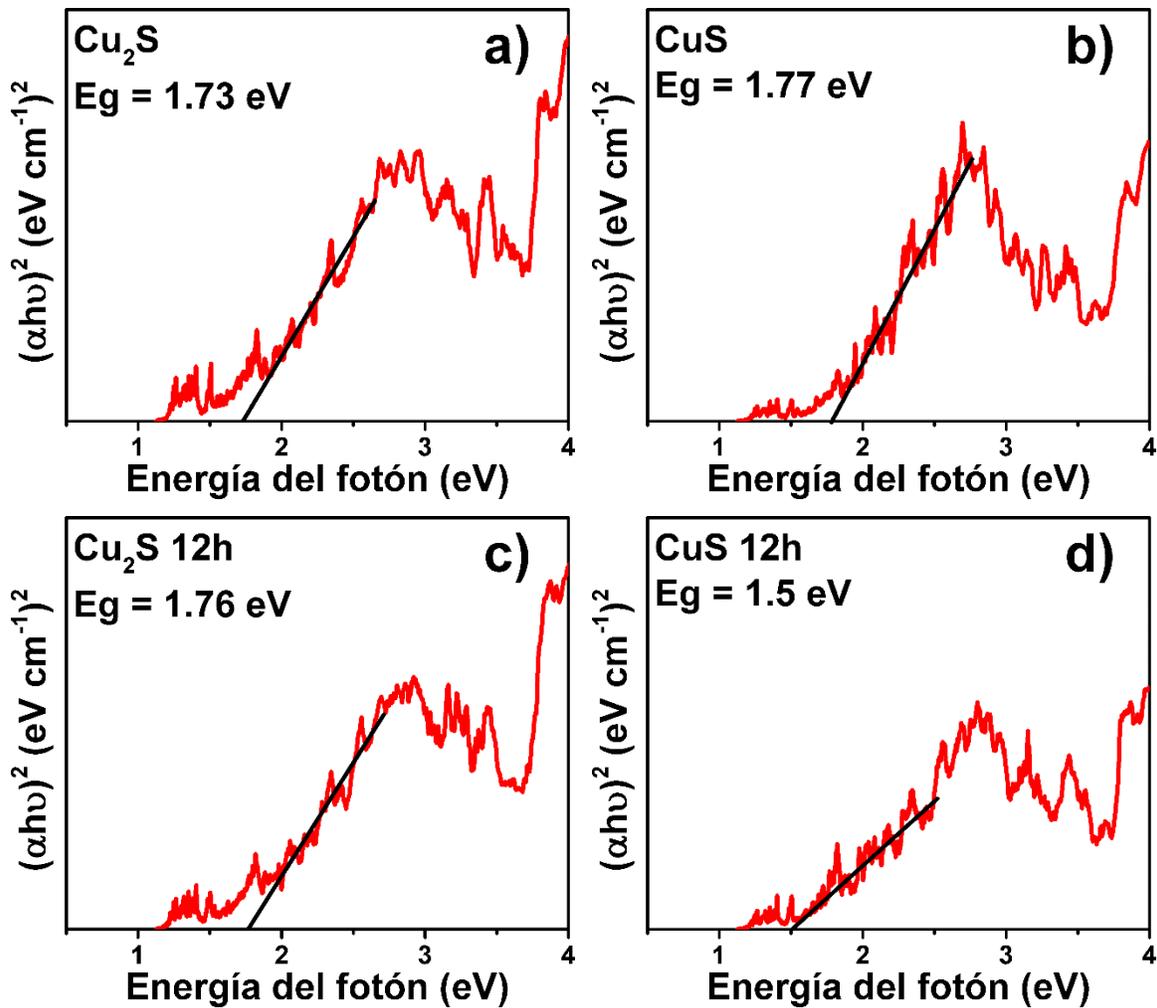


Figura 25. Gráficos de Tauc de los reactivos (a) Cu_2S y (b) CuS ; y de los reactivos (c) Cu_2S y (d) CuS después de 12 horas de molienda.

Los valores de E_g de las muestras también fueron obtenidos por el método de Tauc y de Kubelka - Munk. En la Tabla 5 se muestran los valores obtenidos de E_g de cada una de las muestras, junto con los valores de E_g de Cu_2S y CuS antes y después de la molienda. Los valores de E_g de las muestras están en el rango de 1.45 y 1.82 eV, de los cuales no se observa una relación clara con la composición química de cada una de las muestras. Esto debido a que los valores de E_g podrían depender de la mezcla de fases cristalinas que pueden estar presentes en las muestras, así como también de la morfología y el tamaño de partícula [26].

Tabla 5. Valores de E_g de las muestras; incluyendo los reactivos Cu_2S y CuS antes y después de 12 horas de molienda.

Muestra	Tiempo de molienda	E_g
Cu_2S	-	1.73 eV
Cu_2S	12 horas	1.76 eV
CuS	-	1.77 eV
CuS	12 horas	1.50 eV
$MCu_{1.96}S$	6 horas	1.58 eV
$MCu_{1.8}S$	6 horas	1.65 eV
$MCu_{1.75}S$	6 horas	1.60 eV
$MCu_{1.6}S$	12 horas	1.45 eV
$MCu_{1.4}S$	12 horas	1.63 eV
$MCu_{1.12}S$	12 horas	1.82 eV

El valor E_g de cada una de las muestras (a excepción de $MCu_{1.6}S$) se encuentran dentro de la región visible (1.5 - 3.5 eV), lo cual indica que estos materiales podrían ser adecuados para ser empleados como fotocatalizadores. Por otro lado, para el caso de CuS , se ha reportado que cuando el tamaño es nanométrico el ancho de banda prohibida sube hasta 2.05 eV con morfología de esferas [29]. De esto se puede inferir que las muestras podrían no tener un tamaño nanométrico. Sin embargo, se requiere la utilización de la técnica de microscopía electrónica de barrido para poder elucidar el tamaño y morfología de las muestras. Con esto se podría tener una relación clara de los parámetros que intervienen en los valores obtenidos de E_g .

7. Conclusiones

Tanto las muestras como los reactivos no presentaron oxidación ni volatilización de azufre durante la molienda mecánica en aire. Esto indica que el método empleado puede sintetizar sulfuros de cobre no estequiométricos sin requerir de condiciones controladas. Tampoco tiene pérdida de reactivos por volatilización, lo que reduce el gasto de reactivos y los costos de la técnica al hacerla más simple.

Los sulfuros de cobre no estequiométricos pueden ser sintetizados a través de la molienda mecánica, variando la relación molar de Cu_2S y CuS en condiciones ambientales. Además, tanto los reactivos como las muestras no presentaron oxidación ni volatilización de azufre cuando fueron sometidos a molienda mecánica en aire. Esto indica que se pueden sintetizar sulfuros de cobre sin la necesidad de utilizar atmósferas controladas, lo que simplifica la técnica.

Algunas muestras tuvieron patrones de difracción similares y otras mostraron mezclas de diferentes fases cristalinas que también fueron detectadas por XPS. Por otro lado, el comportamiento térmico de cada muestra es debido a la diferencia de proporciones de Cu_2S y CuS , así como también a las diferentes fases cristalinas presentes en cada muestra.

La estabilidad térmica de las muestras en aire se encuentra limitada a $250\text{ }^\circ\text{C}$; sin embargo, la mezcla de fases en las muestras podrían ser candidatos para ser estudiados como materiales termoeléctricos de baja temperatura. No obstante, también se encontró que $\text{MCu}_{1.75}\text{S}$ es más estable que $\text{MCu}_{1.8}\text{S}$, por lo que se sugiere que el aumento de CuS en las muestras ayuda a estabilizar térmicamente las muestras en aire. Sin embargo, aún hace falta evaluar el comportamiento térmico en aire de las muestras con alto contenido de CuS .

El valor del ancho de banda prohibida de las muestras varía del 1.45 al 1.82 eV, valores dentro de lo reportado, pero sin ningún comportamiento que pueda ser asociado al contenido de Cu_2S y CuS . Por otro lado, las muestras pueden ser consideradas como candidatos para su estudio como fotocatalizadores.

8. Trabajo a futuro

Debido a que las muestras presentan mezclas de fases, se recomienda realizar análisis de termoelectricidad. Esto debido a que se ha reportado que algunos sulfuros de cobre sintetizados por molienda mecánica tienen baja conductividad térmica, debido a la mezcla de fases que pueden formar estructuras complejas. A pesar de tener baja estabilidad térmica (menor de 250 °C) aún falta analizar el comportamiento térmico de las muestras con mayor contenido de CuS en atmósfera oxidante.

Las muestras presentaron valores de E_g dentro del rango visible, esto los hace candidatos para ser evaluados como fotocatalizadores, por lo que es necesario evaluar su actividad y estabilidad frente a contaminantes orgánicos en el agua. El análisis de la morfología y el tamaño de partícula de las muestras podría ayudar a elucidar la causa en la variación de banda prohibida en cada una de las muestras. Además, el tamaño de partícula en las muestras podría influir en su evaluación para otras aplicaciones como catalizadores en supercapacitores.

9. Bibliografía

- [1] S. Iqbal, A. Bahadur, S. Anwer, S. Ali, A. Saeed, R. Muhammad Irfan, H. Li, M. Javed, M. Raheel, M. Shoaib. Shape and phase-controlled synthesis of specially designed 2D morphologies of l-cysteine surface capped covellite (CuS) and chalcocite (Cu₂S) with excellent photocatalytic properties in the visible spectrum. *Appl. Surf. Sci.* 526 (2020) 146691.
- [2] R. Mulla, M.H.K. Rabinal. Copper Sulfides: Earth-Abundant and Low-Cost Thermoelectric Materials. *Energy Technol.* 7 (2019) 1800850.
- [3] E. Thimsen, U.R. Kortshagen, E.S. Aydil. Plasma synthesis of stoichiometric Cu₂S nanocrystals stabilized by oleylamine. *Chem. Commun.* 50 (2014) 8346–8349.
- [4] D. Aditya, R. Aditya Sawitri, M. Diantoro. Electrical Properties of Tetrahedrite CuS based Thermoelectric Material. *Mater. Today Proc.* 13 (2019) 13–17.
- [5] L. Li, Y. Liu, Y. Han, X. Qi, X. Li, H. Fan, L. Meng. Metal-organic framework-derived carbon coated copper sulfide nanocomposites as a battery-type electrode for electrochemical capacitors. *Mater. Lett.* 236 (2019) 131–134.
- [6] R. Zhang, S. Cho, D.G. Lim, X. Hu, E.A. Stach, C.A. Handwerker, R. Agrawal. Metal–metal chalcogenide molecular precursors to binary, ternary, and quaternary metal chalcogenide thin films for electronic devices. *Chem. Commun.* 52 (2016) 5007–5010.
- [7] L. Argueta-Figueroa, O. Martínez-Alvarez, J. Santos-Cruz, R. Garcia-Contreras, L.S. Acosta-Torres, J. de la Fuente-Hernández, M.C. Arenas-Arocena. Nanomaterials made of non-toxic metallic sulfides: A systematic review of their potential biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C.* 76 (2017) 1305–1315.
- [8] J. Deng, P. Zhang, L. Li, Y. Gou, J. Fang, Y. Lei, X. Song, Z. Yang. Heat-treatment-induced development of the crystalline structure and chemical stoichiometry of a Cu_xS counter electrode, and the influence on performance of quantum-dot-sensitized solar cells. *J. Colloid Interface Sci.* 579 (2020) 805–814.
- [9] N.S. Kozhevnikova, L.N. Maskaeva, V.P. Markov, O.A. Lipina, A.U. Chufarov, M. V Kuznetsov. One-pot green synthesis of copper sulfide (I) thin films with p-type conductivity.

Mater. Chem. Phys. 242 (2020) 122447.

[10] S. Iqbal, A. Bahadur, A. Saeed, K. Zhou, M. Shoaib, M. Waqas. Electrochemical performance of 2D polyaniline anchored CuS/Graphene nano-active composite as anode material for lithium-ion battery. *J. Colloid Interface Sci.* 502 (2017) 16–23.

[11] M. Kristl, N. Hojnik, S. Gyergyek, M. Drofenik. Sonochemical preparation of copper sulfides with different phases in aqueous solutions. *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1184–1188.

[12] Z. Liu, D. Xu, J. Liang, J. Shen, S. Zhang, Y. Qian. Growth of Cu₂S Ultrathin Nanowires in a Binary Surfactant Solvent. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 10699–10704.

[13] Y. He, T. Day, T. Zhang, H. Liu, X. Shi, L. Chen, G.J. Snyder. High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide. *Adv. Mater.* 26 (2014) 3974–3978.

[14] S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K.D.M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A.G. Orpen, I.P. Parkin, W.C. Shearouse, J.W. Steed, D.C. Waddell. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 413–447.

[15] L. Zhao, X. Wang, F.Y. Fei, J. Wang, Z. Cheng, S. Dou, J. Wang, G.J. Snyder. High thermoelectric and mechanical performance in highly dense Cu_{2-x}S bulks prepared by a melt-solidification technique. *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 9432–9437.

[16] P. Qin, X. Qian, Z.-H. Ge, L. Zheng, J. Feng, L.-D. Zhao. Improvements of thermoelectric properties for p-type Cu_{1.8}S bulk materials via optimizing the mechanical alloying process. *Inorg. Chem. Front.* 4 (2017) 1192–1199.

[17] Z.-H. Ge, B.-P. Zhang, Y.-X. Chen, Z.-X. Yu, Y. Liu, J.-F. Li. Synthesis and transport property of Cu_{1.8}S as a promising thermoelectric compound. *Chem. Commun.* 47 (2011) 12697–12699.

[18] Y.-Q. Tang, K. Zhang, Z.-H. Ge, J. Feng. Facile synthesis and thermoelectric properties of Cu_{1.96}S compounds. *J. Solid State Chem.* 265 (2018) 140–147.

[19] N.O. Lotter, D.J. Bradshaw, A.R. Barnes. Classification of the Major Copper Sulphides into semiconductor types, and associated flotation characteristics. *Miner. Eng.* 96–97 (2016) 177–184.

[20] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin. The Cu-S (Copper-Sulfur) system. *Bull. Alloy Phase*

Diagrams. 4 (1983) 254.

[21] S.S. Kalanur, H. Seo. Synthesis of Cu_xS Thin Films with Tunable Localized Surface Plasmon Resonances. *ChemistrySelect*. 3 (2018) 5920–5926.

[22] T. Machani, D.P. Rossi, B.J. Golden, E.C. Jones, M. Lotfipour, K.E. Plass. Synthesis of Monoclinic and Tetragonal Chalcocite Nanoparticles by Iron-Induced Stabilization. *Chem. Mater.* 23 (2011) 5491–5495.

[23] D.G.R. William D. Callister, *Materials Science and Engineering An Introduction*, 10a. ed., Wiley, United States of America, 2018.

[24] Y. Liu, M. Liu, M.T. Swihart. Plasmonic Copper Sulfide-Based Materials: A Brief Introduction to Their Synthesis, Doping, Alloying, and Applications. *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 13435–13447.

[25] C. Beynis. Indium insertions in non-stoichiometric copper sulfides, Cu_xS , and their effect on the localized surface plasmon resonance of the nanocrystals. *Appl. Phys. A*. 125 (2019) 310.

[26] O. Yepsen, J. Yáñez, H.D. Mansilla. Photocorrosion of copper sulfides: Toward a solar mining industry. *Sol. Energy*. 171 (2018) 106–111.

[27] P.K. Bajpai, S. Yadav, A. Tiwari, H.S. Virk. Recent Advances in the Synthesis and Characterization of Chalcogenide Nanoparticles. *Solid State Phenom.* 222 (2015) 187–233.

[28] S. Iqbal, N.A. Shaid, M.M. Sajid, Y. Javed, M. Fakhar-e-Alam, A. Mahmood, G. Ahmad, A.M. Afzal, S.Z. Hussain, F. Ali, M. Sarwar. Extensive evaluation of changes in structural, chemical and thermal properties of copper sulfide nanoparticles at different calcination temperature. *J. Cryst. Growth*. 547 (2020) 125823.

[29] M. Pal, N. Mathews, E. Sánchez Mora, U. Pal, F. Paraguay-Delgado, X. Mathew. Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity. *J. Nanoparticle Res.* 17 (2015) 301.

[30] T. Zhu, Y. Liu, C. Fu, J.P. Heremans, J.G. Snyder, X. Zhao. Compromise and Synergy in High-Efficiency Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.* 29 (2017) 1605884.

[31] X. Zhang, L.-D. Zhao. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and

electricity. *J. Mater.* 1 (2015) 92–105.

[32] L. Tzounis, in: Y. Beeran Pottathara, S. Thomas, N. Kalarikkal, Y. Grohens, V.B.T. Kokol (Eds.), *Micro and Nano Technologies*, Elsevier, 2019, pp. 295–336.

[33] L. Ji, in: Y. Wu (Ed.), *Metal Oxides*, Elsevier, 2018, pp. 49–72.

[34] A. Nag, V. Shubha. *Oxide Thermoelectric Materials: A Structure–Property Relationship*. *J. Electron. Mater.* 43 (2014) 962–977.

[35] B. Cai, H. Hu, H.-L. Zhuang, J.-F. Li. Promising materials for thermoelectric applications. *J. Alloys Compd.* 806 (2019) 471–486.

[36] J. Sharp, *Thermoelectric Energy Conversion Devices*, Elsevier, 2016.

[37] P. Qiu, Y. Zhu, Y. Qin, X. Shi, L. Chen. Electrical and thermal transports of binary copper sulfides Cu_xS with x from 1.8 to 1.96. *APL Mater.* 4 (2016) 104805.

[38] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184.

[39] A.F. Fuentes, L. Takacs. Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods. *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 598–611.

[40] P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J.M. Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F.J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wieczorek-Ciurowa. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7571–7637.

[41] P. Baláž, E. Dutková. Fine milling in applied mechanochemistry. *Miner. Eng.* 22 (2009) 681–694.

[42] C.C. Koch, J.D. Whittenberger. Mechanical milling/alloying of intermetallics. *Intermetallics*. 4 (1996) 339–355.

[43] M. Baláž, M. Achimovičová, P. Baláž, E. Dutková, M. Fabián, M. Kováčová, Z. Lukáčová Bujňáková, E. Tóthová. Mechanochemistry as a versatile and scalable tool for nanomaterials synthesis: Recent achievements in Košice, Slovakia. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 24 (2020) 7–13.

- [44] S. Quaresma, V. André, A. Fernandes, M.T. Duarte. Mechanochemistry – A green synthetic methodology leading to metallodrugs, metallopharmaceuticals and bio-inspired metal-organic frameworks. *Inorganica Chim. Acta.* 455 (2017) 309–318.
- [45] D.L. Zhang. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Prog. Mater. Sci.* 49 (2004) 537–560.
- [46] J. Yan, A. Buekens, Q. Mao, Z. Chen, S. Lu. Mechanochemical treatment of hexachlorobenzene: effect of additives. *Int. J. Environ. Pollut.* 61 (2017) 293.
- [47] D.R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3^a. ed., International Thomson Editores, México, 1998.
- [48] R.E. Whan, *ASM Metals Handbook Volume 10 Materials Characterization*, 9a. ed., ASM INTERNATIONAL, United States of America, 1998.
- [49] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6a ed., CENGAGE Learning, México, 2008.
- [50] P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña. El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X. *Rev. Mex. Fís.* 44 (1998) 9–23.
- [51] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal. Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures. *Rev. Mex. Fís.* 53 (2007).
- [52] P. Rao, S. Kumar, N. Raje, R.B. Tokas, N.K. Sahoo. Synthesis of binary and multinary metal sulphides by precipitation and their characterisation. *Mater. Res. Bull.* 79 (2016) 105–114.
- [53] A. Narjis, A. Outzourhit, A. Aberkouks, M. El Hasnaoui, L. Nkhaili. Structural and thermoelectric properties of copper sulphide powders. *J. Semicond.* 39 (2018) 122001.
- [54] Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J. Zhu, C. Burda. Plasmonic Cu_{2-x}S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4253–4261.
- [55] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3^a ed., Prentice Hall, USA, 2001.
- [56] P. Baláž, L. Takacs, E. Boldižárová, E. Godočíková. Mechanochemical transformations and reactivity in copper sulphides. *J. Phys. Chem. Solids.* 64 (2003) 1413–1417.

- [57] A. Singh, R. Manivannan, S. Noyel Victoria. Simple one-pot sonochemical synthesis of copper sulphide nanoparticles for solar cell applications. *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 2439–2447.
- [58] M. Baláž, A. Zorkovská, F. Urakaev, P. Baláž, J. Briančin, Z. Bujňáková, M. Achimovičová, E. Gock. Ultrafast mechanochemical synthesis of copper sulfides. *RSC Adv.* 6 (2016) 87836–87842.
- [59] Y.-P. Liu, X.-H. Qi, L. Li, S.-H. Zhang, T. Bi. MOF-derived PPy/carbon-coated copper sulfide ceramic nanocomposite as high-performance electrode for supercapacitor. *Ceram. Int.* 45 (2019) 17216–17223.
- [60] M. Yin, C.-K. Wu, Y. Lou, C. Burda, J.T. Koberstein, Y. Zhu, S. O'Brien. Copper Oxide Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9506–9511.
- [61] S.H. Chaki, J.P. Taylor, M.P. Deshpande. Covellite CuS – Single crystal growth by chemical vapour transport (CVT) technique and characterization. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 577–585.
- [62] M. Achimovičová, E. Dutková, E. Tóthová, Z. Bujňáková, J. Briančin, S. Kitazono. Structural and optical properties of nanostructured copper sulfide semiconductor synthesized in an industrial mill. *Front. Chem. Sci. Eng.* 13 (2019) 164–170.
- [63] P.L. Yap, Y.L. Au Yoong, M. G. Kutty, O. Timpe, M. Behrens, S.B.A. Hamid. Facile Remediation Method of Copper Sulfide by Nitrogen Pre-Treatment. *Adv. Mater. Res.* 361–363 (2012) 1445–1450.
- [64] J.G. Dunn, C. Muzenda. Thermal oxidation of covellite (CuS). *Thermochim. Acta.* 369 (2001) 117–123.
- [65] E. Godočíková, P. Baláž, J.M. Criado, C. Real, E. Gock. Thermal behaviour of mechanochemically synthesized nanocrystalline CuS. *Thermochim. Acta.* 440 (2006) 19–22.
- [66] M. Nafees, S. Ali, K. Rasheed, S. Idrees. The novel and economical way to synthesize CuS nanomaterial of different morphologies by aqueous medium employing microwaves irradiation. *Appl. Nanosci.* 2 (2012) 157–162.
- [67] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron*

Spectroscopy, 1a. ed., Physical Electronics, Minnesota, 1992.

[68] G. de Falco, F. Montagnaro, M. Balsamo, A. Erto, F.A. Deorsola, L. Lisi, S. Cimino. Synergic effect of Zn and Cu oxides dispersed on activated carbon during reactive adsorption of H₂S at room temperature. *Microporous Mesoporous Mater.* 257 (2018) 135–146.

[69] M. Kundu, T. Hasegawa, K. Terabe, K. Yamamoto, M. Aono. Structural studies of copper sulfide films: effect of ambient atmosphere. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 35011.

[70] D. Cabrera-German, J.A. García-Valenzuela, M. Martínez-Gil, G. Suárez-Campos, Z. Montiel-González, M. Sotelo-Lerma, M. Cota-Leal. Assessing the chemical state of chemically deposited copper sulfide: A quantitative analysis of the X-ray photoelectron spectra of the amorphous-to-covellite transition phases. *Appl. Surf. Sci.* 481 (2019) 281–295.

[71] A.K. Romero-Jaime, D. Vargas-Hernández, M.C. Acosta-Enríquez, J.C. Tánori-Córdova, J. Valenzuela-Badilla, S.J. Castillo. Novel route for simplified and efficient synthesis of spiky-like copper sulfide nanoballs by soft chemistry method and their basic physicochemical characterizations. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 107 (2020) 104830.

[72] I. Ancutiene, A. Bronusiene, J. Baltrusaitis. Deposition and properties of mixed molybdenum sulfide (MoS₂) and copper sulfide (Cu_xS) films on glass surface using elemental sulfur as a precursor. *Thin Solid Films.* (2020) 138209.

[73] S. Cimino, L. Lisi, A. Erto, F.A. Deorsola, G. de Falco, F. Montagnaro, M. Balsamo. Role of H₂O and O₂ during the reactive adsorption of H₂S on CuO-ZnO/activated carbon at low temperature. *Microporous Mesoporous Mater.* 295 (2020) 109949.

[74] S. Zhai, Z. Fan, K. Jin, M. Zhou, H. Zhao, Y. Zhao, F. Ge, X. Li, Z. Cai. Synthesis of zinc sulfide/copper sulfide/porous carbonized cotton nanocomposites for flexible supercapacitor and recyclable photocatalysis with high performance. *J. Colloid Interface Sci.* 575 (2020) 306–316.

[75] W. Liang, M.-H. Whangbo. Conductivity anisotropy and structural phase transition in Covellite CuS. *Solid State Commun.* 85 (1993) 405–408.

[76] A. Morales-García, A.L. Soares, E.C. Dos Santos, H.A. de Abreu, H.A. Duarte. First-Principles Calculations and Electron Density Topological Analysis of Covellite (CuS). *J. Phys. Chem. A.* 118 (2014) 5823–5831.

- [77] A. Jana, S.K. Jana, D. Sarkar, T. Ahuja, P. Basuri, B. Mondal, S. Bose, J. Ghosh, T. Pradeep. Electro spray deposition-induced ambient phase transition in copper sulphide nanostructures. *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 6387–6394.
- [78] J.T. Kloprogge, B.J. Wood, *Handbook of Mineral Spectroscopy Volume 1: X-ray Photoelectron Spectra*, 1a. ed., Elsevier, 2020.
- [79] Y. Duan, L. Pirolli, A. V Teplyakov. Investigation of the H₂S poisoning process for sensing composite material based on carbon nanotubes and metal oxides. *Sensors Actuators B Chem.* 235 (2016) 213–221.
- [80] R.S.C. Smart, W.M. Skinner, A.R. Gerson. XPS of sulphide mineral surfaces: metal-deficient, polysulphides, defects and elemental sulphur. *Surf. Interface Anal.* 28 (1999) 101–105.
- [81] T. Moimane, C. Plackowski, Y. Peng. The critical degree of mineral surface oxidation in copper sulphide flotation. *Miner. Eng.* 145 (2020) 106075.
- [82] X. Zhao, K. Zhao, J. Su, L. Sun. TiO₂/CuS core-shell nanorod arrays with aging-induced photoelectric conversion enhancement effect. *Electrochem. Commun.* 111 (2020) 106648.
- [83] R.A.D. Patrick, J.F.W. Mosselmans, J.M. Charnock, K.E.R. England, G.R. Helz, C.D. Garner, D.J. Vaughan. The structure of amorphous copper sulfide precipitates: An X-ray absorption study. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61 (1997) 2023–2036.
- [84] Y. Xie, A. Riedinger, M. Prato, A. Casu, A. Genovese, P. Guardia, S. Sottini, C. Sangregorio, K. Miszta, S. Ghosh, T. Pellegrino, L. Manna. Copper Sulfide Nanocrystals with Tunable Composition by Reduction of Covellite Nanocrystals with Cu⁺ Ions. *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 17630–17637.
- [85] C.S. Kim, S.H. Choi, J.H. Bang. New Insight into Copper Sulfide Electrocatalysts for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells: Composition-Dependent Electrocatalytic Activity and Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 22078–22087.

Glosario

Banda de conducción: Intervalo de energía por encima de la banda de valencia mediante el cual se lleva a cabo la conducción eléctrica.

Banda de valencia: Última nivel energético de un átomo, donde se lleva a cabo la formación de enlaces con otros átomos.

Efecto fotoeléctrico: Proceso por el cual se liberan electrones de un material por la acción de la radiación.

Endotérmico: Proceso que requiere energía del entorno para llevarse a cabo.

Exotérmico: Proceso que libera energía del sistema al entorno, esta energía se libera generalmente en forma de calor.

Fase metaestable: Fase en un estado estable pero que no se encuentra el estado de menor energía, siendo susceptible a transformarse a un estado más estable cuando entra en contacto con alguna perturbación.

Fonón: Vibración en el arreglo atómico de un material mediante el cual se propagan las perturbaciones.

Parámetro de red: Dimensión en el costado de una celda unitaria que describe el tamaño y la forma de la celda.

Red cristalina: Conjunto de átomos que están organizados siguiendo un patrón periódico y que definen la organización atómica de un material.

Soldadura en frío: Unión de dos materiales dúctiles por efecto de la presión a temperatura ambiente.

Vacancia: Átomo faltante en algún punto de la red cristalina.