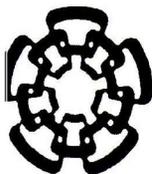


**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**



**UNIDAD QUERETARO**

**Nanopartículas de PbS en zeolitas A4, F9NaX, FYNH<sub>4</sub> y Ag<sup>1+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en clinoptilolita**

**CINVESTAV IPN  
SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION**

Tesis que presenta

**Mario Flores Acosta**

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de Materiales

Director de tesis: Dr. Rafael Ramírez Bon

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Mayo de 2005

CLASIF.: T A 404.2 . F56 252 F  
ADQUIS.: SSI - 049  
FECHA: 15 DIC 2005  
PROCED.: DDN 2005  
\$

I. D 12/851-2001

*Dedico la presente tesis*

*a*

*Mi esposa e hijos*

*A mi madre, a la memoria de mi padre*

*A mis dos familias;*

*Flores-Acosta y López-López*

*Un especial agradecimiento para quien dirigió el presente trabajo  
en un ambiente de libertad a la iniciativa y respeto al trabajo*

*Dr. Rafael Ramírez Bon*

*Así como al comité de tesis doctoral, por sus comentarios,  
sugerencias y tiempo dedicado en el desarrollo del trabajo.*

*Dra. Mérida Sotelo Lerma*

*Dr. Francisco Javier Espinosa Beltrán*

*Dr. Juan Francisco Pérez Robles*

*Dr. Juan Muñoz Saldaña*

## ***Mi más sincero agradecimiento para:***

***La Universidad de Sonora, especialmente a; Desarrollo Académico.***

### ***P R O M E P***

***Proyecto de Fondos Mixtos del Estado de Querétaro. “Desarrollo de un producto antibacteriano (antimicrobiano) a base de zeolitas con iones metálicos y su inclusión en materiales plásticos.” Con Clave de Registro: QRO-2003-C01-10419. (La contraparte de este proyecto fue aportada por la empresa MABE DE MEXICO S. DE R. L. DE C.V)***

***Proyecto CONACYT con clave SEP-2003-CO2-44875/A-1,***

***LF. Irma E. Fernández Morales***

***MC. Ramón Ochoa Landín***

***Dr. Roberto Machorro Mexía CCMC-UNAM Ensenada***

***Dr. Felipe Castellón B. CCMC-UNAM Ensenada***

***Ing. Francisco Ruiz Medina CCMC-UNAM Ensenada***

***Ing. Guillermo Valencia CENAM - Querétaro***

***Ing. Martín A. Hernández Landa verde CINVESTAV-IPN Querétaro***

***Ing. J. Eleazar Urbina Álvarez CINVESTAV-IPN Querétaro***

***MC. Rivelino Flores CINVESTAV-IPN Querétaro***

***Rev. Celerino León Lizarraga***

***Cristina Acosta Limón***

***Petronila Acosta Limón***

***Sandra León González***

***Maricruz Corrales***

***Martha Fimbres***

***A todos aquellos que de una u otra forma colaboraron en el presente trabajo sin recibir nada a cambio, ni siquiera una mención***

# INDICE

<b>1.- Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2.- Antecedentes</b>	<b>9</b>
<b>3.- Objetivos</b>	<b>17</b>
<b>3.1.- Objetivo general</b>	<b>22</b>
<b>3.2.- Objetivos particulares</b>	<b>22</b>
<b>4.- Elaboración de muestras</b>	<b>23</b>
<b>4.1.- Materiales</b>	<b>23</b>
<b>4.2.- Métodos</b>	<b>26</b>
<b>4.3.-Técnicas de caracterización</b>	<b>30</b>
<b>5.- Resultados experimentales y discusión</b>	<b>31</b>
<b>5.1.- Activación de la zeolita sintética y natural</b>	<b>31</b>
<b>5.2.- Influencia del ion metálico en la zeolita</b>	<b>37</b>
<b>5.3.- Nanopartículas metálicas y semiconductoras</b>	<b>42</b>
<b>5.3.1.- Nanopartículas de indio</b>	<b>42</b>
<b>5.3.2.- Nanopartículas de PbS en zeolita A4</b>	<b>45</b>
<b>5.3.3.- Nanopartículas de EuF<sub>3</sub> en zeolita A4</b>	<b>55</b>
<b>5.3.4.- Nanopartículas de PbS en zeolita F9NaX</b>	<b>60</b>
<b>5.3.5.- Nanopartículas de PbS en zeolita FYNH<sub>4</sub></b>	<b>67</b>
<b>5.3.6.- Nanopartículas de PbS en clinoptilolita</b>	<b>74</b>
<b>5.4.- Zeolitas naturales alojando Ag<sup>1+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup></b>	<b>81</b>
<b>6.- Conclusiones</b>	<b>87</b>
<b>6.1.- Trabajo futuro</b>	<b>88</b>
<b>7.- Bibliografía</b>	<b>89</b>

# LISTA DE FIGURAS

- 1.1.- Armazón estructural de zeolitas sintéticas: a) zeolita A4 y b) zeolita F9NaX
- 1.2.- Clusters de CdS alojado en la cavidad sodalita
- 1.3.- Súperclusters de sulfuro de cadmio en zeolita
- 1.4.- Absorción óptica por reflectancia difusa de CdS en zeolita A4, mostrando el corrimiento progresivo en el borde de absorción.
- 1.5.- Espectro de absorción a temperatura ambiente, de nanocristales de PbS de 1.5 nm de radio
- 2.1.- Niveles de energía de un excitón creado en un proceso directo
- 2.2.- Excitón de Wannier
- 2.3.- Radio de partícula (nm) contra energía (eV), para el PbS según el modelo de A. I. L. Efros y A. L. Efros, a) confinamiento fuerte b) confinamiento débil
- 4.1.1.- Armazón estructural de zeolita natural (clinoptilolita)
- 4.1.2.- Dimensiones en Å, de ventanas de jaulas a de zeolitas a) A4, b) F9NaX y c) clinoptilolita
- 4.1.3.- Difractograma de zeolita A4
- 4.1.4.- Difractograma de zeolita F9NaX
- 4.1.5.- Difractograma de zeolita FYNH<sub>4</sub>
- 4.1.6.- Difractograma de clinoptilolita JCPDS-25-1349
- 4.2.1.- Equipo para activar zeolita
- 4.2.2.- Baño químico
- 4.2.3.- Equipo para el secado de muestras al vacío y a temperatura ambiente
- 4.2.4.- Equipo para la recuperación de muestras por filtración
- 5.1.1. Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a: a) zeolita A4, b) zeolita A4 activada, c) zeolita A4 activada conteniendo Cd<sup>2+</sup> d) zeolita A4 no activada con Cd<sup>2+</sup>
- 5.1.2.- Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes al pico principal de fig.5.1.1; a) zeolita A4, b) zeolita A4 activada, c) zeolita A4 activada conteniendo Cd<sup>2+</sup> d) zeolita A4 sin activar, conteniendo Cd<sup>2+</sup>
- 5.1.3.- Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes al Pico principal de zeolita A4 sin activar, alojando en sus cavidades: a) Cd<sup>2+</sup> y nanopartículas CdS

sintetizado a b) 50 °C , c) 60 °C , d) 70 °C

5.1.4.- Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes al pico principal de zeolita A4 activada, alojando en sus cavidades: a)  $\text{Cd}^{2+}$  y Nanopartículas de CdS sintetizado a: b)50 °C, c)60°C, d)70 °C .

5.1.5.- Absorción óptica de CdS alojado en las cavidades de zeolita A4 con y sin activación.

5.2.1.- Espectrogramas de difracción de rayos X mostrando: a) tipo de ion metálico, b) radio iónico y c) electronegatividad.

5.2.2.- Absorción óptica de nanopartículas metálicas alojadas en las cavidades de zeolita

5.2.3.- Difractograma de rayos X de Zeolita  $\text{FYNH}_4$  alojando iones  $\text{Pb}^{2+}$ . La concentración de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.15 M , b) 0.1 M , c) 0.05 M , d) 0.01 M y e) 0.005 M

5.2.4.- Absorción óptica de Pb alojado en las cavidades de zeolita  $\text{FYNH}_4$  La concentración de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.005M, b) 0.01M, c) 0.05M, d) 0.1M y e) 0.15M.

5.2.5.- FTIR de zeolita  $\text{FYNH}_4$ , alojando Pb en sus cavidades, la solución fuente del ion Pb es: a) 0.005 M , b) 0.01M , c) 0.05M, d) 0.1M, e) 0.15M y f) 0.2M.

5.3.1.- Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a Zeolita A: a) alojando nanopartículas de indio y b) pura como referencia

5.3.2.- Absorción óptica de nanopartículas de In alojadas en las cavidades de zeolita A4

5.3.3.- Imagen de microscopio electrónico de barrido de nanopartículas de indio embebidas en cristales de zeolita A4

5.3.4.-Imagen SEM de zeolita A4 pura .

5.3.2.1.-Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a Zeolita A4 alojando nanopartículas de PbS sintetizadas a: a) 40°C, b) 50°C, c) 60°C y d) 70°C

5.3.2.1.-Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a Zeolita A4 alojando nanopartículas de PbS sintetizadas a: a) 40°C, b) 50°C, c) 60°C y d) 70°C

5.3.2.2.-Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes al pico principal de la zeolita alojando en sus cavidades nanopartículas de PbS sintetizadas a: a) 40°C, b) 50°C, c) 60°C y d) 70°C

5.3.2.3.-Absorción óptica de nanopartículas de PbS en zeolita A4 sintetizadas a: a) 40 ° C, b)50 ° C, c) 60 ° C y d) 65 ° C.

- 5.3.2.4.- Derivada de absorción óptica de nanopartículas de PbS con respecto a la longitud de onda, sintetizadas a: a) 40°C, b) 50°C , c) 60°C y d) 65°C.
- 5.3.2.5.- Imagen SEM de zeolita A4 pura
- 5.3.2.5 Imagen SEM de nanopartículas de PbS alojadas en zeolita A4
- 5.3.2.6 Imagen TEM de nanopartículas de PbS alojadas en zeolita A4
- 5.3.2.7 Distribución del tamaño de nanopartícula de PbS en zeolita A4
- 5.3.2.8 Patrones de difracción de Laue producido por nanopartículas de PbS en zeolita A4
- 5.3.3.1 Espectrograma de difracción de rayos X correspondientes a: zeolita A4 pura y zeolita A4 alojando nanopartículas de  $\text{EuF}_3$
- 5.3.3.2 Espectrograma de difracción de rayos X mostrando el corrimiento del pico principal del espectro de difracción de zeolita A4 con  $\text{EuF}_3$
- 5.3.3.3 Absorción óptica de nanopartículas de  $\text{EuF}_3$  alojadas en zeolita A4
- 5.3.3.4 Imagen SEM de nanopartículas de  $\text{EuF}_3$  alojadas en zeolita A4
- 5.3.3.5 Imagen TEM de nanopartículas de  $\text{EuF}_3$  alojadas en zeolita A4
- 5.3.3.6 Patrón de difracción de Laue producido por nanopartículas de  $\text{EuF}_3$  en zeolita A4
- 5.3.4.1 Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a Zeolita F9NaX alojando nanopartículas de PbS sintetizadas a: a) 40°C, b) 55°C, c) 60°C y d) 65°C
- 5.3.4.2 Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes al pico principal de los Espectrogramas mostrados en las figura 5.3.4.1.
- 5.3.4.3 Absorción óptica de nanopartículas de PbS en zeolita F9NaX sintetizadas a: a) 22° C, b)40 ° C, c)50 ° C , d) 55 ° C. y e) 60°C
- 5.3.4.4 Derivada de absorción óptica de PbS con respecto a la longitud de onda, correspondiente a los espectros mostrados en la figura 5.3.2.3.
- 5.3.4.5 Imagen SEM de zeolita F9NaX pura
- 5.3.4.6 Imagen SEM de zeolita F9NaX alojando nanopartículas de PbS
- 5.3.4.7 Imagen TEM de zeolita F9NaX alojadas nanopartículas de PbS
- 5.3.4.8 Patrones de difracción de Laue de nanopartículas de PbS en zeolita F9NaX
- 5.3.5.1 Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a zeolita FYNH<sub>4</sub> alojando a) iones plomo y nanopartículas de PbS sintetizadas a:b)20°C, c)60°C, d) 75°C
- 5.3.5.2 Espectrogramas de difracción de rayos X mostrando el corrimiento del pico principal de zeolita FYNH<sub>4</sub> mostrados en la figura 5.3.5.1
- 5.3.5.3 Absorción óptica de nanopartículas de PbS en zeolita FYNH<sub>4</sub> alojando: a)iones

plomo y nanopartículas de PbS sintetizadas a: b) 20 ° C, c) 60 ° C, d)75 ° C

- 5.3.5.4 Derivada de absorción óptica de PbS con respecto a la longitud de onda, correspondiente a los espectros mostrados en la figura 5.3.5.3.
- 5.3.5.5 Imagen SEM de zeolita FYNH<sub>4</sub> pura
- 5.3.5.6 Imagen SEM de zeolita FYNH<sub>4</sub> alojando nanopartículas de PbS sintetizadas 50°C
- 5.3.5.7 Imagen TEM de zeolita FYNH<sub>4</sub> alojadas nanopartículas de PbS
- 5.3.5.8 Patrón de difracción de Laue producido por nanopartículas de PbS en zeolita FYNH<sub>4</sub>
- 5.3.6.1 Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a zeolita natural (Clinoptilolita) alojando nanopartículas de PbS, sintetizadas a: a) 20 °C, b) 35 °C, c) 55 °C. d) zeolita alojando Pb<sup>2+</sup> y e) zeolita natural.
- 5.3.6.2 Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes al pico principal de la zeolita alojando en sus cavidades nanopartículas de PbS sintetizadas a: a) 20 °C, b) 35 °C, c) 55 °C. d) Pb<sup>2+</sup> y e) zeolita natural.
- 5.3.6.3 Absorción óptica de nanopartículas alojadas en zeolita natural; a) Pb<sup>2+</sup> y PbS Sintetizado a: b) 20 °C, c) 35 °C, d) 55 °C.
- 5.3.6.4 Imagen SEM de zeolita Natural (clinoptilolita) pura
- 5.3.6.5 Imagen SEM de zeolita natural (clinoptilolita) alojando nanopartículas de PbS sintetizadas a 50°C
- 5.3.6.6 Imagen TEM de nanopartículas de PbS alojadas en zeolita natural (clinoptilolita) sintetizadas a 50°C
- 5.4.1 Composición química de clinoptilolita activada alojando iones Ag y Cu
- 5.4.2 Composición química de clinoptilolita no activada alojando iones Ag y Cu
- 5.4.3 Variación de la cantidad de iones presentes en la zeolita natural en función de el proceso de activación
- 5.4.4 Actividad inhibitoria sobre la bacteria *E-coli* de zeolita natural alojando en sus cavidades a diferentes iones metálicos

## LISTA DE TABLAS

- 5.1.- Composición química de zeolita A4, con y sin tratamiento de activación, alojando en sus cavidades a nanopartículas de CdS
- 5.3.2.1.- Absorción máxima, borde de absorción, ancho de banda prohibida, tamaño de partícula estimado según ( 34, 40, 51) y tamaño de partícula estimado estadísticamente de las imágenes TEM
- 5.3.2.2.- Distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de Laue, comparadas con las distancias interplanares reportadas en tarjeta JCPDS- 050592
- 5.3.3.1.- Distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de Laue, comparadas con las distancias interplanares reportadas en tarjeta JCPDS-050564
- 5.3.4.1.- Distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de Laue, comparadas con las distancias interplanares reportadas en tarjeta JCPDS-050592
- 5.3.5.1.- Distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de Laue, comparadas con las distancias interplanares reportadas en tarjeta JCPDS-200596

## Resumen

*En el presente trabajo se reporta las propiedades ópticas y estructurales de compositos a base de los semiconductor  $\text{EuF}_3$  y  $\text{PbS}$  en matrices de zeolitas A4, F9NaX, FYNH4 y zeolita natural (clinoptilolita) y las propiedades bactericidas del composito clinoptilolita+M, ( $M = \text{Ag}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Zn}^{2+}$  y combinaciones entre ellos). Se hace un estudio de las diferentes etapas del proceso que permite obtener nanopartículas metálicas y semiconductoras alojadas en una matriz de zeolita. El objetivo se logra en tres etapas principales; activación de la zeolita, intercambio del ion metálico y la síntesis del material semiconductor. La activación o limpieza de la zeolita, consiste en liberar espacio en las cavidades de la misma, para formar en esos sitios las nanopartículas metálicas o semiconductoras. En la etapa de intercambio del ion metálico se encontró que la zeolita es sensible al ion metálico y su estructura cristalina se deforma de manera apreciable en función del tipo de ion alojado en sus cavidades. Se obtuvieron nanopartículas de  $\text{EuF}_3$  y  $\text{PbS}$ , mediante reacción química en solución acuosa alcalina, a temperatura controlada, embebidas en las zeolita sintética A4, F9NaX, FYNH4 y zeolita natural (clinoptilolita), así como  $\text{Ag}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en clinoptilolita. Los materiales obtenidos fueron estudiados por espectroscopia óptica por reflectancia difusa, difracción de rayos x, microscopia electrónica de barrido y de transmisión. En el espectro de absorción de las muestras se observan bandas bien definidas las cuales se pueden explicar de manera muy aproximada al comportamiento observado experimentalmente, por los modelos matemáticos. De las nanopartículas semiconductoras podemos afirmar que tienen forma esférica, buena calidad cristalina, pequeña distribución en el tamaño y radio menor a 2 nm; de la clinoptilolita alojando a  $\text{Ag}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , podemos señalar que este material tiene atractivas propiedades bacteriostática y bactericida, ya que mostró de forma clara y contundente, una actividad inhibitoria al crecimiento de la bacteria E. Coli.*

## Abstract

*In the present work it is reported the optic and structural properties of composites constituted by semiconductor nanoparticles of  $\text{EuF}_3$  and  $\text{PbS}$  embedded in  $\text{A4}$ ,  $\text{F9NaX}$ ,  $\text{FYNH}_4$  and natural (clinoptilolite) zeolite and the germicides properties of the composite clinoptilolite+M, ( $M = \text{Ag}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Zn}^{2+}$  and combinations among them). It is performed a study of the different steps of the process which allows to obtain metallic and semiconductor nanoparticles housed in a zeolite matrix. The objective is achieved in three main steps; activation of the zeolite, exchange of the metallic ion and the synthesis of the material semiconductor. The activation or cleaning of the zeolite, consists in liberating space in the zeolite cavities to form in those places the metallic or semiconductor nanoparticles. In the steps of exchange of the metallic ion it was found that the zeolite is sensitive to the metallic ion and its crystalline structure is deformed in an appreciable way in function of the ion type housed in its cavities, Nanoparticles of  $\text{EuF}_3$  and  $\text{PbS}$  were obtained by means of chemical reaction in alkaline water solution, at controlled temperature embedded in the synthetic zeolite  $\text{A4}$ ,  $\text{F9NaX}$ ,  $\text{FYNH}_4$  and natural zeolite (clinoptilolite), as well as  $\text{Ag}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  in clinoptilolite. The obtained materials were studied by diffuse reflectance spectroscopy, x-rays diffraction, and by scanning and transmission electronic microscopy. In the absorption spectra of the samples are observed very well defined absorption bands which can be explained quite approximate by quantum confinement mathematical models. About the semiconductors nanoparticles we can affirm that they have spherical shape, good crystalline quality, narrow size distribution and radio smaller than 2 nm. About the clinoptilolite housing  $\text{Ag}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , we can point out that this material has attractive bacteriostatic and germicide properties, since it showed clearly an inhibitory activity to the growth of the bacteria *E. Coli*.*

# 1.- Introducción

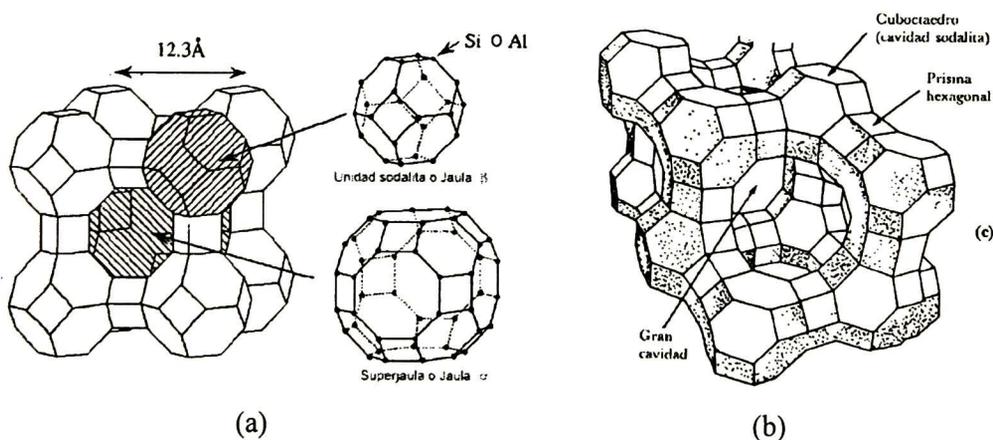
En los últimos años las nanoestructuras artificiales han sido punta de lanza en la física de semiconductores. En la actualidad existen métodos muy sofisticados y costosos mediante los cuales se pueden fabricar nanoestructuras semiconductoras que permiten el confinamiento cuántico de electrones a cero, una o dos dimensiones. En estos sistemas con dimensiones muy reducidas, donde los electrones son confinados, aparecen una serie de fenómenos físicos que no habían sido observados en sistemas con dimensiones ordinarias [1-4]. Uno de los fenómenos más interesantes es el incremento de la banda de energías prohibidas (gap) como consecuencia de la reducción de las dimensiones del semiconductor. Este fenómeno tiene repercusiones en aplicaciones tecnológicas muy importantes porque permite sintonizar el gap de un semiconductor mediante el control del tamaño de las partículas que lo componen. De aquí el interés en el estudio de procesos de preparación de semiconductores dirigidos a la producción de nanoestructuras con tamaño de partícula controlado [5]. Otra forma de producir nanoestructuras semiconductoras que resulta bastante más económica y sencilla consiste en aprovechar las cavidades o espacios vacíos de materiales porosos para incrustar allí partículas del material semiconductor. A este tipo de materiales a base de una matriz porosa con nanopartículas de un material semiconductor (o metálico) se le conoce como material compuesto o composito. Nanopartículas semiconductoras se han sintetizado en matrices de vidrios [6], polímeros [7-11], suspensiones coloidales [12], y zeolitas [13, 14]. Uno de los atractivos principales para usar zeolitas como matriz, es que son transparentes en el UV-visible. En zeolitas se han utilizado varios métodos de síntesis, entre ellos: impregnación [15, 16], intercambio iónico [17]. En el presente trabajo utilizamos este último.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos [18-20], los hay sintéticos y naturales, las naturales se forman en la tierra en presencia de un medio acuoso a temperaturas de entre 50 y 400°C [21]. El medio debe ser alcalino para que disuelva la sílice (SiO<sub>2</sub>) y la alúmina (AlO<sub>2</sub>) de la que se forman los cristales. Cristalizada la solución, el producto es insoluble aún en agua alcalina en la que se constituyó, su formula es:



Donde: “M” son los cationes de valencia “n”, los cuales neutralizan la carga negativa del esqueleto estructural, “w” el es número de moléculas de agua presentes en la

estructura, “y” número de moléculas tetraédricas de dióxido de silicio y “x” número de moléculas tetraédricas de alúmina, la relación y/x revela una característica importantes de las zeolitas, es un número entre 1 y 500, entre otras propiedades nos revelan la capacidad de intercambio iónico y la resistencia a la acidez; valores pequeños, cercanos a uno, nos indica alta capacidad de intercambio iónico y valores altos, la resistencia a valores bajos de pH. El armazón estructural de la zeolita A4 y F9NaX se muestra en la figura 1.1 donde podemos apreciar como las unidades sodalita o jaulas  $\beta$  pueden unirse por la cara de 4 (zeolita A4) o la de 6 (zeolita F9NaX) lados, la unión puede darse mediante un prisma o sin el, para dar lugar a la formación de una superjaula o jaula  $\alpha$ . Los anillos de la unidad sodalita esta formados por átomos de silicio o aluminio, los cuales se encuentran en los vértices de los hexágonos mostrados en la figura 1.1, en general, es posible que en vértices consecutivos haya Si, dado que la longitud de enlace Si-Si es diferente a la longitud de enlace Si-Al, los anillos pueden ser irregulares. La combinación de esta serie de propiedades de la estructura hace que haya una gran variedad de tipos de zeolitas. Se conocen aproximadamente 800 tipos de zeolitas [22], las cuales pueden clasificarse en 119 tipos de estructura de zeolita diferentes [23], sólo una cuarta parte, aproximadamente, de las zeolitas son naturales. En México las podemos encontrar en Oaxaca, San Luís Potosí, Puebla, Guanajuato y Sonora. En Sonora existen importantes yacimiento de zeolitas, principalmente; heulandita y clinoptilolita, en San Pedro, municipio de Ures, chabazita, en La Palma, municipio de Divisaderos, mordenita y herionita, en El Álamo, municipio de Agua Prieta [24].



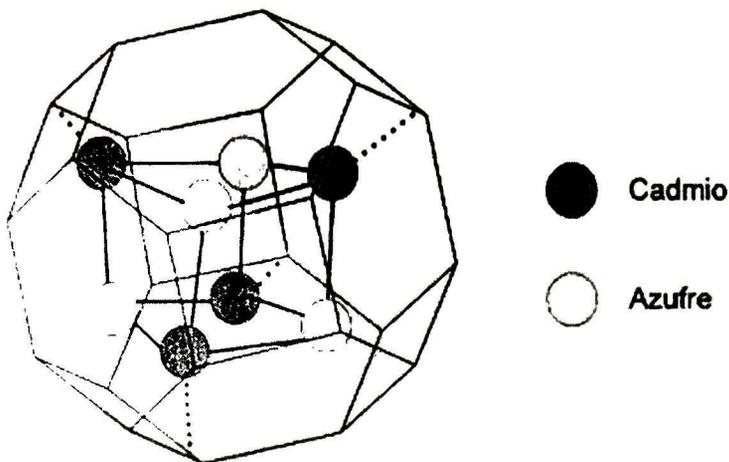
**Fig 1.1 Armazón estructural de zeolitas sintéticas: a) zeolita A4 y b) zeolita F9NaX [25].**

Podemos visualizar a la zeolita constituida por dos componentes principales, el primero es a base de Al-O-Si, formando moléculas tetraédricas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlO}_2$  para dar

forma a una estructura cristalina la cual da lugar a la formación de cavidades o jaulas interconectadas por canales, ambos cavidades y canales de dimensiones nanométricas, el segundo componente son el agua y los cationes metálicos intercambiables, estos últimos son los que hacen a las zeolitas un material extraordinariamente útil y atractivo por su amplia gama de aplicaciones en diferentes áreas del conocimiento. El interés y uso se incrementa conforme pasa el tiempo, sus aplicaciones van de la cocina al espacio [26], las zeolitas se descubrieron en 1756 y para 1970, solamente en Londres, se habían registrado 200 patentes y publicado 750 artículos en revistas especializadas. En el periodo comprendido entre 1985 y 1988, estas cifras se elevaron a 700 patentes registradas y 2000 artículos publicados, en ambos casos, el dato es por año. [27]. Las aplicaciones de las zeolitas son atractivas en casi todas las áreas del conocimiento; por ejemplo, mejorar la actividad de los detergentes. En esta tarea se emplearon, solamente en Estados Unidos, 325 millones de libras en el año de 1980[28]. Las zeolitas están siendo empleadas actualmente en la separación de hidrocarburos a gran escala [29], para mejorar las propiedades de materiales de construcción [30], en el área de la salud se aplica, entre otras formas, en recubrimientos antibacterianos de mobiliario de hospitales [31] y en pastas dentales [32], solo por mencionar 2 casos. Por supuesto, una de las aplicaciones ampliamente prometedora es en la síntesis de nanopartículas semiconductoras [13]. Este conjunto de cavidades nanométricas, regular y periódicamente ordenadas en el espacio tridimensional pueden alojar clusters de semiconductores originando una nanoestructura con propiedades muy interesantes. Los clusters metálicos o semiconductores tienen propiedades intermedias entre las moléculas y el material en volumen lo cual representa una fascinante clase de nuevos materiales sobre los que se está haciendo una amplia tarea de investigación.

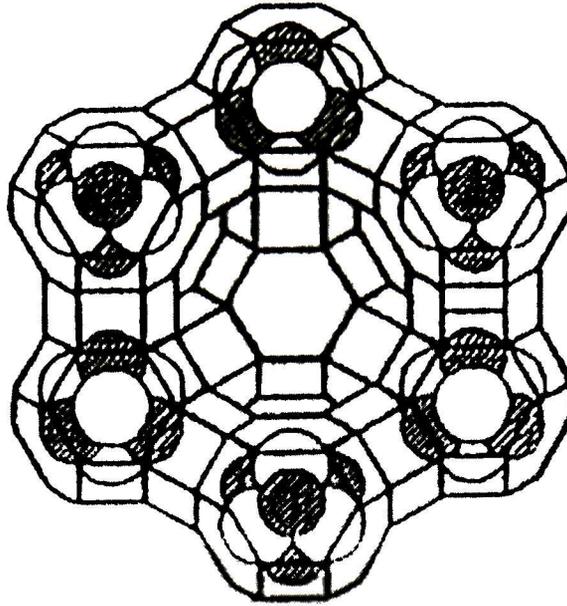
La incorporación de clusters metálicos dentro de los poros de las zeolitas tiene una larga historia [33, 34] clusters de semiconductores en zeolitas también han sido ampliamente estudiados, principalmente de CdS . Se ha determinado que el cluster de CdS en las cavidades sodalita de este tipo de zeolitas está formado por 4 átomos de Cd y 4 átomos de S, formando un cubo distorsionado dentro de la cavidad de aproximadamente 0.6 nm. La presencia de estos clusters de CdS en las cavidades de las zeolitas se detecta mediante su espectro de absorción óptica ya que en éste producen un pico de absorción excitónica alrededor de 280 nm (4.42 eV) figura 1.4. Este pico aparece cuando la fracción de cavidades sodalitas ocupadas por clusters de CdS es baja (< 4% en peso) y estos se

encuentran distribuidos aleatoriamente, separados una distancia a la que no pueden interactuar unos con otros.

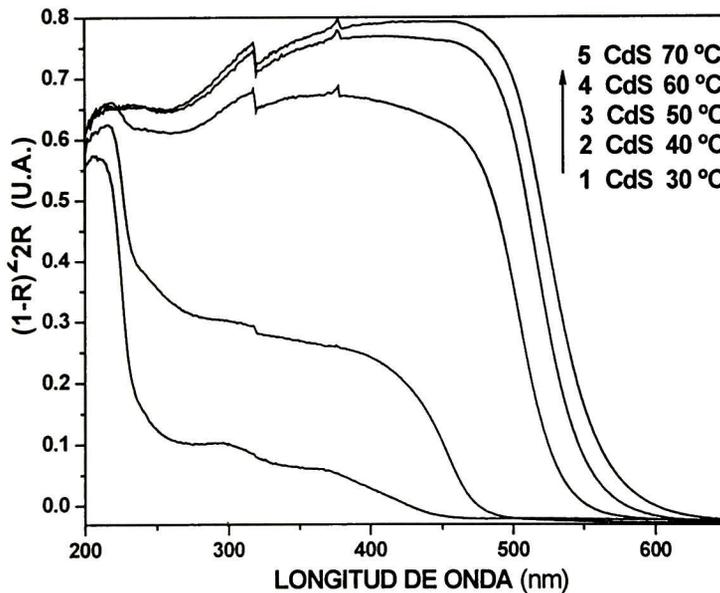


*Fig 1.2 Cluster de CdS alojado en la cavidad sodalita, [35]*

Cuando se incrementa la fracción de cavidades llenas con los clusters de CdS, la distancia entre ellos se reduce considerablemente y la posición del pico de absorción se corre a 350 nm (3.54 eV) debido a la interacción mutua de los clusters a través de los canales que interconectan las cavidades. A este estado de agregación del CdS en zeolitas se le conoce como súperclusters para diferenciarlo de los clusters aislados sin interacción. Ambas transiciones, la del cluster y del súper cluster de CdS se llevan a cabo a energías mucho mayor que el ancho de banda de energías prohibidas del CdS cristalino que es de 2.5 eV. El origen de este corrimiento tan grande ( $>1$  eV) en el umbral de absorción de los clusters de CdS en zeolitas es debido al confinamiento cuántico en las dimensiones reducidas de las cavidades sodalitas. La posición de las transiciones de clusters y súper clusters en el espectro de absorción puede variar para otros tipos de zeolitas y para otros tipos de clusters semiconductores.



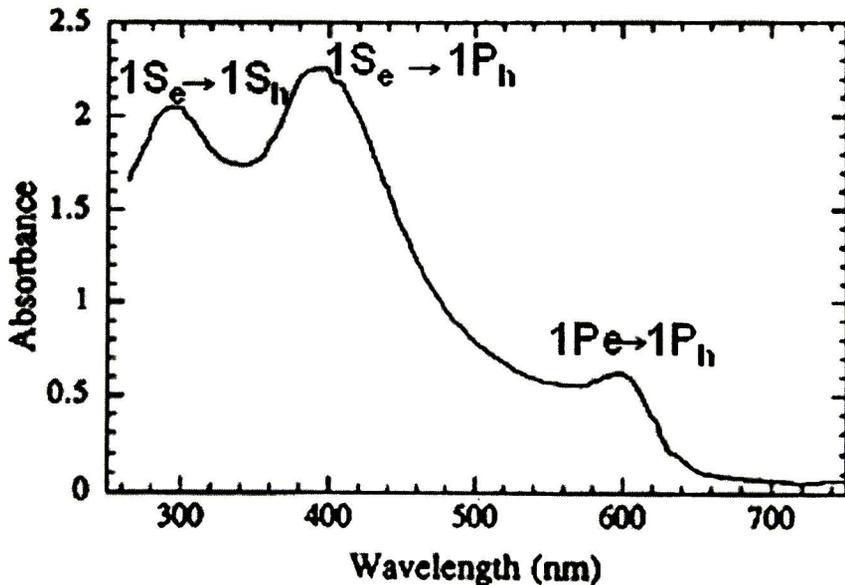
*Fig 1.3 Súperclusters de sulfuro de cadmio en zeolita, [36]*



*Fig 1.4 Absorción óptica por reflectancia difusa de CdS en zeolita A4, mostrando el corrimiento progresivo en el borde de absorción[37]*

Existen varios modelos [38, 39, 40, 41] para explicar en forma aproximada el comportamiento observado experimentalmente, basados en una aproximación de masa efectiva y la aproximación de enlace fuerte (TB) por sus siglas en inglés; Tight Binding[42]

El PbS es otro material semiconductor que también ha sido incorporado en zeolitas aunque sobre este sistema existe muy poca información. Wei Chen y colaboradores observaron [43] que los clusters de PbS en zeolitas tipo Y producen un pico de absorción alrededor de 300 nm y que la posición de este pico no se mueve al incrementar el porcentaje en peso del PbS en la zeolita. Este resultado indica que el PbS no forma la estructura de súper clúster en la zeolita tal y como ocurre en el caso del CdS. Wei Chen y colaboradores, al no observar picos de absorción excitónica, lo justifican, entre otros puntos, argumentando que ésta estructura excitónica han sido observadas únicamente en semiconductores de amplia banda de energía prohibida tales como el CdS ( $E_g=2.5$ ), ZnS ( $E_g=3.8$ ) [44] , estos comentarios fueron publicados en la referencia citada anteriormente, en el año de 1996, sin embargo, en un trabajo reportado por Janet L Machol y Frank W. Wise en el año de 1993, [8] obtienen nanopartículas de PbS en poli( vinil - alcohol) y en la caracterización óptica observan tres picos en 300, 400 y 600 nm, los cuales asignan a transiciones  $1S_e-1S_h$  ,  $1S_e-1P_h$  y  $1P_e-1P_h$  respectivamente.



*Fig 1.5 Espectro de absorción a temperatura ambiente, de nanocrisales de PbS de 1.5 nm de radio en matriz de polivinil-alcohol [12].*

En el presente trabajo se logró obtener nanopartículas de PbS en zeolita A4 en donde se aprecia en forma claramente visible, el borde de absorción fundamental en aproximadamente 277 nm y una banda de absorción en una longitud de onda de 400 nm

aproximadamente asignada transiciones excitónicas  $1S_e-1S_h$  [38], posteriormente, obtuvimos nanopartículas de PbS en zeolita natural (clinoptilolita) donde observamos el borde de absorción fundamental en aproximadamente 227 nm y dos bandas de absorción en un longitudes de onda de 400 y 600 nm aproximadamente asignada transiciones excitónicas  $1S_e-1P_h$  y  $1P_e-1P_h$  [3] Este comportamiento de PbS había sido observado únicamente en nanopartículas de PbS en suspensión[8].

Otra tarea a la que nos avocamos en el desarrollo del presente trabajo de tesis, fue la incorporación de iones metálicos en zeolita natural (clinoptilolita), principalmente Ag, Cu y Zn, con el objetivo principal de obtener materiales con propiedades antibacterianas, para su posterior incorporación en una “pintura o barniz” que facilite su aplicación de manera práctica, eficiente y duradera. Seleccionamos la clinoptilolita por su bajo contenido de aluminio (Si/Al  $\sim$ 6), propiedad que la hace atractiva por su resistencia a pH relativamente bajos, del orden de 4, ya que las soluciones fuentes del ion cobre, en las concentraciones necesarias en nuestro diseño de experimento, tienen pH de ese orden [pH del  $Cu(NO_3)_2$  al 0.01M, 0.05M y 0.1M es: 4.679, 4.198 y 4.020 respectivamente]. El primer reto que se debía enfrentar, era el reducir el nutrido número de iones presentes en esta zeolita (Na, K, Ca, Mg y Fe), principalmente el potasio, el cual es el ion con mayor radio iónico (1.33Å) [39]. En la búsqueda de buenos resultados, usamos varias soluciones, entre otras: NaCl,  $NH_4PO_4$  y  $NH_4Cl$ , logrando excelentes resultados aplicando ésta última solución al 0.5M. Los detalles se abordan en la sección 5.4. El siguiente paso fue obtener en forma estable los iones de Ag, Cu y Zn. Del análisis de resultados, podemos sugerir, para obtener zeolita con dos o tres de los iones mencionados, que el orden de síntesis sea: primero Zn, después Cu y finalmente Ag, y la razón es evitar que se formen compuestos de plata los cuales son fotosensibles. En la literatura especializada existen reportes sobre las propiedades de estos materiales [25, 40, 41]. Los resultados obtenidos son satisfactorios ya que se logró reducir el porcentaje (en peso) de los cationes que de forma natural tiene la zeolita y aumentar el porcentaje de Ag, Cu y Zn, superando los valores reportados, en los dos aspectos, en las referencias mencionadas anteriormente

En este trabajo hemos sintetizado al semiconductor PbS en zeolita sintéticas; A4, F9NaX,  $FYNH_4$  y zeolita natural; clinoptilolita, así como  $Ag^{1+}$ ,  $Cu^{2+}$  Y  $Zn^{2+}$  en zeolita natural, (clinoptilolita), mediante un método de reacción química en solución acuosa

alcalina a temperatura controlada. Se sintetizaron muestras a temperaturas entre 20-65°C, obteniéndose un tamaño de partícula de aproximadamente 4.5 nm, con una mínima distribución de radio de partícula, así como dos fases cristalinas; cúbica (ver, por ejemplo sección 5.3.2) y tetragonal (sección 5.3.5). Se realizó un estudio de sus propiedades estructurales y ópticas. Los resultados muestran que se logró la formación de nanopartículas de PbS en la matriz cristalina de estas zeolitas, así mismo se logró obtener Ag, Cu y Zn en estado iónico y en forma estable en la zeolita natural.

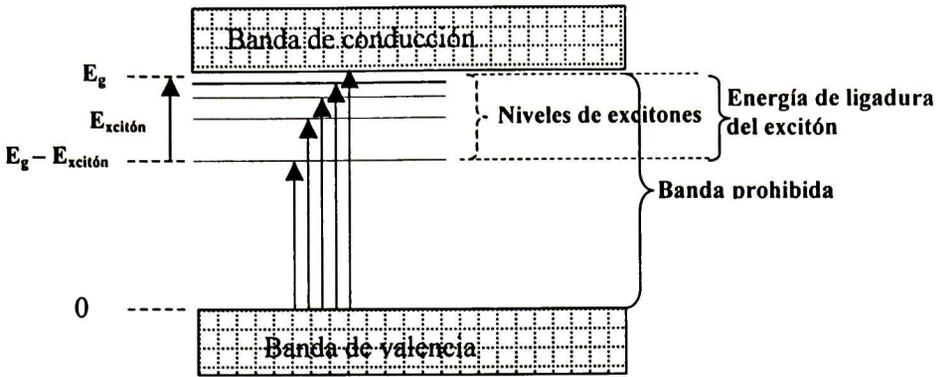
La presente tesis esta estructurada de la siguiente manera: El resumen del trabajo de tesis al inicio, después, el capítulo 1, en el cual se hace una introducción con el propósito de ubicar el tema. En el capítulo 2, se hace una mención muy breve de los modelos matemáticos que explican el corrimiento en el borde de absorción óptico de nuestros materiales. En el capítulo 3 se describen los objetivos del trabajo de tesis. En el capítulo 4 se describe los materiales y el método para la elaboración de las muestras obtenidas. En el capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización realizada y finalmente, en el capítulo 6 se exponen las conclusiones y perspectivas del presente trabajo.

## 2.- Antecedentes

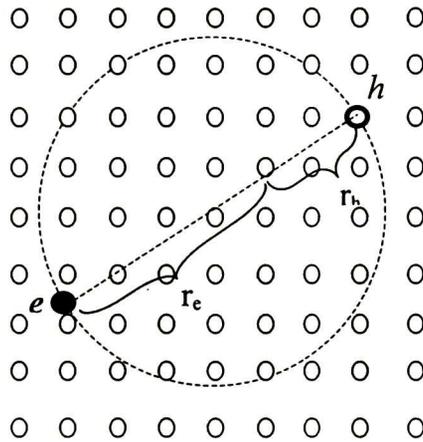
Aunque el incremento de la energía de un electrón como consecuencia del confinamiento es una idea implícita en el principio de incertidumbre de Heisenberg, no podemos señalar el momento preciso en el que nace el interés por las nanoestructuras, sin embargo hay ciertas evidencias que nos hacen pensar que fue al final de la década de los cincuenta cuando se empieza a percibir y manejar la importancia del tema, muestra de ello fue la conferencia titulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” que dictó el 29 de Diciembre de 1959 R. Feynman (laureado Nóbel 1965) [49] en el marco del encuentro anual de la “American Physical Society” realizado en “California Institute of Technology” (CALTECH). Sin embargo, fue hasta el año de 1982 que aparece el primer modelo teórico [38] que relaciona el ancho de banda prohibida como una función del tamaño de partícula y por lo tanto la posibilidad de modificar sus propiedades intrínsecas en función del tamaño de grano.

En los semiconductores, se distinguen 5 tipos de absorción óptica: intrínseca, excitónica, por portadores de carga libre, extrínseca y absorción de la luz por la red cristalina [50]. En esta tesis abordaremos únicamente dos de ellas; la intrínseca o fundamental y la excitónica. La intrínseca se da cuando el semiconductor absorbe energía igual o mayor a la energía del ancho de banda prohibida y hace posible que un electrón de la banda de valencia, pase a la banda de conducción. La excitónica se da cuando el semiconductor absorbe energía y ocurre una excitación del electrón en la banda de valencia, adquiriendo una energía menor a la energía del ancho de banda prohibida y no alcanza la banda de conducción. En la figura 2.1 se hace una representación esquemática de este fenómeno. [51, 52].

Un electrón y un hueco pueden ligarse juntos, tal y como se esquematiza en la fig. 2.2, por su interacción de coulomb atractiva, de la misma forma que un electrón está ligado a un protón para formar un átomo de hidrógeno neutro [50, 53]. El excitón puede moverse a través de la red y transportar energía; no transporta carga puesto que es eléctricamente neutro



**Fig 2.1.- Niveles de energía de un excitón creado en un proceso directo**



**Fig 2.2. Excitón de Wannier**

Existen varios modelos matemáticos para explicar la modificación de las propiedades del semiconductor en volumen, como una función del tamaño de partícula que lo constituyen [38, 39, 54, 40]. Estas modificaciones empiezan a ser notables una vez que el radio de la partícula es menor al radio de excitón de Bohr para el semiconductor en particular. Comentaremos brevemente unos de estos modelos:

A. I. L. Efros y A. L. Efros [38] crean un modelo en el que suponen que las bandas de valencia y conducción son parabólicas, con  $m_e$  y  $m_h$  masa del electrón y hueco respectivamente, donde  $m_e \ll m_h$ , la naturaleza del tamaño en los procesos de cuantización, son gobernado por tres longitudes:  $a$ ,  $a_e$  y  $a_h$ .  $a$  es el radio de una esfera

semiconductora,  $a_e$  es el radio de Bohr del electrón  $a_e = \hbar k / m_e e^2$  y  $a_h$  es el radio de Bohr del hueco  $a_h = \hbar k / m_h e^2$ ; “ $k$ ” es la permitividad eléctrica, y “ $e$ ” es la carga del electrón. Este modelo se basa sobre el método de la masa efectiva, suponiendo que las longitudes importantes son pequeñas comparadas con la constante de red. Como condición de frontera, se supone que la función de onda del electrón y la del hueco se desvanecen en la superficie de la esfera, lo cual corresponde a un potencial infinito en la vecindad de la esfera.

**Confinamiento fuerte:** Analizando el caso cuando  $a \ll a_h$  y  $a \ll a_e$  la separación entre los niveles de cuantización del electrón y el hueco es del orden de  $\hbar^2/m_e a^2$  y  $\hbar^2/m_h a^2$  respectivamente. Esta separación de energía son grandes comparadas con la energía de interacción de Coulomb entre un electrón y un hueco, la cual es del orden de  $e^2/ka$ . De modo que en primera aproximación, la interacción coulombiana se puede despreciar.

La ecuación de Schrodinger independiente del tiempo, en tres dimensiones, para

una partícula es: 
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Si consideramos una cavidad esférica, las soluciones son de la forma [55, 56]:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = Y_{l,m}(\theta, \phi) \frac{\sqrt{2}}{a \cdot \sqrt{r}} \frac{J_{l+1/2}(k_{l,n} r)}{J_{l+3/2}(k_{l,n} a)} \quad (2.2)$$

Donde:  $n, l, m$  son los números cuánticos,  $Y_{lm}$  son los polinomios de Legendre y  $J_n$  son las funciones Bessel

Se definen un parámetro  $K$ , de tal forma que éste, está relacionado con la energía absorbida por una esfera por unidad de tiempo, en un tiempo promedio, con el cuadrado del campo eléctrico de la onda incidente. Para transiciones permitidas,  $K$  toma la forma:

$$K = A \sum_{n,l,m}^{n',l',m'} \left| \int \Psi_{n,l,m}^e \Psi_{n',l',m'}^h dr \right|^2 \delta(\Delta - E_{l,n}^e - E_{l',n'}^h) \quad (2.3)$$

“ $A$ ” es proporcional al cuadrado del modulo del elemento de matriz del momento bipolar calculado usando funciones de Bloch;  $\Delta = \hbar\omega - E_g$ ;  $\omega$  es la frecuencia de la luz incidente;  $E_g$  es la banda de energías prohibidas del semiconductor en volumen. La ortogonalidad de las funciones de onda tiene el efecto de que los números  $n$  y  $l$  se conservan en las

transiciones, mientras que el signo de  $m$  se reserva. Con estas consideraciones la expresión (2.3) se reduce a:

$$K = A \sum (2l+1) \delta \left( \frac{\Delta - \hbar^2}{2\mu k_{ln}} \right) \quad \text{Donde} \quad \mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \quad (2.4)$$

Por lo tanto, se observan una serie de líneas discretas como resultado de ínter bandas de absorción. El umbral de absorción es:

$$\hbar\omega_0 = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} \quad (2.5)$$

La ecuación (2.5) es una ley que establece que la banda de energía prohibida se incrementa cuando el radio de la esfera semiconductor se reduce.

**Confinamiento débil:** Ahora consideraremos el caso cuando  $a_h \ll a$  y  $a_e \ll a$ . La energía más alta es la energía del excitón. Si suponemos que el centro de masa de un excitón es un punto fijo y este punto se localiza a una distancia de la superficie de la esfera, la cual es grande comparada con  $a_e$ , la influencia de la superficie sobre la energía del excitón es exponencialmente débil. La función de onda de un excitón esta dada por:

$$\psi(r_e, r_h) = \phi(r) \phi_{lmn}(R) ; \quad r = r_e - r_h \quad \text{y} \quad R = \frac{m_e r_e + m_h r_h}{m_e m_h} \quad (2.6)$$

$\phi(r)$  es la función de onda de un movimiento relativo correspondiente al primer estado excitado, la función  $\psi_{lmn}$  esta dada por la ecuación (2.2) y describe el movimiento del centro de masa, sujeto a las condiciones de frontera sobre la superficie de la esfera. La

$$\text{energía del excitón es:} \quad E_{l,m,n} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M - E_{ex}} \quad (2.7)$$

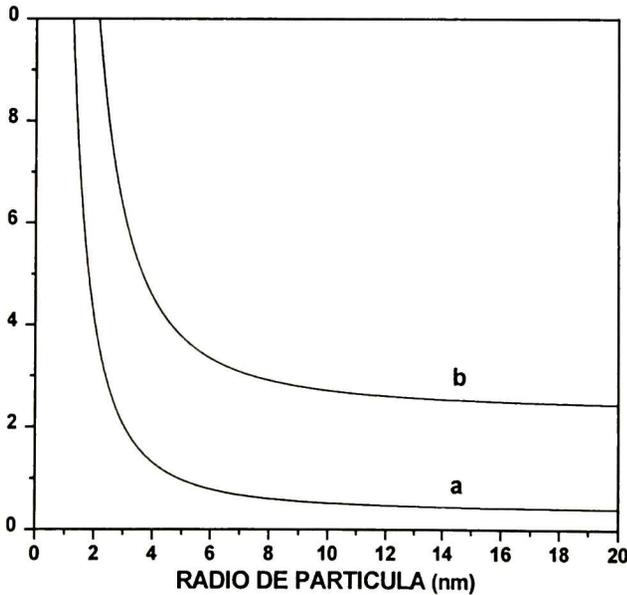
$$\text{Donde } M = m_e + m_h \quad \text{y} \quad K = A \sum [\phi(0)]^2 \left[ \int \psi_{l,n,m}(R) dR \right]^2 \delta \left( \Delta E - E_{ex} - \frac{\hbar^2 k_{l,n}^2}{2M} \right).$$

Lo cual muestra que únicamente los estados con  $l = m = 0$  contribuyen a los procesos de absorción. Para el estado base se encuentra que  $\phi(0) = (\pi a_{ex}^3)^{-1/2}$  donde  $a_{ex}$  es el radio del excitón (para el caso particular de PbS es de 18 nm [8, 12, 57, 58]). El aspecto más importante de este caso es que el corrimiento de un nivel excitónico como resultado de un cambio en el radio de la esfera es gobernado par la masa total de un excitón. En este caso, para  $n=1$  tenemos:

$$\hbar\omega_0 = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2Ma^2} \quad (2.8)$$

Las manifestaciones del confinamiento cuántico, son perceptibles a partir de que el radio de la partícula empieza a ser menor al radio del excitón de Bohr para el semiconductor. Para el caso particular del sulfuro de plomo, el radio del excitón de Bohr es de 18 nm, el cual consideramos un valor relativamente grande y fácil de obtener, comparado con otros semiconductores, por ejemplo 6 nm para el CdSe[59].

Para el caso particular de PbS tenemos;  $E_g=0.37\text{eV}$  (300 K),  $m_e=0.1m_o$ ,  $m_h=0.1m_o$ , [44]al sustituir estos valores en las ecuaciones 2.5 y 2.8 obtenemos la gráfica mostrada en la figura 2.3, en eje horizontal de esta grafica tenemos el radio iónico en nanómetros y en el eje vertical la energía en  $eV$ . Se muestra las curvas correspondientes a: a) ecuación 2.5 (régimen de confinamiento fuerte) y b) ecuación 2.8 (régimen de confinamiento débil). Resulta atractivo observar la fig 2.1a), en la cual podemos apreciar como para partículas con un radio mayor a 18 nm, la energía es una constante ( $0.37\text{ eV}$ ) y a medida que este radio disminuye la energía se incrementa.

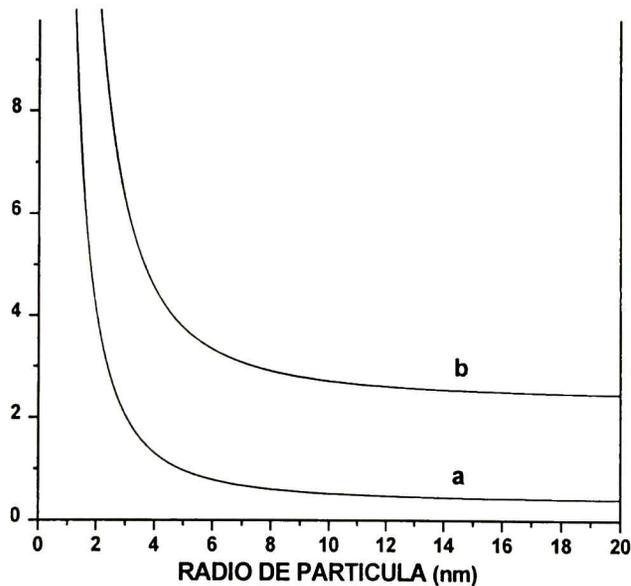


*Fig 2.3 Radio de partícula (nm) contra energía (eV), para el PbS según el modelo de A. I. L. Efros y A. L. Efros [38], a) confinamiento fuerte b) confinamiento débil*

$$\hbar\omega_0 = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2Ma^2} \quad (2.8)$$

Las manifestaciones del confinamiento cuántico, son perceptibles a partir de que el radio de la partícula empieza a ser menor al radio del excitón de Bohr para el semiconductor. Para el caso particular del sulfuro de plomo, el radio del excitón de Bohr es de 18 nm, el cual consideramos un valor relativamente grande y fácil de obtener, comparado con otros semiconductores, por ejemplo 6 nm para el CdSe[59].

Para el caso particular de PbS tenemos;  $E_g=0.37\text{eV}$  (300 K),  $m_e=0.1m_o$ ,  $m_h=0.1m_o$ , [44]al sustituir estos valores en las ecuaciones 2.5 y 2.8 obtenemos la gráfica mostrada en la figura 2.3, en eje horizontal de esta grafica tenemos el radio iónico en nanómetros y en el eje vertical la energía en  $eV$ . Se muestra las curvas correspondientes a: a) ecuación 2.5 (régimen de confinamiento fuerte) y b) ecuación 2.8 (régimen de confinamiento débil). Resulta atractivo observar la fig 2.1a), en la cual podemos apreciar como para partículas con un radio mayor a 18 nm, la energía es una constante ( $0.37\text{ eV}$ ) y a medida que este radio disminuye la energía se incrementa.



*Fig 2.3 Radio de partícula (nm) contra energía (eV), para el PbS según el modelo de A. I. L. Efros y A. L. Efros [38], a) confinamiento fuerte b) confinamiento débil*

### **3.- Objetivos**

#### **3.1.- Objetivo General.**

Obtener nanopartículas de materiales metálicos y semiconductores inorgánicos, dentro de las cavidades de zeolitas sintéticas y naturales, controlando el tamaño de grano en función de los parámetros de síntesis.

#### **3.2.- Objetivos particulares.**

i).- Obtener nanopartículas de PbS en Zeolitas sintéticas; A4, F9NaX, FYNH<sub>4</sub> y en zeolita natural (clinoptilolita)

ii).- Obtener nanopartículas de In en zeolita A4

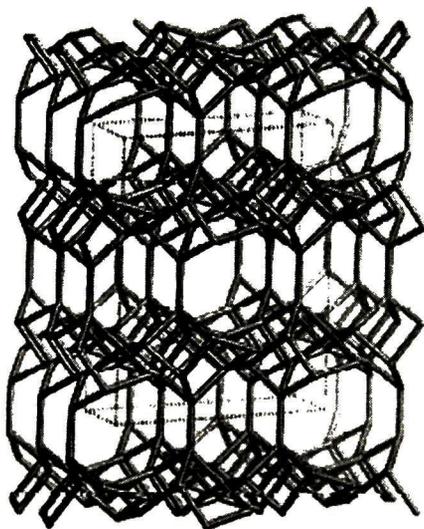
iii).- Obtener Cu, Ag, y Zn en estado iónico y forma estable en zeolita natural

iv).- Obtener nanopartículas de EuF<sub>3</sub> en zeolita A4.

## 4.- Elaboración de muestras.

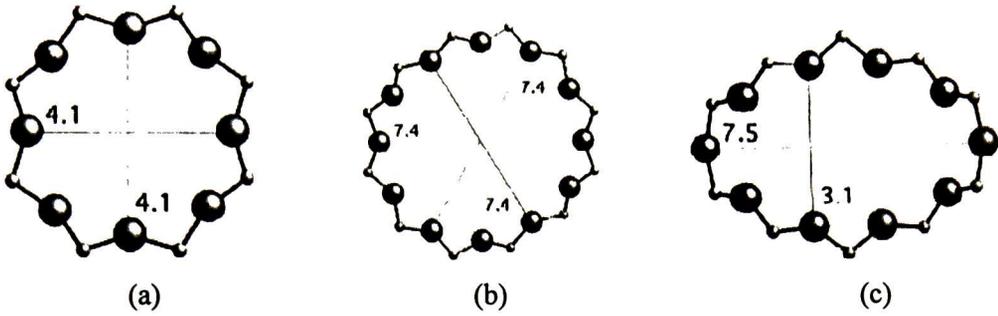
### 4.1.- Materiales

Para obtener las nanopartículas de PbS se usaron las siguientes zeolitas sintéticas: A4 con fórmula  $\text{Na}_{12}[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ , F9NaX con fórmula  $\text{Na}_{88}[(\text{SiO}_2)_{104}(\text{AlO}_2)_{88}]\cdot 220\text{H}_2\text{O}$  y FYNH<sub>4</sub>, con fórmula  $(\text{NH}_4)_{20}[(\text{SiO}_2)_{133}(\text{AlO}_2)_{57}]\cdot 235\text{H}_2\text{O}$  las tres son comercial de Waco Chemicals Inc. Así como zeolita natural (clinoptilolita), con fórmula  $(\text{Na K Mg Ca Fe})[(\text{SiO}_2)_{30}(\text{AlO}_2)_6]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . El armazón estructural de las zeolitas A4 y F9NaX se presentan en la figura 1.1 y en la figura 4.1.1 se presenta el de la clinoptilolita.



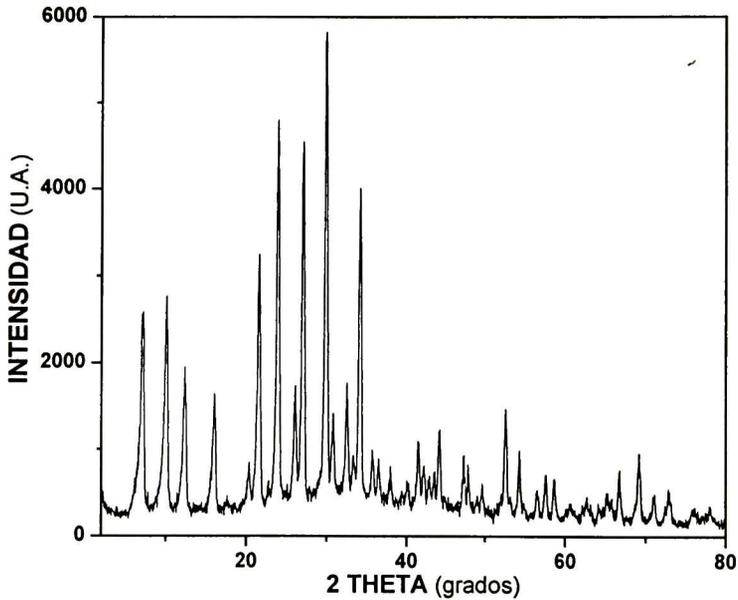
*Fig. 4.1.1 Armazón estructural de zeolita natural (clinoptilolita) [43]*

La zeolita A4 y F9NaX tienen un tamaño de cavidad sodalita de 0.6 nm y 0.66 nm respectivamente con una ventana de 0.4 nm, y tamaño de la superjaula 1.13 nm y 1.25 nm, mientras que en la clinoptilolita, tiene una ventana de  $7.5 \times 3.1 \text{ \AA}$ . La figura 4.1.2 muestra los detalles de la forma y dimensiones de la ventana de las jaulas  $\alpha$  de estas zeolitas.

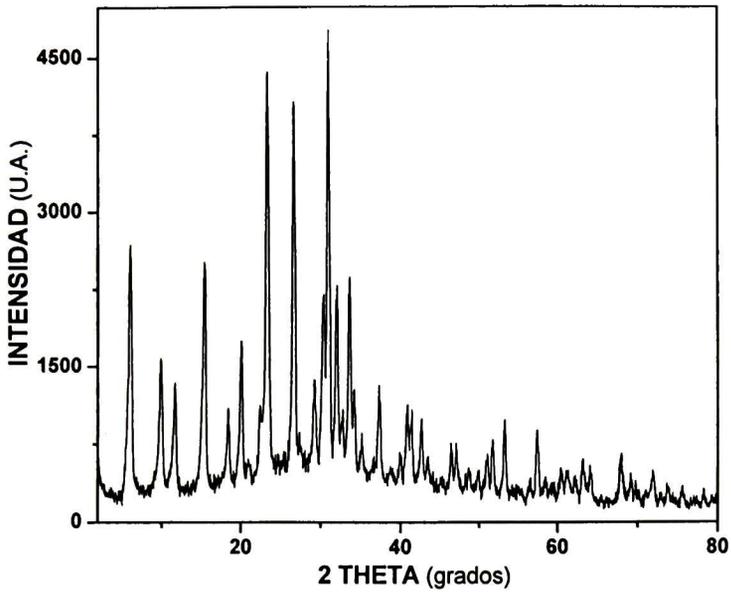


**Fig. 4.1.2 Dimensiones (en Å) de ventana de jaulas  $\alpha$  de zeolita: a) A4, b) F9NaX y c) clinoptilolita**

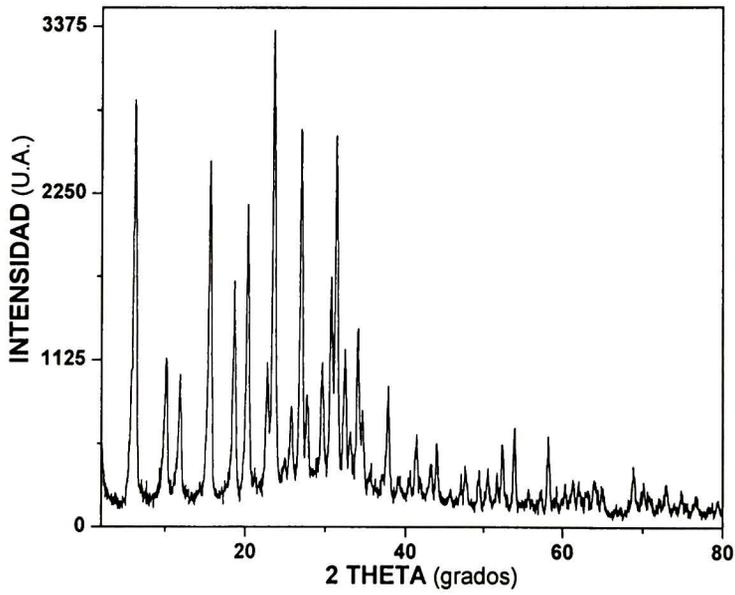
En las figuras 4.1.3, 4.1.4, 4.1.5 y 4.1.6, se presentan los difractogramas correspondientes a las zeolitas: A4, F9NaX, FYNH<sub>4</sub> y clinoptilolita respectivamente.



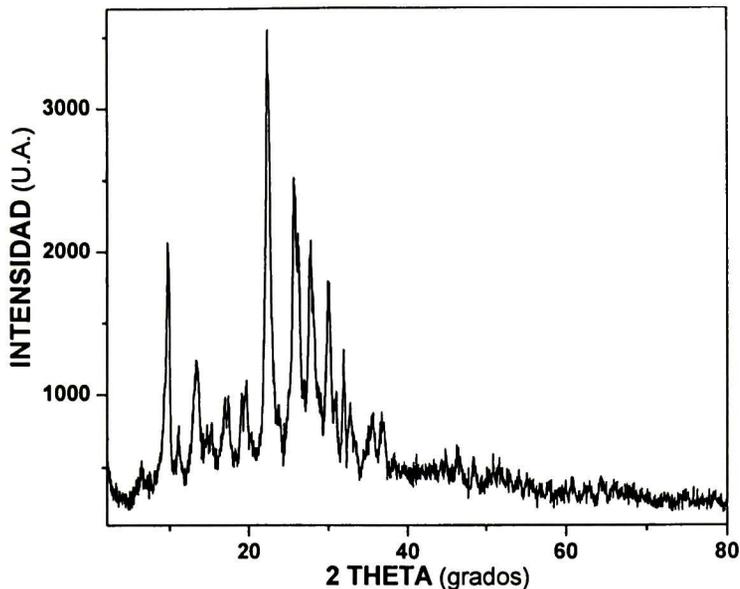
**Fig 4.1.3 Difractograma correspondiente a zeolita A4**



*Fig 4.1.4 Difractograma correspondiente a zeolita F9NaX*



*Fig 4.1.5 Difractograma correspondiente a zeolita FYNH<sub>4</sub>*

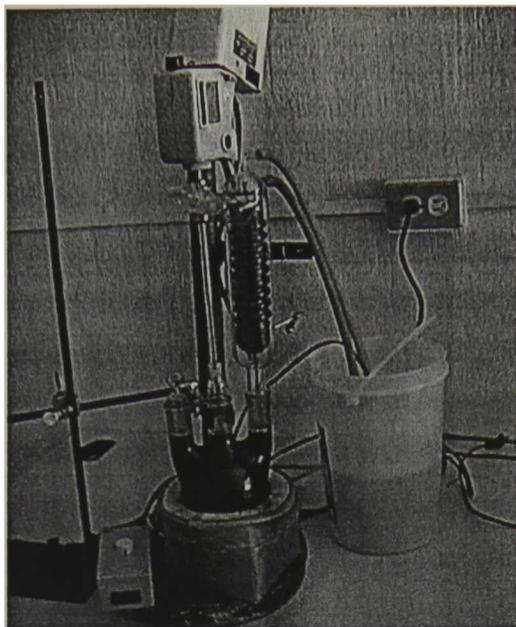


*Fig 4.1.6 Difractograma correspondiente a zeolita Clinoptilolita JCPDS -251349*

## 4.2.- Método

La incorporación de PbS a la zeolita se realizó en tres etapas [34, 61]: Activación de la zeolita, intercambio del ion metálico y la síntesis del semiconductor

**Etapa I.** Activación de la zeolita. Esta acción se realiza con el fin de liberar espacio dentro de la cavidad de la zeolita al intercambiar parte de los iones  $\text{Na}^{1+}$  por un  $\text{H}^{1+}$ . En esta etapa se realiza el intercambio iónico entre el  $\text{Na}^{1+}$  de la unidad sodalita y el ion  $\text{NH}_4$ , poniendo la zeolita a reflujo en una solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  al 0.1M durante 5 horas con agitación mecánica (400 Rev./min.), posteriormente se separa el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  excedente, de la zeolita por filtración y se le da un lavado colocando la zeolita en un recipiente con 0.5 lts de agua desionizada y agitación magnética durante 10 minutos. Finalmente se separa la zeolita del agua por filtrado en un embudo buchner colocado en un matraz kitazato al que se le hace un vacío primario. Con esto conseguimos el sistema: zeolita- $\text{Na}^+$ - $\text{NH}_4^+$ , el  $\text{NH}_4^{1+}$  se descompone en  $\text{NH}_3 + \text{H}^+$  (el  $\text{NH}_3$  es un gas que se evapora) y finalmente nos queda: zeolita- $\text{Na}^+\text{H}^+$ . Después de esta etapa decimos que tenemos una zeolita activada. En la figura 4.2.1 se muestra el equipo para la activación y en la figura 4.2.4 se muestra el dispositivo para el filtrado.



*Fig 4.2.1 Equipo para activar zeolita*

Etapa II. Intercambio del ion  $Pb^{2+}$ . Una vez que tenemos el sistema zeolita- $Na^+H^+$ , se lleva a cabo el intercambio iónico entre el  $Na^+H^+$  y el  $Pb^{2+}$ , esto se consigue aprovechando la propiedad intrínseca de las zeolitas de intercambiar cationes por otros de igual o diferente tamaño y carga. Para esto se pone la zeolita activada en una solución de 20 ml de acetato de plomo al 0.1M durante 1h con agitación magnética. La zeolita en la solución se coloca en baño maría a  $50^{\circ}C$ , posteriormente se lava exhaustivamente con agua desionizada para eliminar el plomo localizado en forma residual fuera de las cavidades de la zeolita. En esta etapa obtenemos el sistema: zeolita- $Pb^{2+}$ , donde el  $Pb^{2+}$  se encuentra formando enlaces con el oxígeno de una molécula de  $AlO_2$  de la estructura de la zeolita y con el oxígeno del agua en la zeolita.

Etapa III. Reacción del ion  $S^{2-}$  con el ion  $Pb^{2+}$ . Se coloca la muestra de zeolita- $Pb^{2+}$  en una solución 40 ml de tiourea al 1.0 M a una temperatura constante durante 2 h con agitación magnética, la temperatura constante se logra mediante el uso de un baño químico (Marca: LAUDA, Modelo RE-220), mostrado en la figura 4.2.2, al que se le ha agregado un aditamento que hace posible que la mezcla de la zeolita y la solución fuente del ion  $S^{2-}$  se realice a la misma temperatura, este aditamento también hace posible la

### 4.3.-Técnicas de caracterización

El criterio para definir si el material que se está sintetizando tiene la configuración de nanopartícula es la absorción óptica, en nuestro caso se midió absorción óptica por reflectancia difusa, de acuerdo al modelo de Kubelka-Munk. Esta prueba se realizó, principalmente en dos equipos: Espectrofotómetro, marca Perkin-Elmer, modelo:  $\lambda$ -9, equipado con esfera integradora, en el Laboratorio de óptica, del Centro de Investigación en Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM en Ensenada B.C. y en espectrofotómetro, Marca: VARIAN, Modelo: Cary5e del Centro Nacional de Metrología en Querétaro, Qro.

Para obtener los espectrogramas de difracción de rayos X, se utilizó un difractómetro marca: Rigaku modelo: D-MAX-2100 del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I. P. N. Unidad Querétaro.

Las imágenes fueron obtenidas en:

Microscopio Electrónico de Barrido, marca: Phillips, modelo: XL-30 ESEM del Centro de Investigación y Estudios Avanzados, del I. P. N. Unidad Querétaro.

Microscopio Electrónico de transmisión, marca Jeol, modelo 2010 del Centro de Investigación en Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM en Ensenada B.C.

## 5.- Resultados Experimentales

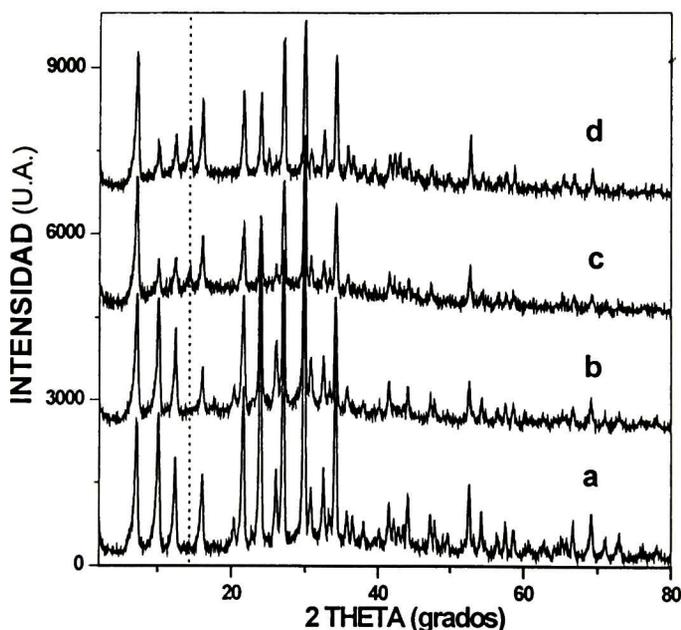
### 5.1.- Activación de zeolita sintética y natural

En la tarea de obtener nanopartículas dentro de las cavidades de las zeolitas, la literatura especializada menciona como primer paso la activación de la zeolita, tarea que consiste en propiciar el intercambio iónico entre los iones que la zeolita posee de forma natural, por otros de igual o diferente tamaño y carga que a juicio del interesado facilitan la formación del compuesto que se desea obtener. El trabajo y análisis que hemos hecho de esta etapa, nos demuestra que dicha tarea no siempre tiene el efecto de favorecer la formación del compuesto.

Después de la síntesis, obviamente es necesaria la caracterización de los materiales obtenidos para verificar si se ha alcanzado el objetivo que se busca, generalmente, esta tarea se inicia eligiendo las pruebas de menor costo en tiempo y uso de equipo, de tal forma que la primera caracterización que se hace, es la visual, y aunque esta prueba es subjetiva, es muy útil, así elegimos muestras con alta probabilidad de obtener información relevante sin gastar inútilmente el tiempo y los equipos. En nuestro caso particular, las series de muestras obtenidas debían presentar un cambio progresivo en el color y tono en función de la temperatura de síntesis. Otra técnica, relativamente económica y sumamente útil, es la difracción de rayos X, de la información obtenida sobre nuestras muestras en este equipo, no podemos afirmar en forma concluyente, que hemos obtenido las nanopartículas del material que se está sintetizando ya que este equipo es incapaz de “ver” las nanopartículas que obtenemos, así pues, no esperamos ver picos de difracción correspondientes al PbS, pero la deformación de la red cristalina de la zeolita, es un indicio que nos hace pensar que vale la pena invertir en la muestra para obtener la información completa. Por lo antes expuesto, seguimos este criterio para realizar la caracterización e iniciamos nuestro estudio haciendo un análisis de los espectrogramas de difracción de rayos X obtenidos.

En la siguiente serie que analizamos, las 4 muestras obtenidas son polvos, tienen un aspecto blanco característico de la zeolita A4 pura, tal y como se esperaban. La gráfica de la figura 5.1.1 muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de

muestras de zeolita A4 alojando en sus cavidades iones  $\text{Cd}^{2+}$ . En el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical. En estos espectrogramas podemos apreciar una reducción en la intensidad de los picos en el intervalo entre  $2\theta = 9^\circ$  y  $2\theta = 16^\circ$ , además de la aparición de un nuevo pico en aproximadamente  $2\theta = 14^\circ$ , el cual probablemente sea ocasionado por la tensión producida por la interacción del ion metálico ( $\text{Cd}^{2+}$ ) con la estructura cristalina de la zeolita, al unirse a uno de los oxígenos de dos moléculas de  $\text{AlO}_2$ . Se ha reportado que el ion metálico, al interactuar con la estructura de la zeolita, puede deformar sus anillos[62] y como consecuencia modificar sus planos cristalinos.



*Fig 5.1.1 Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a: a) zeolita A4 , b) zeolita A4 activada, c) zeolita A4 activada conteniendo  $\text{Cd}^{2+}$  d) zeolita A4 no activada conteniendo  $\text{Cd}^{2+}$*

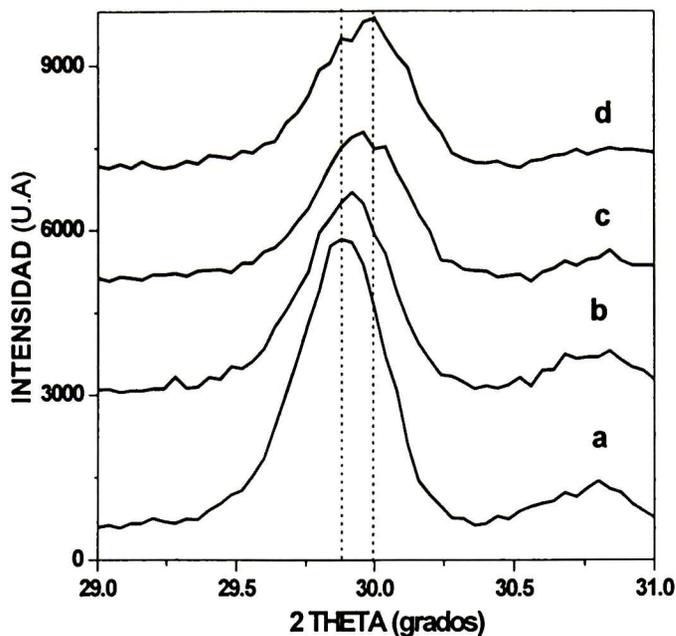
La figura 5.1.2 muestra el pico principal del espectro de difracción de rayos X, correspondiente a la figura 5.1.1, en el eje horizontal tenemos la variación de  $2\theta$  en grados en el intervalo de  $2\theta=29$  a  $2\theta=31$ , y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado arbitrariamente en sentido

vertical las gráficas, en ella podemos apreciar un corrimiento progresivo hacia ángulos mayores, probablemente como consecuencia de la presencia de iones en cavidades de la misma, siendo mayor este corrimiento en la muestra que por análisis químico, se demostró que tenía la mayor concentración de iones cadmio, en este caso, el corrimiento del pico principal es de  $2\theta=0.114^\circ$ , de donde podemos conocer que la expansión de estos planos cristalinos es de 0.38% .

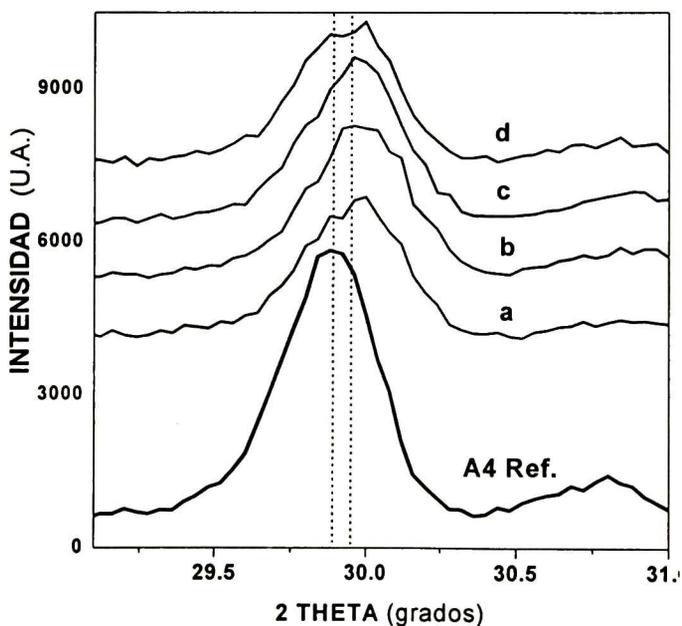
A continuación se presenta un estudio del efecto que tiene el proceso de activación de la zeolita, en la formación del semiconductor en las cavidades de la misma. Para el análisis de este fenómeno hemos diseñado dos series de muestras donde establecimos las mismas condiciones experimentales, tales como molaridad, temperatura y tiempo de reacción así como el volumen de la solución. Seleccionamos el CdS por ser un material ampliamente conocido.

El difractómetro de rayos X tiene una resolución de aproximadamente 4% [45], dado que las nanopartículas están presentes en la zeolita en un porcentaje menor al 4% en peso, no podemos ver en los difractogramas, los picos de difracción correspondientes a los compuestos que estamos obteniendo, sin embargo, nos dan una información sumamente útil, cuando analizamos los espectrogramas de la zeolita que estamos usando como matriz podemos apreciar una modificación en la intensidad y un corrimiento en algunos picos de difracción, que aunque es pequeño, es apreciable.

Las muestras obtenidas en la siguiente serie son polvos, presentan un aumento gradual en el color, la primera, tiene un aspecto blanco característico de la zeolita pura y la última, sintetizada a  $70^\circ\text{C}$ , es de color amarillo, característico del CdS en volumen. La figura 5.1.3 muestra el pico principal del espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras en las que se ha intercambiado el  $\text{Na}^{1+}$  de la zeolita por  $\text{Cd}^{2+}$  (curva del inciso a)) y sintetizado CdS en zeolita A4. En el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados en el intervalo de  $2\theta=29$  a  $2\theta=31$ , y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado arbitrariamente en sentido vertical las gráficas. En la figura 5.1.3 tenemos una serie de muestras en la que se utilizó zeolita A4 no activada y se introdujo en sus cavidades nanopartículas de CdS, la temperatura se varió en el intervalo de 50 a  $70^\circ\text{C}$ , en esta figura podemos apreciar un corrimiento en la posición del pico principal, similar en las cuatro curvas mostradas, de aproximadamente 0.19%.

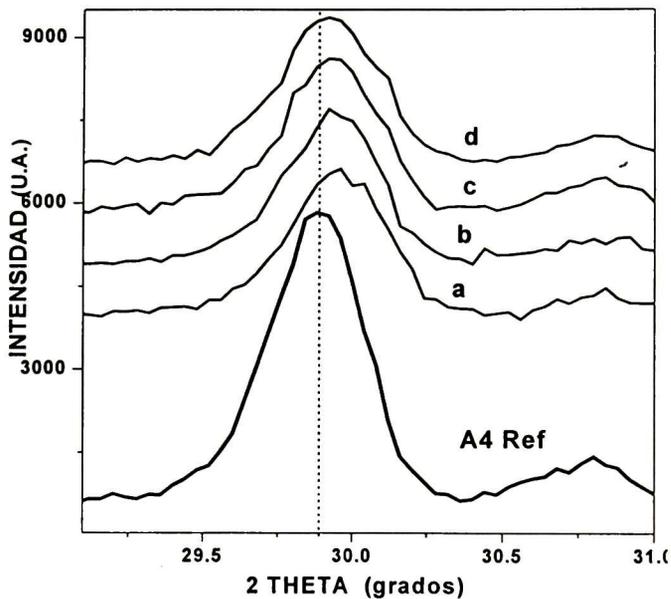


**Fig 5.1.2** Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes al pico principal de la figura 5.1.1; a) zeolita A4, b) zeolita A4 activada, c) zeolita A4 activada conteniendo  $\text{Cd}^{2+}$  d) zeolita A4 sin activar, conteniendo  $\text{Cd}^{2+}$



**Fig 5.1.3** Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes al Pico principal de zeolita A4 sin activar, alojando en sus cavidades: a)  $\text{Cd}^{2+}$  y nanopartículas CdS sintetizado a b) 50 °C, c) 60 °C, d) 70 °C

Las muestras obtenidas en la siguiente serie son polvos, no presentan un aumento gradual en el color, tiene un aspecto blanco característico de la zeolita pura, incluso la última, sintetizada a 70°C. La figura 5.1.4 muestra el pico principal del espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestra en las que se ha intercambiado el  $Na^{1+}$  de la zeolita por  $Cd^{2+}$  (curva del inciso a) y se comparan con el CdS que se ha sintetizado en zeolita A4. En el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados en el intervalo de  $2\theta=29$  a  $2\theta=31$ , y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado arbitrariamente las graficas en sentido vertical.



**Fig 5.1.4** Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes al pico principal de zeolita A4 activada, alojando en sus cavidades: a)  $Cd^{2+}$  y Nanopartículas de CdS sintetizado a: b) 50 °C, c) 60°C, d) 70 °C.

La temperatura, molaridad y tiempo de reacción son iguales para ambas series mostradas en las figuras 5.1.3 y 5.1.4, sin embargo, en la figura 5.1.4 observamos un corrimiento mayor para la curva a), donde la expansión de estos planos cristalinos es de aproximadamente 0.29% y una disminución progresiva, de tal manera que la posición del máximo en la curva d) es muy similar a la posición del máximo en la referencia, con una modificación de 0.15% en los planos cristalinos correspondientes. Este fenómeno se debe a

que en el proceso de activación se utiliza KOH para reducir controladamente el PH de la solución de un valor de 10 a un valor de 7, y en este proceso introduce potasio en las cavidades de la zeolita, dado que el potasio es un ion bastante grande (1.33Å) [46], ocupa un volumen considerable de la cavidad, dificultando con ello la formación del CdS, como lo podemos apreciar en la Tabla 5.1, en la cual se aprecia que en las muestras donde aparece el potasio, la cantidad de cadmio y azufre es considerablemente menor. Para temperaturas mayores a 50°C, el CdS se forma fuera de las cavidades de la zeolita, es por ello que observamos una recuperación de la deformación sufrida en la estructura cristalina de la zeolita

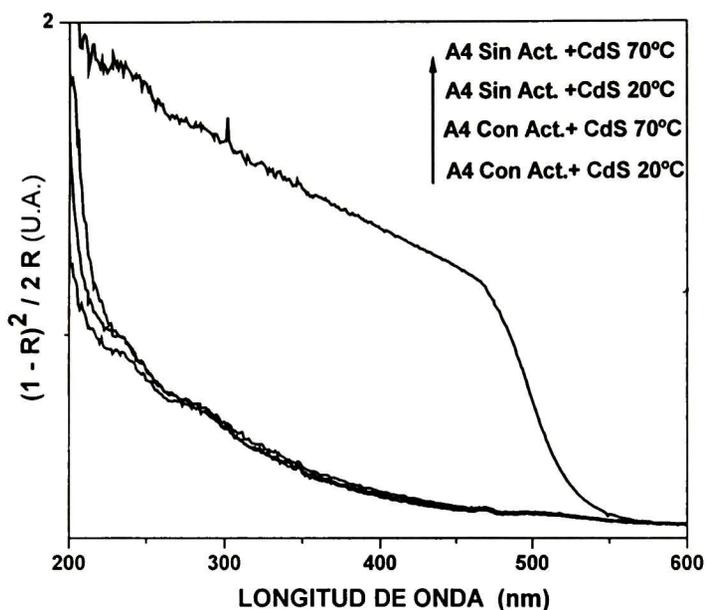
**Tabla 5.1 Composición química de zeolita A4, con y sin tratamiento de activación, alojando en sus cavidades a nanopartículas de CdS**

	<b>CdS en zeolita A4 Sin Trat. T<sub>reacción</sub> 20°C</b>	<b>CdS en zeolita A4 Con Trat. T<sub>reacción</sub> 20°C</b>	<b>CdS en zeolita A4 Sin Trat. T<sub>reacción</sub> 70°C</b>	<b>CdS en zeolita A4 Con Trat. T<sub>reacción</sub> 70°C</b>
<b>Porcentaje en peso</b>				
<b>Na</b>	<b>4.30</b>	<b>2.17</b>	<b>4.55</b>	<b>2.83</b>
<b>K</b>	<b>-o-</b>	<b>6.04</b>	<b>-o-</b>	<b>7.39</b>
<b>Cd</b>	<b>23.5</b>	<b>11.48</b>	<b>21.56</b>	<b>12.88</b>
<b>S</b>	<b>-o-</b>	<b>-o-</b>	<b>1.08</b>	<b>0.13</b>

En estas dos series podemos apreciar, como el proceso de activación produce un efecto contrario, al dificultar la formación del CdS, dificultad producida, en este caso por la presencia del *K*. Sin embargo no podemos afirmar que la activación de la zeolita sea un paso inútil o indeseable ya que esto puede ayudar cuando se requiera lograr nanopartículas de compuestos donde participen otro tipo de iones por ejemplo, compuestos de selenio. El estudio anterior fue hecho con zeolita sintética A4, la cual sólo tiene un tipo de catión, el Na<sup>1+</sup>.

La figura 5.1.5 muestran los espectros de absorción óptica correspondientes a CdS alojado en las cavidades de la zeolita A4, en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 600 nm y en el eje vertical tenemos  $(1-R)^2/2R$ , en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk

[64 - 66], es una medida de la absorbancia del material. En ésta gráfica podemos apreciar claramente que la curva correspondiente a la muestra sintetizada a 70°C en zeolita A4 sin activar, tiene un comportamiento similar al CdS en volumen, tal y como ha sido reportado [13, 37], ahora bien, si la curva mencionada anteriormente la comparamos con la correspondiente a la muestra sintetizada bajo las mismas condiciones y en el mismo tipo zeolita pero activada, nos percatamos de que las gráficas son muy diferentes, ésta última corresponde a un tamaño de partícula de dimensiones nanométrico [49, 54, 40].

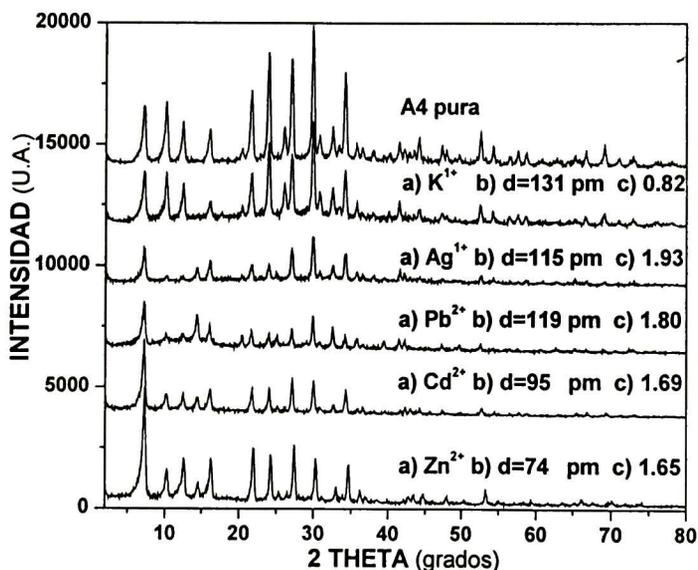


*Fig. 5.1.5. Absorción óptica de CdS alojado en las cavidades de zeolita A4 con y sin activación.*

## 5.2.- Influencia del Ion metálico en la zeolita

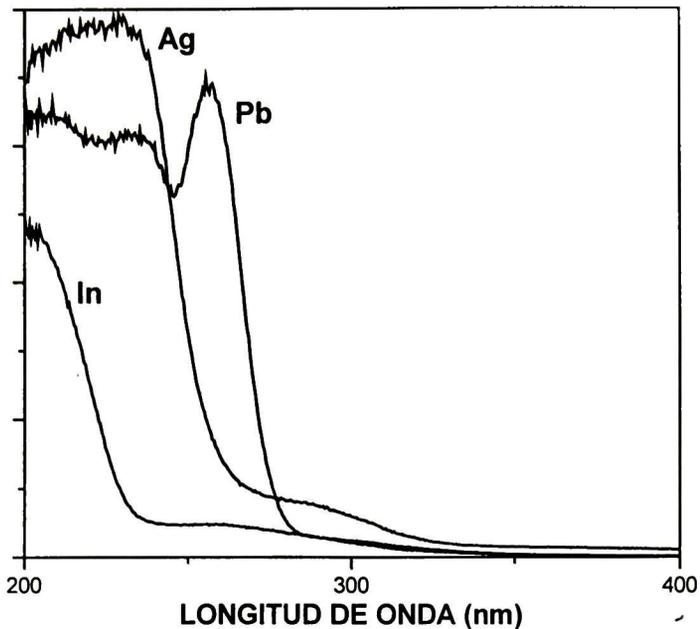
Las muestras obtenidas en la siguiente serie son polvos y no presentan un cambio en el color, tiene un aspecto blanco característico de la zeolita A4 pura. En la figura 5.2.1 se muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras de zeolita A4 alojando en sus cavidades a:  $K^{1+}$ ,  $Ag^{1+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , en el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente

en sentido vertical. En estos espectrogramas se aprecia en forma cualitativa, la deformación que sufre la zeolita, probablemente como consecuencia del ion metálico alojado en sus cavidades. Este comportamiento podría ser producido por una combinación de las propiedades del ion metálico, tales como; radio iónico, valencia, electronegatividad, etc. este comportamiento ha sido estudiado usando zeolita natural (chabazita) y atribuido a la valencia del ion metálico [62], ésta afirmación no es del todo convincente ya que en la figura 5.2.1 tenemos dos iones metálicos monovalentes ( $K^{1+}$  y  $Ag^{1+}$ ) así como tres divalentes ( $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ ) alojados en las cavidades de la zeolita A4, (la zeolita A4 tiene el doble de aluminio que la chabazita) y produciendo diferentes modificaciones a la estructura de la misma, razón por la que se hace necesario un estudio mas amplio para determinar de manera convincente la causa que produce ese efecto.



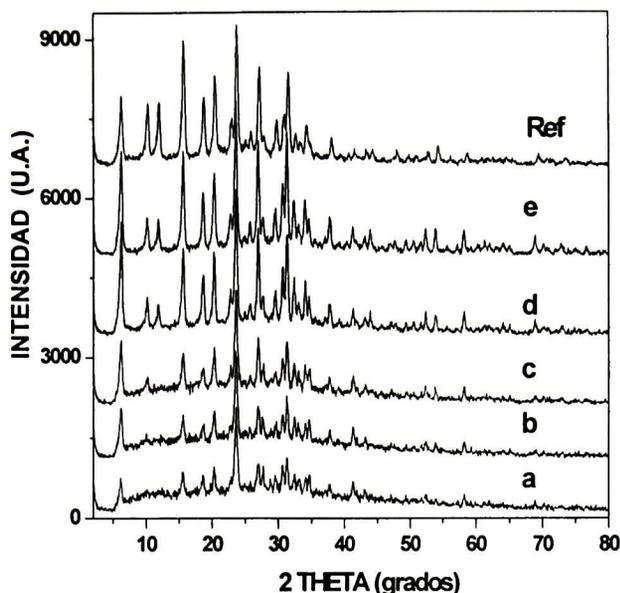
**Fig 5.2.1** Espectrogramas de difracción de rayos X mostrando: a) tipo de ion metálico, b) radio iónico [46] y c) electronegatividad.

La figura 5.2.2 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a iones metálicos alojados en las cavidades de la zeolita A4, en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 400 nm y en el eje vertical tenemos  $(1-R)^2/2R$ , en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [63- 66].



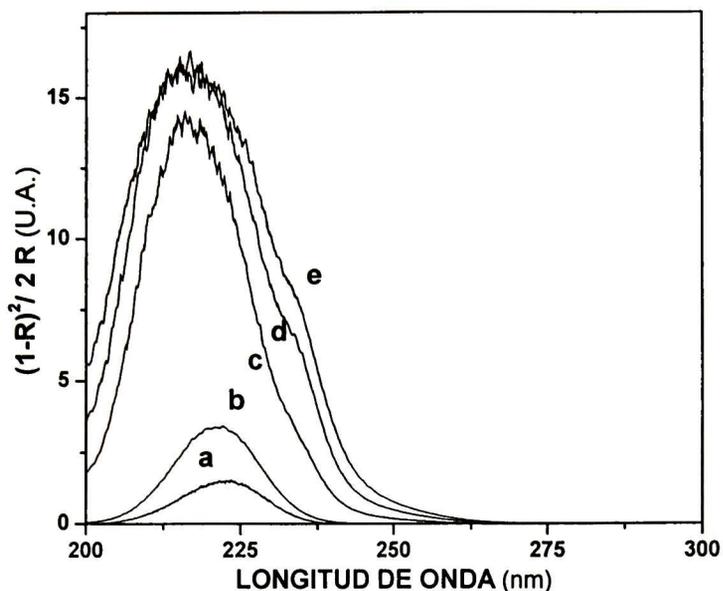
**Fig 5.2.2 Absorción óptica de nanopartículas metálicas alojadas en las cavidades de zeolita A4**

Ahora analizaremos el comportamiento de la zeolita, cuando aloja en sus cavidades diferente concentración de un mismo ion metálico. Las muestras obtenidas en la siguiente serie, no presentan un cambio en el color, tiene un aspecto blanco característico de la zeolita FYNH<sub>4</sub> pura. En la síntesis de la serie, cuyos espectrogramas aparecen en la figura 5.2.3, se muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras de zeolita FYNH<sub>4</sub> alojando en sus cavidades a un solo tipo de ion metálicos pero en diferentes concentraciones. En el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical. Para la elaboración de la siguiente serie de muestras se ha fijado la temperatura y tiempo de reacción variando la molaridad de la solución fuente del ion metálico, de un valor mínimo de 0.005M a uno máximo de 0.15M. En esta gráfica podemos observar una modificación progresiva en los picos de difracción entre  $2\theta = 8^\circ$  a  $2\theta = 15^\circ$ , como una función directa de la cantidad de plomo presente en las cavidades de la zeolita, asimismo podemos apreciar que para una molaridad relativamente pequeña (0.005M) ya existe una modificación apreciable y para concentraciones mayores a 0.1M no hay cambios apreciables.



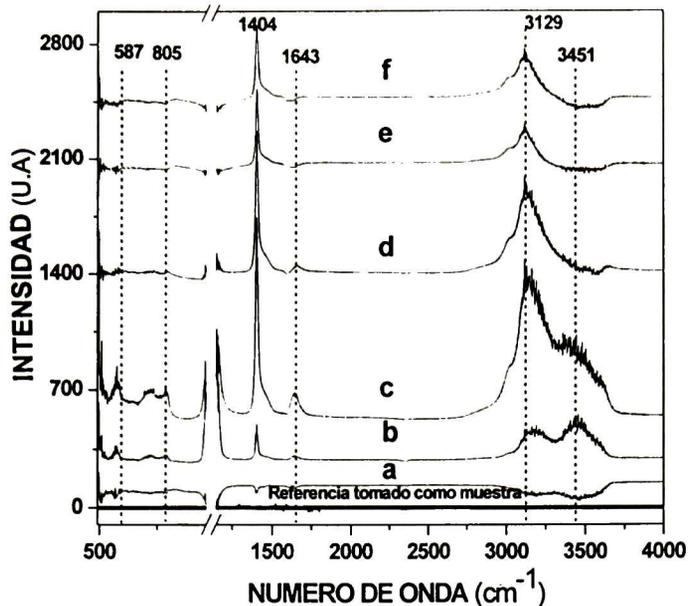
**Fig 5.2.3** Difractograma de rayos X de Zeolita FYNH<sub>4</sub> alojando iones Pb<sup>2+</sup>. La concentración de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.15 M, b) 0.1 M, c) 0.05 M, d) 0.01 M y e) 0.005 M,

La figura 5.2.4 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a iones plomo alojados en las cavidades de zeolita FYNH<sub>4</sub>, en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 300 nm y en el eje vertical tenemos  $(1-R)^2/2R$ , en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [63- 66]. Las muestras se obtienen al tratar a la zeolitas con una solución de acetato de plomo, en donde para cada muestra se uso una molaridad diferente con el propósito de obtener diferentes cantidades de plomo alojado en las cavidades de la zeolita. Los resultados mostrados en la figura 5.2.4 nos revelan la absorción óptica de del sistema zeolita-iones plomo alojadas en las cavidades de la zeolita FYNH<sub>4</sub>, en ella podemos observar una banda de absorción aun cuando la molaridad de la solución fuente de iones Pb<sup>2+</sup> es relativamente baja (0.005M), asimismo podemos apreciar como la zeolita se satura y no acepta más iones plomo aunque aumentemos la molaridad de la solución fuente. Este resultado es muy razonable ya que la cantidad máxima de plomo presente en la zeolita esta determinada por el número de átomos de aluminio presentes en la unidad sodalita y no por la concentración de la solución



**Fig 5.2.4** Absorción óptica de Pb alojado en las cavidades de zeolita FYNH<sub>4</sub>. La concentración de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.005M, b) 0.01M, c) 0.05M, d) 0.1M y e) 0.15M.

F T I R es una técnica, o un arte, sumamente útil cuando deseamos conseguir la configuración de un compuesto del cual ya tenemos un espectro como patrón. En la literatura especializada [67, 68, 69], existe información donde se asocia los picos en los espectros a enlaces específicos entre átomos o grupos de átomos, sin embargo, cuando deseamos obtener información mediante esta técnica, en muestras donde intervienen las zeolitas, debemos ser más cautos. Lo anterior se concluye, después de observar la figura 5.2.5 en la que se muestran 7 espectros del mismo elemento en el mismo tipo de zeolita, es decir Pb<sup>2+</sup> en zeolita FYNH<sub>4</sub>. En esta figura podemos apreciar diferencia considerable entre los espectros correspondientes a las diferentes muestras y podemos establecer un comportamiento en función del tamaño de partícula, para partículas medianas tenemos una intensidad mayor y la aparición de nuevos picos.



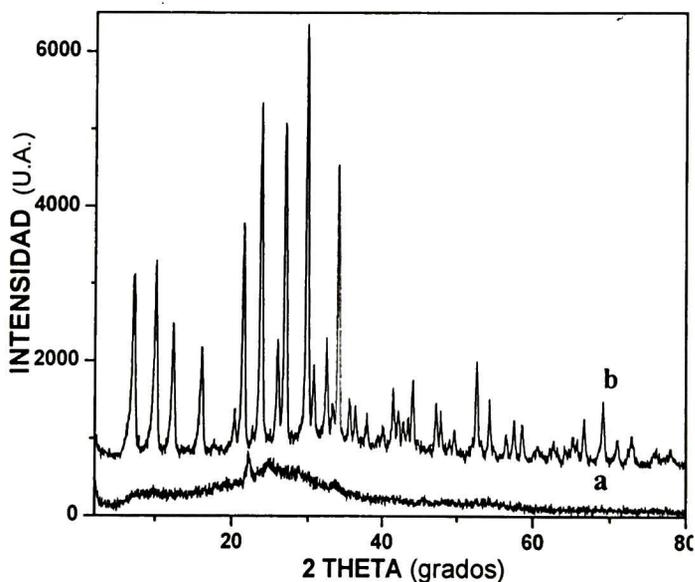
*Fig 5.2.5 FTIR de zeolita FYNH<sub>4</sub>, alojando Pb en sus cavidades, la concertación de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.005 M , b) 0.01M , c) 0.05M, d) 0.1M, e) 0.15M y f) 0.2M*

### 5.3.- Nanopartículas Metálicas y Semiconductoras (PbS)

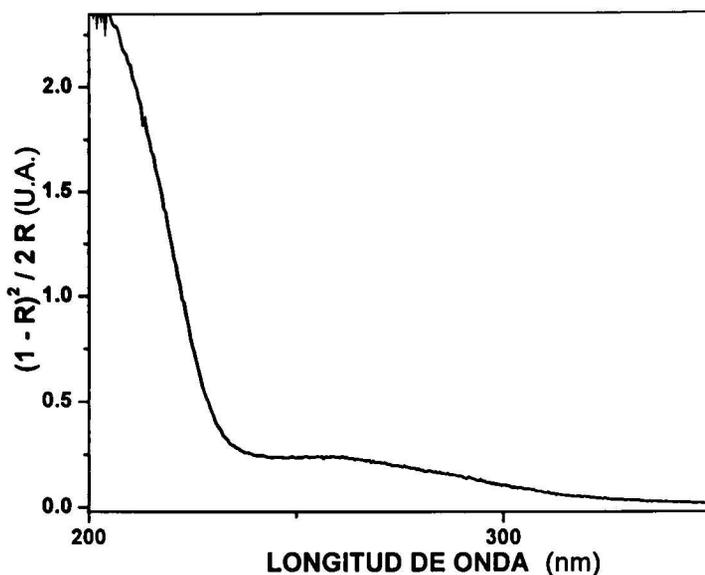
#### 5.3.1.- Nanopartículas de In

Las muestras obtenidas son polvos, no presentan un cambio en el color, tiene un aspecto blanco, característico de la zeolita A4 pura. La figura 5.3.1 muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una muestra de zeolita A4 alojando en sus cavidades a nanopartículas de indio, en el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical. En estos espectrogramas se puede concluir que las nanopartículas de indio han destruido la estructura cristalina de la zeolita, ya que la gráfica a) de la figura 5.3.1 corresponde a un material prácticamente amorfo, aunque aparece un pequeño pico de difracción en aproximadamente  $2\theta=23^\circ$  este no corresponde a la zeolita. Sin embargo, al observar la

figura 5.3.3 en la que se muestra una imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido y compararla con la figura 5.3.4, en la que se muestra la imagen de un cristal de la misma zeolita, pero pura, obtenida en el mismo equipo, nos percatamos que el cristal de zeolita no ha modificado su forma cúbica, hecho que nos hace pensar que las nanopartículas de indio alojadas en la zeolita han causado un desorden de tal magnitud que ha sido posible la modificación en la posición original de los átomos de silicio, oxígeno y aluminio, sin llegar a la ruptura de los cristales. La figura 5.3.2 muestra el espectro de absorción óptica correspondientes a nanopartículas de indio alojados en las cavidades de zeolita A4, en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 800 nm y en el eje vertical tenemos  $(1-R)^2/2R$ , en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [63- 66].

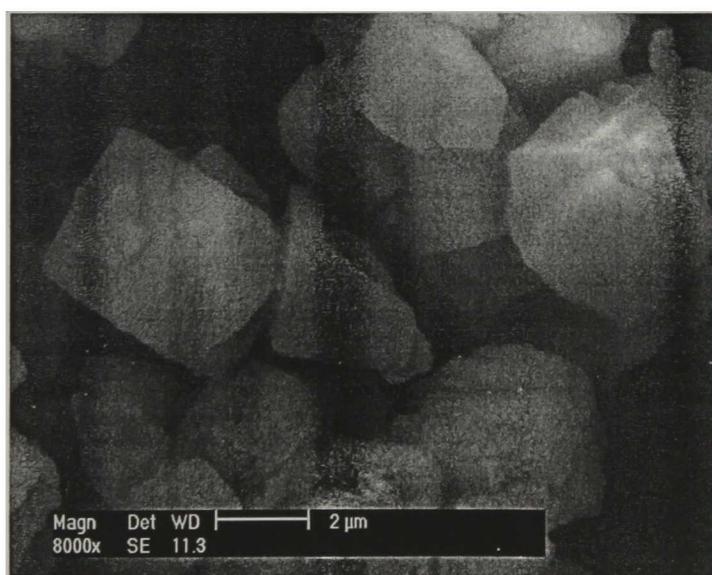


*Fig 5.3.1 Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a Zeolita A: a) alojando nanopartículas de indio y b) pura como referencia*

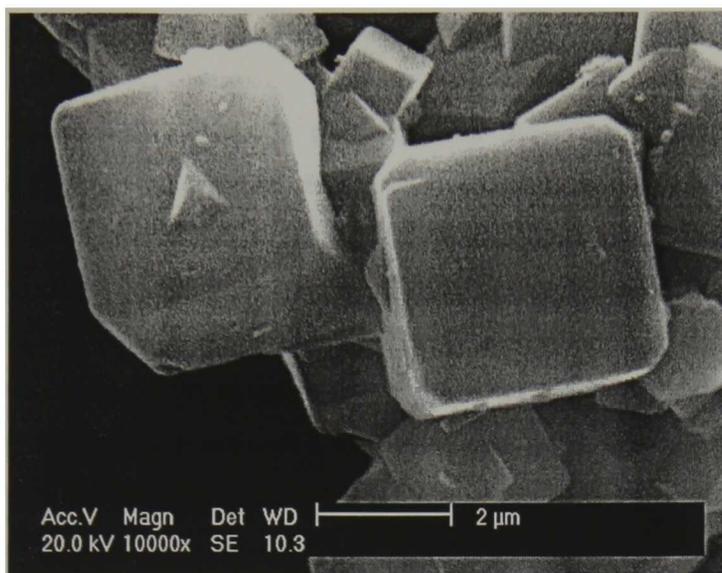


**Fig 5.3.2 Absorción óptica de nanopartículas de indio alojadas en las cavidades de zeolita A4**

La figura 5.3.3 muestra la imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido, en ella podemos observar cristales de zeolita A4, con tamaño entre 1 y 3  $\mu\text{m}$  y forma cúbica bien definida. Podemos apreciar nanopartículas que alcanzan a emerger por la superficie planas de las caras de los cristales de la zeolita.



**Fig. 5.3.3 Imagen de microscopio electrónico de barrido de nanopartículas de indio embebidas en cristales de zeolita A4**



*Fig 5.3.4 Imagen del microscopio electrónico de barrido de un cristal de zeolita A4 pura*

### 5.3.2.- Nanopartículas de PbS en zeolita A4

El régimen de confinamiento fuerte, en el cual el tamaño de partícula es más pequeña que el radio del excitón de Bohr, ha sido estudiado en sistemas de nanopartículas de PbS con tamaño entre 1 y 4 nm [9, 11, 54, 70]. Las propiedades del PbS en la configuración de nanopartículas, sufre una gran modificación en el régimen de confinamiento fuerte, por ejemplo, los niveles de energía discretos se manifiestan como bandas de energía discretas de absorción excitónica mucho mayor que el ancho de banda de energías prohibidas para el PbS en volumen.

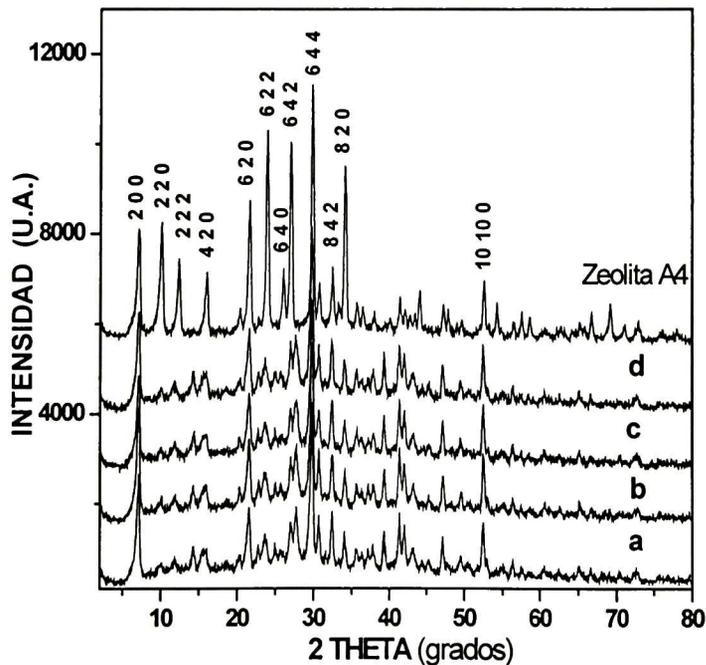
Las bandas de absorción están centradas en aproximadamente 600, 400 y 300 nm, al resolver la ecuación de Schroedinger con un potencial infinito y bandas de energías parabólicas, se ha determinado que los picos de absorción están relacionados con transiciones:  $1S_e-1S_h$ ,  $1S_e-1P_h$  y  $1P_e-1P_h$ .

Las cavidades de la zeolita, regularmente distribuidas en el espacio tridimensional ofrecen una posibilidad para albergar nanopartículas de PbS, en este caso, el tamaño y

forma de las nanopartículas es controlado por la geometría y dimensiones de las cavidades de la zeolita.

Las muestras obtenidas en la siguiente serie son polvos finos y presentan el comportamiento esperado, es decir, se observa un cambio progresivo en el color en función de la temperatura de síntesis, La primera, sintetizada a 40°C es muy similar a la zeolita pura que usamos como matriz, en cambio la última, sintetizada a 70°C, tiene un tono gris oscuro.

La figura 5.3.2.1 muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras zeolita A4, en las que se ha sintetizado PbS. En el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical. Se observa, que la cristalinidad de la zeolita no se ha destruido como consecuencia del proceso de síntesis y no aparecen picos de difracción correspondientes al PbS, ni a otro material que pudiera haberse formado como consecuencia del proceso.

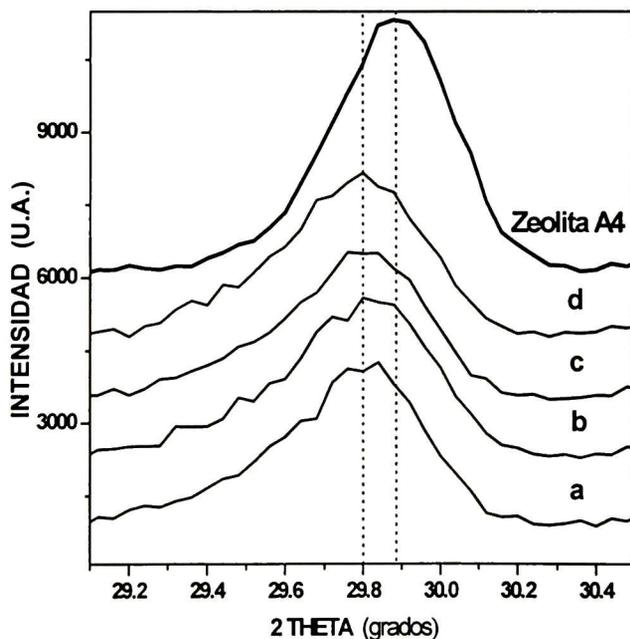


*Fig 5.3.2.1 Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a Zeolita A4 alojando nanopartículas de PbS sintetizadas a: a) 40°C, b) 50°C, c) 60°C y d) 70°C*

En estos espectrogramas se muestran los difractogramas de rayos x de las muestras

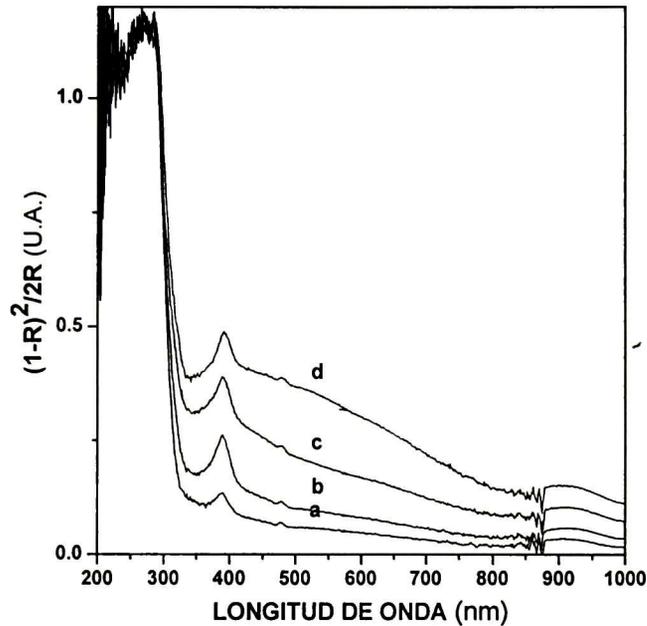
obtenidas y se comparan con el patrón de la zeolita A4 pura. En todos los difractogramas se observan los picos menos intensos con respecto a la de la zeolita A4 pura y algunos casi desaparecieron en la región de  $2\theta = 10^\circ$  a  $2\theta = 20^\circ$ .

La figura 5.3.2.2 muestra el pico principal del espectrograma de difracción de rayos X mostrada en la figura 5.3.2.1, en la que se ha sintetizado PbS en zeolita A4. En el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados en el intervalo de  $2\theta = 29$  a  $2\theta = 30.5$ , y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado arbitrariamente las gráficas en sentido vertical. En esta gráfica se muestra el corrimiento hacia menores ángulos que experimenta el pico más intenso, (6 4 4), del patrón de difracción de las zeolitas, muy probablemente como consecuencia de la interacción del ion metálico con la estructura de la zeolita. Se ha reportado que el ion metálico, al interactuar con la estructura de la zeolita, puede deformar sus anillos [ 62] y como consecuencia modificar sus planos cristalinos. A partir de esta figura se determinó que el porcentaje de expansión entre los plano cristalinos correspondiente al pico principal de las zeolitas, fue del orden de 0.37%.



**Fig 5.3.2.2** Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes al pico principal de la zeolita alojando en sus cavidades nanopartículas de PbS sintetizadas  
a: a) 40°C, b) 50°C, c) 60°C y d) 70°C

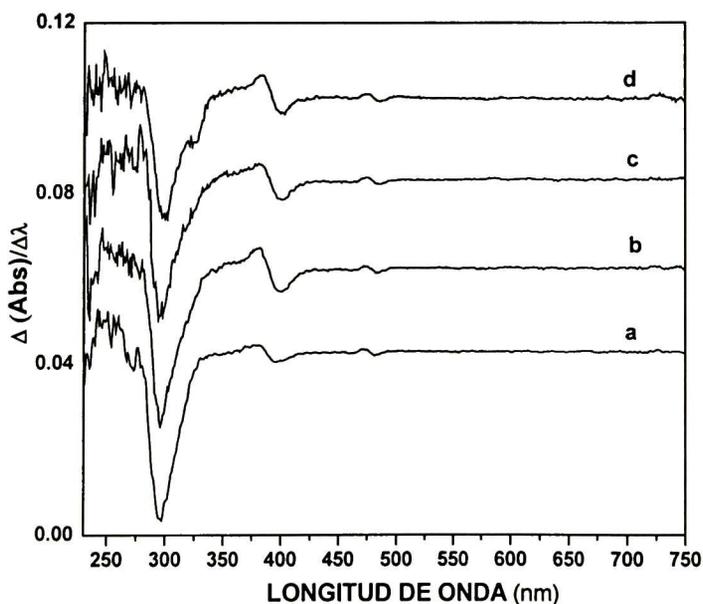
La figura 5.3.2.3 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a nanopartículas alojadas en las cavidades de zeolita A4, en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 1000 nm y en el eje vertical tenemos  $(1-R)^2/2R$ , en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [63- 66].



*Fig 5.3.2.3 Absorción óptica de nanopartículas de PbS en zeolita A4 sintetizadas a: a) 40 ° C, b) 50 ° C, c) 60 ° C y d) 65 ° C.*

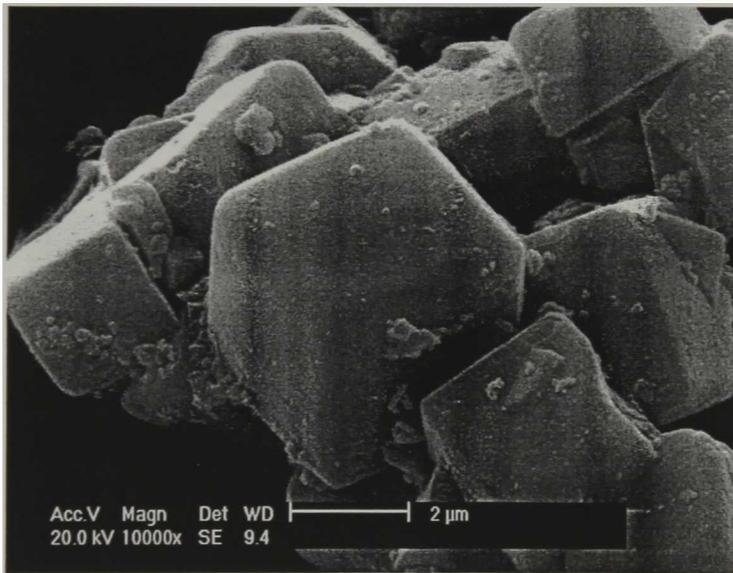
En éstas curvas se observan claramente dos bandas de absorción en valores de longitud de onda de 280 y 390 nm aproximadamente, con bordes de absorción en 340 y 420 nm respectivamente. Estas dos transiciones quedan mejor definidas en los espectros de la derivada del espectro de absorción, graficados en la figura 5.3.2.4 donde aparecen ambos picos de absorción bien definidos en aproximadamente 300 nm y 400 nm respectivamente, el origen de estos picos se asigna a transiciones  $1S_e - 1P_h$  y  $1P_e - 1P_h$  de nanopartículas de PbS con un tamaño de 4.3 nm, respectivamente. Los resultados obtenidos muestran que las nanopartículas de PbS en zeolita A4 son diferente a las nanopartículas reportados, en zeolita tipo y [70, 71], donde suponen que los clusters están

dentro de las jaulas de la zeolita, porque se estima que tienen un tamaño menor a 1.3 nm. En nuestro caso, la zeolita estabiliza a las nanopartículas de PbS, obteniendo un promedio de tamaño de partícula de 4.5 nm el cual es mayor al tamaño de las jaulas de la zeolita. Aunque las nanopartículas de PbS no sean encapsuladas por las jaulas de la zeolita, exhiben propiedades muy interesantes por su forma esférica, localizada distribución en el tamaño y alta cristalinidad. Existen reportes que relacionan las manifestaciones excitónicas con la buena calidad cristalina [72, 73] de las nanopartículas, razón por la cual, las manifestaciones excitónicas en el espectro de absorción de la figura 5.3.2.3 las atribuimos a la buena calidad cristalina de las nanopartículas de PbS. El borde de absorción fundamental del PbS en volumen está en aproximadamente 3360 nm [44]. Por lo tanto, en estos espectros observamos un fuerte corrimiento hacia el azul en el borde de absorción del PbS sintetizado en los cristales de la zeolita A4. Este fenómeno está relacionado con la disminución en el tamaño de grano del PbS a dimensiones nanométricas. Por lo tanto, estos resultados muestran que el PbS se encuentra en forma de nanopartículas en la matriz de zeolita.



**Fig 5.3.2.4 Derivada de absorción óptica de nanopartículas de PbS con respecto a la longitud de onda, sintetizadas a: a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C y d) 65 °C.**

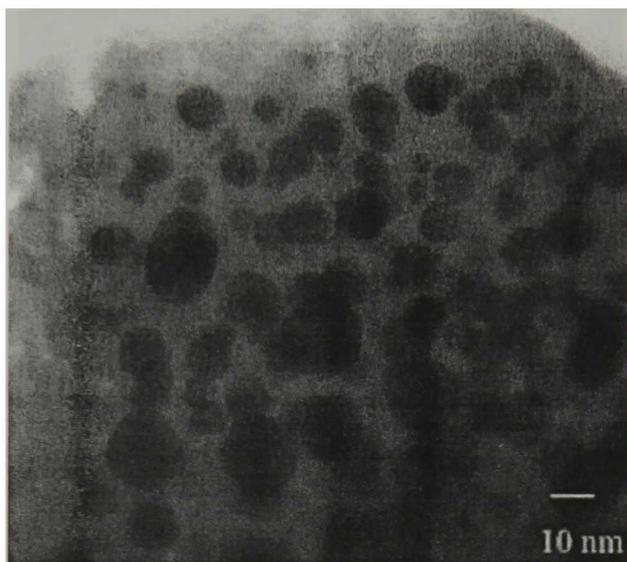
La figura 5.3.2.5 muestra la imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido, en ella podemos observar cristales de zeolita A4, con tamaño entre 1 y 3  $\mu\text{m}$ , forma cúbica bien definida, las caras cuadradas son paralelas a los planos cristalinos (1 0 0) el borde biselado en los cubos corresponde a las fases paralela a los planos cristalinos (1 1 0) [74], esta muestra corresponde a un cristal de zeolita en el que se ha sintetizado PbS a 50°C, además al comparar esta imagen con la figura 5.3.4, la cual corresponde a un cristal de la misma zeolita, tomada en el mismo equipo, podemos observar que la forma cúbica de los cristales de zeolita no cambia al sintetizar el PbS en sus cavidades, aunque si es posible ver cierto suavizado en sus aristas y caras con cierta rugosidad ocasionada por las nanopartículas embebidas en la zeolita que alcanzan a emerger por la superficie planas de las caras de los cristales de zeolita A4. Esta afirmación la podemos corroborar al observar las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión mostrada en la figura 5.3.2.6,



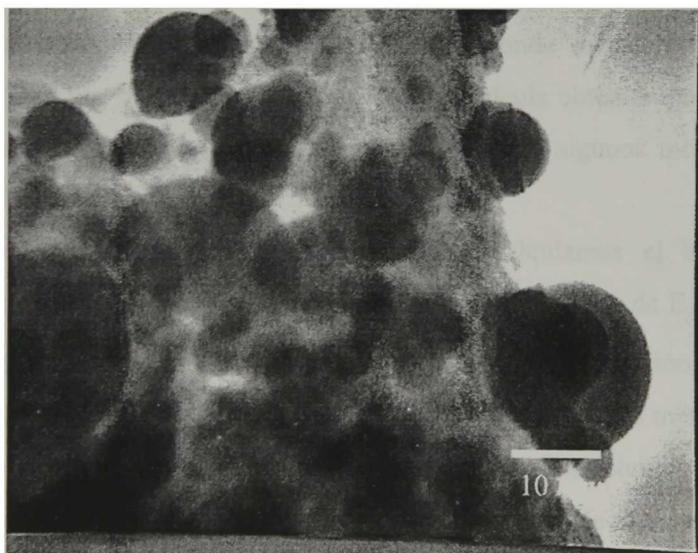
**Fig 5.3.2.5 Imagen SEM de zeolita A4alojando nanopartículas de PbS**

La figura 5.3.2.6 observamos que las nanopartículas tienen una forma esférica bien definida y en la figura 5.3.2.7 muestra una imagen obtenida en el microscopio electrónico de transmisión, en la imagen podemos apreciar claramente a las nanopartículas embebidas y emergiendo del cristal de zeolita y muestran una tendencia hacia el tamaño del cristal en

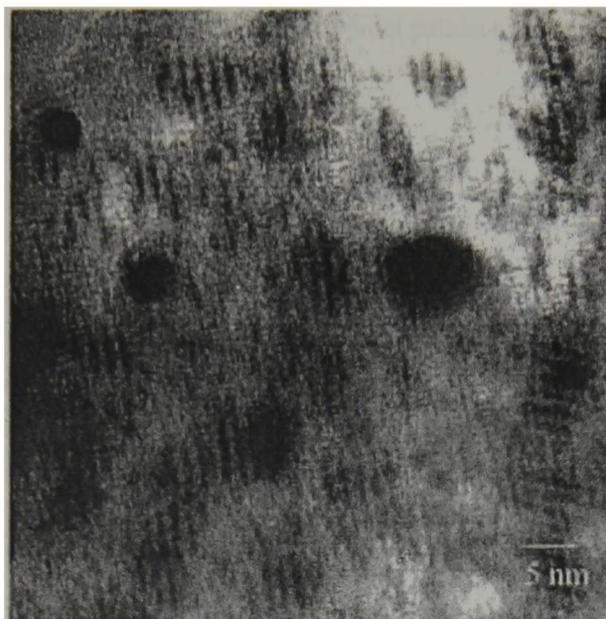
volumen, ambas características han sido observadas en nanopartículas de PbS en solución [75] y en la figura 5.3.2.8 es posible distinguir nanopartículas aisladas mostrando planos de la red cristalina.



*Fig 5.3.2.6 Imagen TEM de nanopartículas de PbS alojadas en zeolita A4*



*Fig 5.3.2.7 Imagen TEM mostrando nanopartículas de PbS emergiendo de la zeolita A4*



**Fig 5.3.2.8 Imagen TEM mostrando planos cristalinos de nanopartículas de PbS alojadas en zeolita A4**

Considerando únicamente nanopartículas individuales y suficientemente legibles se ha medido el tamaño y calculado el promedio, obteniéndose un valor de 4.5 nm, el cual es menor al radio de Bohr para el PbS (18 nm). La distribución de tamaños de estas partículas se muestra en el histograma de la figura 5.3.2.9, de donde se determina que el radio promedio es de  $2.28 \text{ nm} \pm 1.32 \text{ nm}$ . Este tamaño de partícula obtenido por el microscopio electrónico de transmisión se comparó con el predicho por algunos modelos teóricos a partir de las mediciones ópticas.

Del espectro mostrado en la figura 5.3.2.4, calculamos el ancho de banda prohibida,  $E_g$  usando el criterio de la derivada. Conociendo el valor de  $E_g$  y aplicando los modelos propuestos por [38, 40, 41], podemos hacer una estimación del tamaño de partícula. La tabla 5.3.2.1 muestra valores obtenidos por los diferentes métodos

Los planos cristalinos y la identificación del material los obtenemos del patrón de Laue [76] mediante la relación  $R_d = \lambda L$ , donde:  $\lambda$  es longitud de onda de los electrones difractados (en este caso;  $0.0251 \text{ \AA}$ ),  $L$  es la distancia entre el cristal y la pantalla (en

nuestro caso 120 cm),  $R$  es la distancia del centro del patrón al punto de difracción y  $d$  es la distancia interplanar.

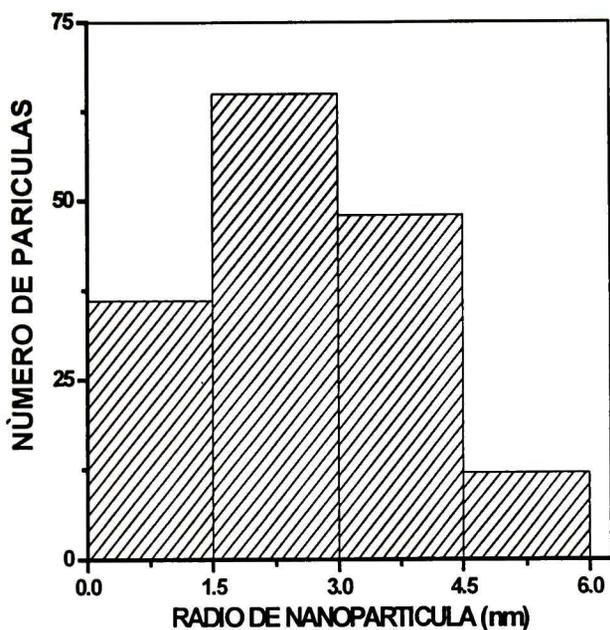
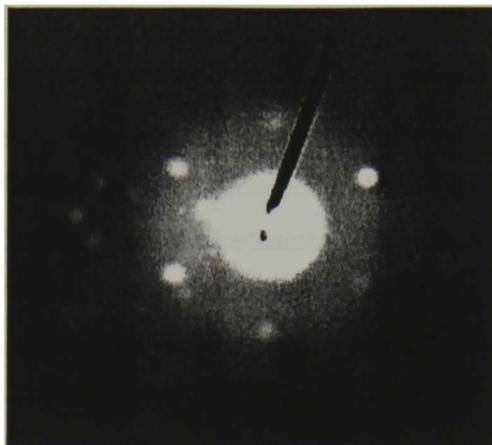


Fig 5.3.2.9 Distribución del radio de nanopartículas de PbS en zeolita A4

Tabla 5.3.2.1 Absorción máxima, borde de absorción, ancho de banda prohibida, tamaño de partícula estimado según [38, 40, 41] y tamaño de partícula estimado estadísticamente de las imágenes TEM

Máximo de Abs.	Borde de Abs.	Eg	Tamaño de partícula (radio en nm)			
			[38]	[40]	[41]	TEM
275 nm	298 nm	4.49 eV	3.27 – 7.20	1.15	0.75	2.59



**Fig. 5.3.2.10 patrones de difracción de Laue producido por nanopartículas de PbS en zeolita A4**

De acuerdo a la referencia citada y al patrón obtenido podemos asegurar que corresponde a un material con estructura cúbica centrada en las caras, además podemos calcular las siguientes distancias interplanares y compararlas con las contenidas en la tarjeta JCPDS 05-0592, para poder concluir que las nanopartículas que se han obtenido corresponden al PbS con estructura cúbica.

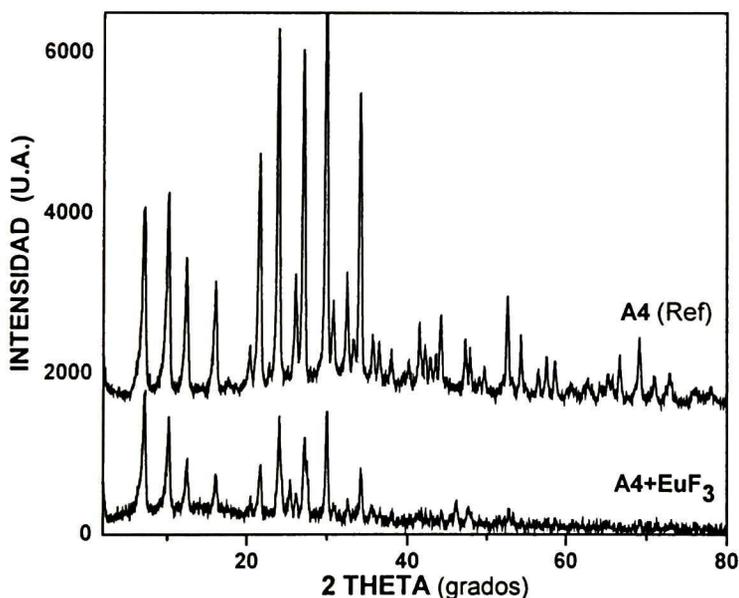
**Tabla 5.3.2.2 distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de Laue, comparadas con las distancias interplanares reportadas en tarjeta JCPDS- 050592**

<b>Distancia interplanar Calculada (Å)</b>	<b>Distancia interplanar Del PbS (Å)</b>	<b>Plano del PbS (cúbica)</b>
2.73	2.96	2 0 0
3.5	3.42	1 1 1
1.62	1.71	2 2 2
1.00	1.00	5 3 1
2.15	2.09	2 2 0

### 5.3.3 Nanopartículas de $\text{EuF}_3$ en zeolita A4

En el desarrollo del presente trabajo se ha constatado que la zeolita tiene la propiedad de intercambiar sus iones metálicos removibles por otros de igual o diferente tamaño y carga. En la presente sección presentamos un estudio que demuestra la capacidad de la zeolita para alojar en sus cavidades a moléculas.

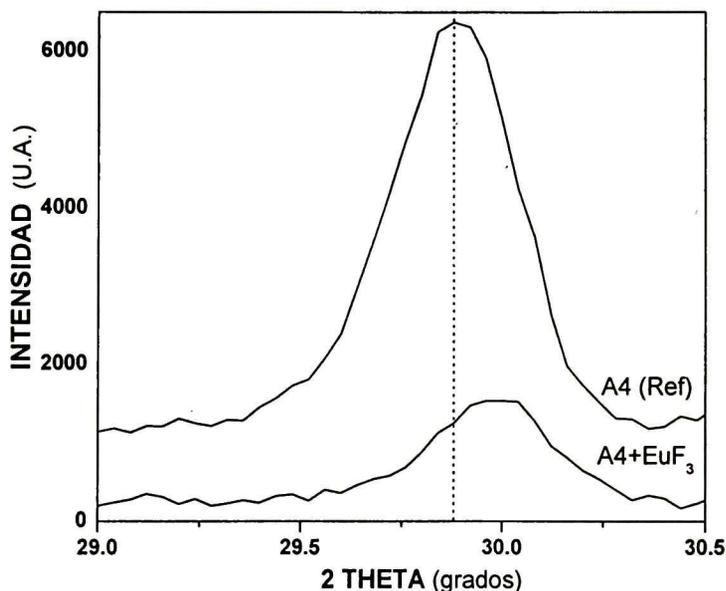
La muestra obtenidas es en polvo y su aspecto es muy similar al de la zeolita puara. La figura 5.3.3.1 muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una muestra de zeolita A4 alojando en sus cavidades a  $\text{EuF}_3$  así como el de la zeolita A4 pura, en el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical.



*Fig 5.3.3.1 Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a: zeolita A4 pura y zeolita A4 alojando nanopartículas de  $\text{EuF}_3$*

Se observan los picos más intensos de la zeolita A4 y no se observan diferencias apreciables entre las zeolitas con  $\text{EuF}_3$  y la zeolita pura, para ángulos menores a  $2\theta=35^\circ$

tampoco hay evidencias de los picos de difracción del  $\text{EuF}_3$ . Los efectos de la presión ejercida por el  $\text{EuF}_3$  en la estructura de las zeolitas se pueden observar en la figura 5.3.3.2 en la que se muestra el pico principal del espectro de difracción de rayos X, correspondiente a los espectrogramas mostrados en la figura 5.3.3.1. En el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados en el intervalo de  $2\theta=29$  a  $2\theta=30.5$ , y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado arbitrariamente las gráficas en sentido vertical.

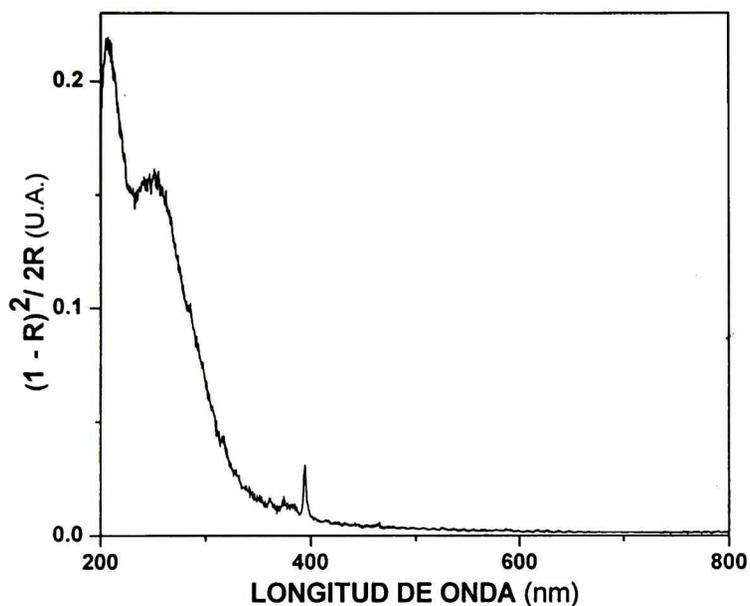


**Fig 5.3.3.2.- Espectrogramas de difracción de rayos X mostrando el corrimiento del pico principal del espectro de difracción de zeolita A4 con  $\text{EuF}_3$**

En esta gráfica se muestra el corrimiento hacia mayores ángulos que experimenta el pico más intenso, (644), del patrón de difracción de las zeolitas, en 0.35% de  $2\theta$ . Este resultado indica que la red cristalina de las zeolitas experimenta la presión ejercida por el  $\text{EuF}_3$  alojado en sus cavidades, hecho que muy probablemente sea el que provoca la disminución de la distancia interplanar en algunas de sus planos cristalinos, y la desaparición de otros.

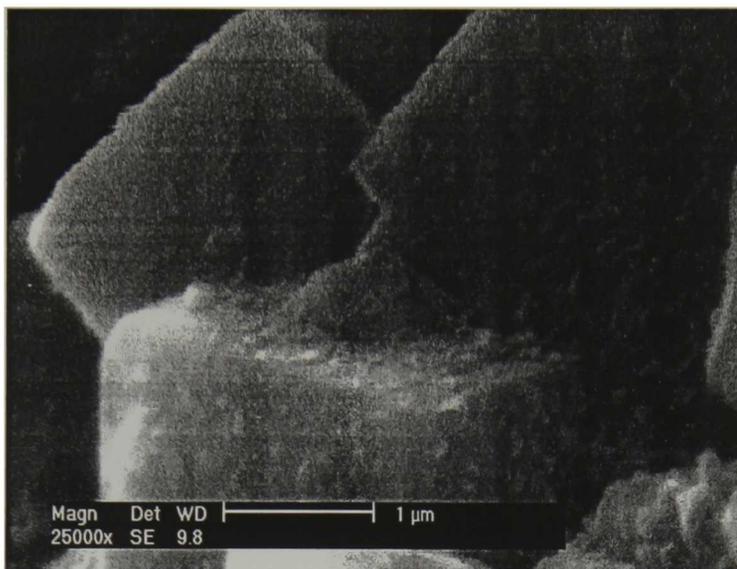
La figura 5.3.3.3 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes al  $\text{EuF}_3$  alojados en las cavidades de zeolita A4, en el eje horizontal tenemos la variación en

longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 800 nm y en el eje vertical tenemos  $(1-R)^2/2R$ , en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk, es una medida de la absorbancia del material [63 - 66]. En ésta se observan claramente dos picos de absorción en valores de longitud de onda de 250 nm y 394.8 nm aproximadamente.

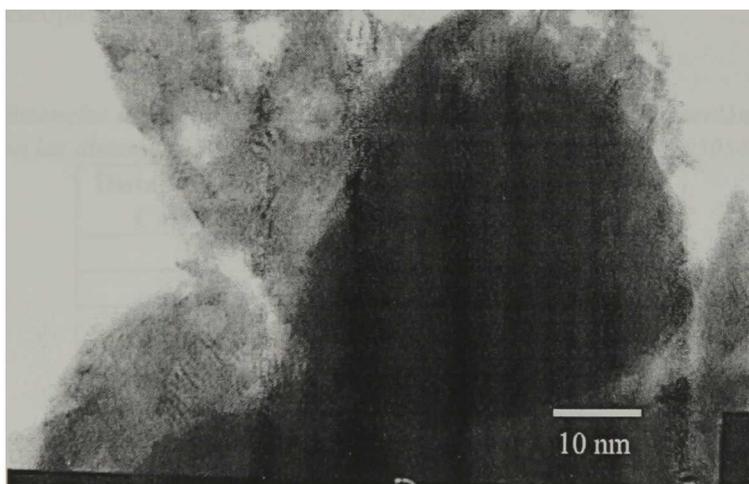


*Fig 5.3.3.3 Absorción óptica de nanopartículas de  $\text{EuF}_3$  alojado en zeolita A4*

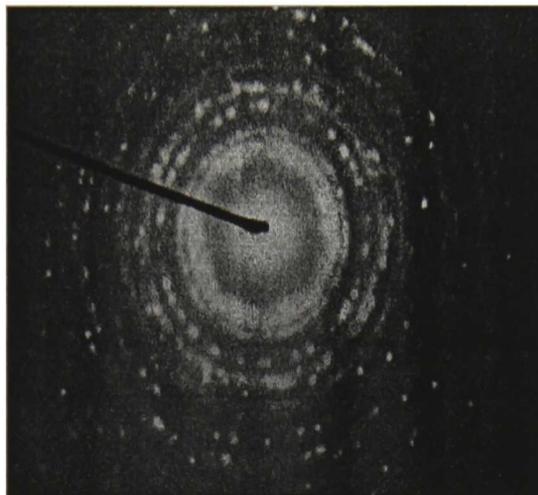
La figura 5.3.3.4 muestra una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido. En esta imagen se observan los cristales con forma cúbica de la zeolita, al comparar esta imagen con la mostrada en la figura 5.3.4 podemos apreciar las nanopartículas de  $\text{EuF}_3$  que han desbordado las cavidades para sobresalir a la superficies planas de las caras de los cristales cúbicos de la zeolita. La figura 5.3.3.5 muestra una imagen de nanopartículas de  $\text{EuF}_3$  embebidas en un cristal de zeolita A4, obtenida por microscopía electrónica de transmisión. En esta imagen se observan claramente las partículas de  $\text{EuF}_3$  de radio menor a 4 nm embebidas en el cristal de zeolita.



**Fig 5.3.3.4. Imagen SEM de nanopartículas de  $\text{EuF}_3$  alojadas en zeolita A4**



**Fig 5.3.3.5 Imagen TEM de nanopartículas de  $\text{EuF}_3$  alojadas en zeolita A4**



**Fig 5.3.3.6 patrón de difracción de Laue producido por nanopartículas de  $\text{EuF}_3$  en zeolita A4**

Los planos cristalinos y la identificación del material los obtenemos del patrón de Laue [76] de acuerdo a la referencia citada y al patrón obtenido podemos calcular las siguientes distancias interplanares y compararlas con las reportadas en la tarjeta JCPDS 050564 para comprobar que las nanopartículas mostradas en la figura 5.3.3.5 corresponden a fluoruro de europio (III) con estructura hexagonal.

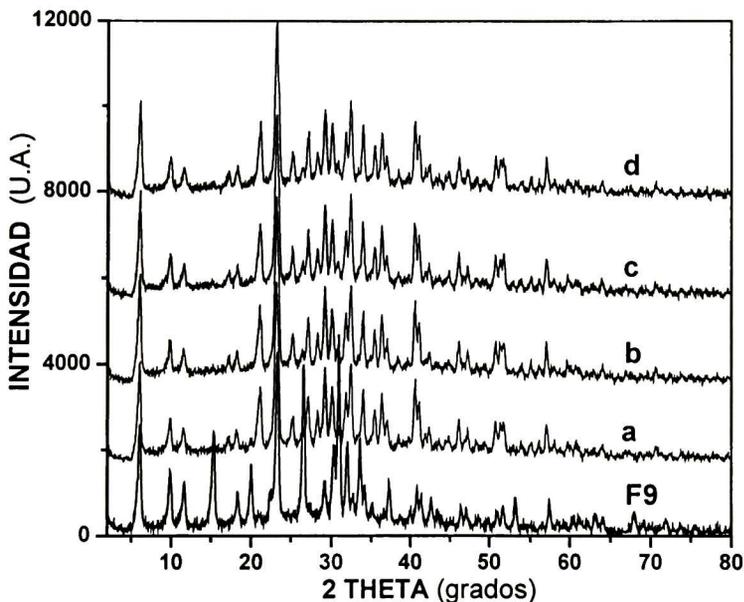
**Tabla 5.3.3.1 distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de Laue, comparadas con las distancias interplanares reportadas en tarjeta. JCPDS-050564**

<b>Distancia interplanar Calculada (Å)</b>	<b>Distancia interplanar <math>\text{EuF}_3</math> Tarjeta 050564</b>
3.76	3.50
3.01	3.09
2.50	2,47
2.15	1.99
1.36	1.39
1.30	1.31
1.25	1.27
1.07	1.08
1.00	1.01
0.94	0.94
0.88	0.88
0.86	0.86
0.79	0.79

### 5.3.4 Nanopartículas de PbS en zeolita F9NaX

Las muestras obtenidas en la siguiente serie son polvos finos, presentan un cambio progresivo en el color en función de la temperatura de síntesis, La primera, sintetizada a 40°C es muy similar a la zeolita pura que usamos como matriz, en cambio la última, sintetizada a 65°C tiene un tono gris.

La figura 5.3.4.1 muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras de zeolita F9NaX alojando en sus cavidades a nanopartículas de PbS, en el eje horizontal tenemos la variación de  $2\theta$  en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical.



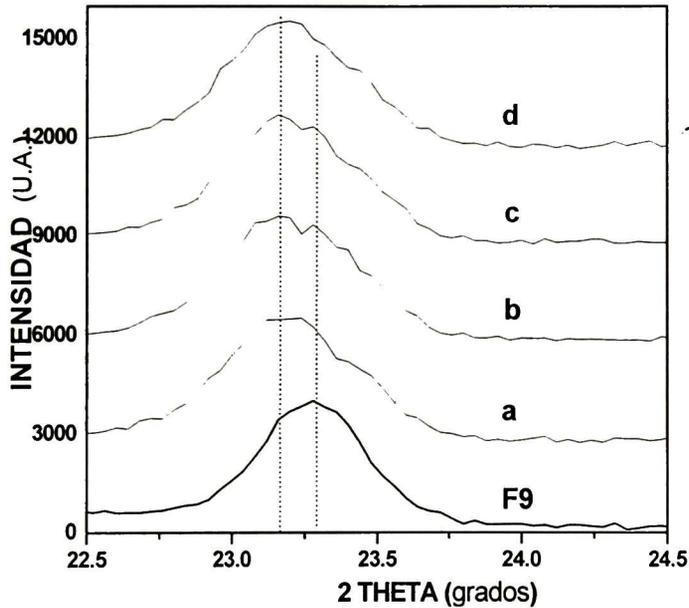
*Fig. 5.3.4.1 Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a Zeolita F9NaX alojando nanopartículas de PbS sintetizadas a: a) 40 ° C, b) 55 ° C, c) 60 ° C, d) 65 °*

Se observa que la cristalinidad de la zeolita F9NaX no se ha destruido como consecuencia del proceso de síntesis y no aparecen picos de difracción correspondientes al PbS, ni a otro material que pudiera haberse formado como consecuencia del proceso.

En estos espectrogramas se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas y se comparan con el patrón de la zeolita F9NaX pura. En todos los

patrones se observan los picos menos intensos con respecto a la de la zeolita F9NaX y algunos casi desaparecieron en la región de  $2\theta = 8^\circ$  a  $2\theta = 20^\circ$  además podemos apreciar que el pico de difracción en aproximadamente  $2\theta = 42^\circ$  tiene una mayor intensidad con respecto al de la zeolita pura.

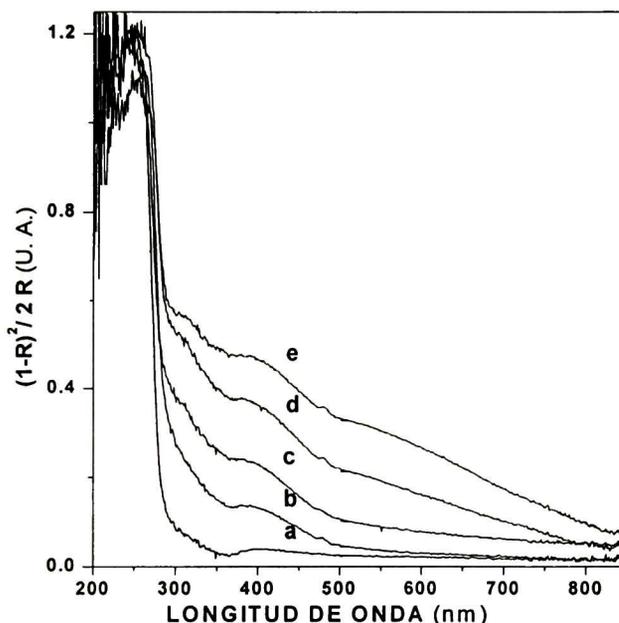
La figura 5.3.4.2 se muestra el pico principal del espectro de difracción de rayos X, correspondiente a la serie mostrada en la figura 5.3.4.1. En el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados en el intervalo de  $2\theta = 22.5$  a  $2\theta = 24.5$ , y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado arbitrariamente las gráficas en sentido vertical.



*Fig 5.3.4.2 Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes al corrimiento del pico principal de los espectrogramas mostrados en la figura 5.3.2.1*

En esta gráfica se muestra el corrimiento hacia menores ángulos que experimenta el pico más intenso, del patrón de difracción de las zeolitas, muy probablemente como consecuencia de la interacción del ion metálico con la estructura de la zeolita. En la literatura existen reportes sobre este comportamiento [62]. A partir de esta figura se determinó que el porcentaje de expansión entre los plano cristalinos correspondiente al pico principal de las zeolitas fue del orden de 0.59%.

La figura 5.3.4.3 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a nanopartículas de PbS alojadas en las cavidades de zeolita F9NaX, en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 850 nm y en el eje vertical tenemos  $(1-R)^2/2R$ , en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk, es una medida de la absorbancia del material [63-66].

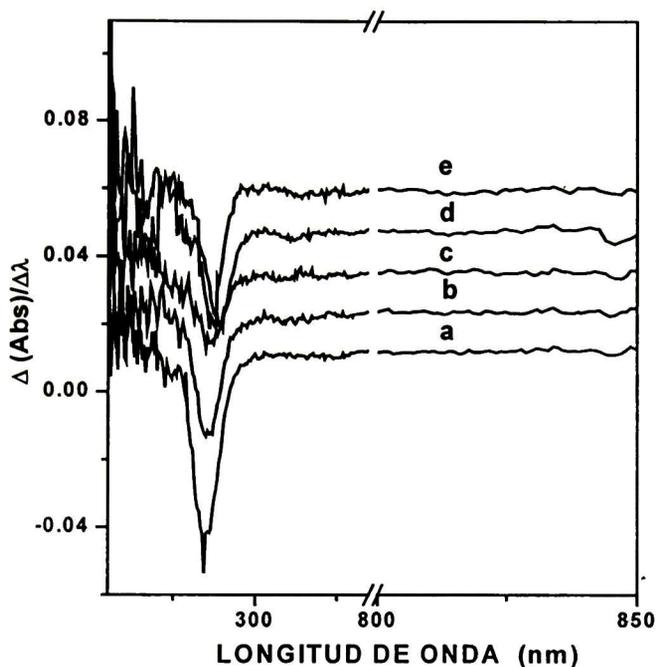


**Fig 5.3.4.3 Absorción óptica de nanopartículas de PbS en zeolita F9NaX sintetizadas a: a) 22 °C, b) 40 °C, c) 50 °C, d) 55 °C y e) 60 °C.**

En esta gráfica se observan claramente dos bandas de absorción centradas en valores de longitud de onda de 250 y 400 nm aproximadamente con bordes de absorción en 277 y 420 nm respectivamente., La primera transición queda mejor definida en los espectros de la derivada del espectro de absorción, graficados en la figura 5.3.4.4.

El borde de absorción fundamental del PbS en volumen está en aproximadamente 3360 nm [44]. Por lo tanto, en estos espectros observamos un fuerte corrimiento hacia el azul en el borde de absorción del PbS sintetizado en los cristales de la zeolita F9NaX. Este fenómeno está relacionado con la disminución en el tamaño de grano del PbS a

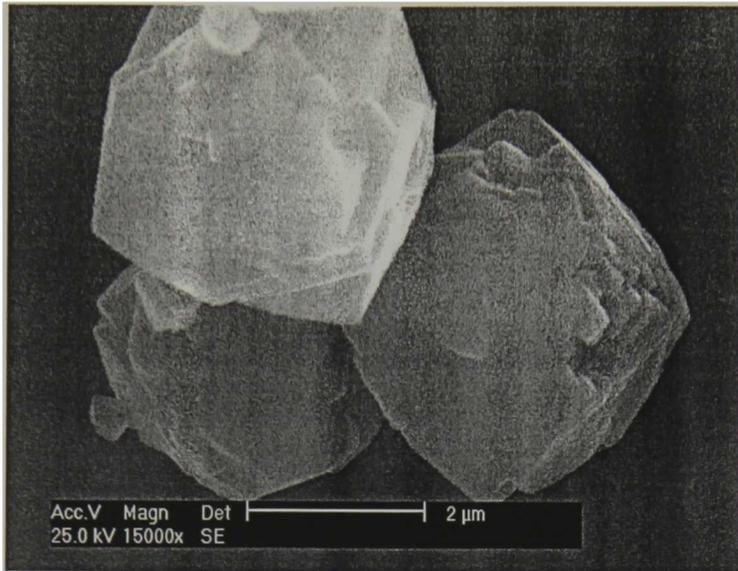
dimensiones nanométricas. Por lo tanto, estos resultados muestran que el PbS se encuentra en forma de nanopartículas en la matriz de zeolita.



*Fig 5.3.4.4 Derivada de absorción óptica de PbS con respecto a la longitud de onda correspondiente a los espectros mostrados en la figura 5.3.4.3*

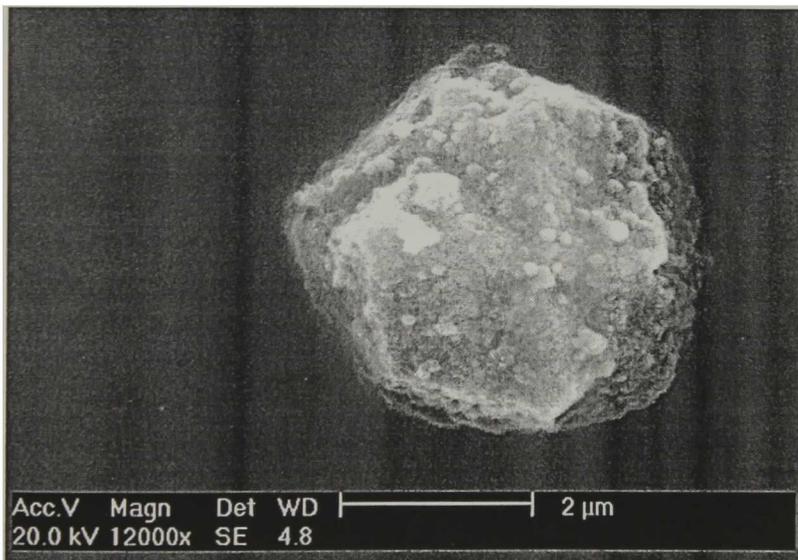
En la figura 5.3.4.5 se muestra la imagen obtenida por el microscopio electrónico de barrido de un cristal de zeolita F9NaX pura, y en la figura 5.3.4.6 muestra la imagen obtenida en el mismo equipo, en ella podemos observar cristales de zeolita F9NaX, con tamaño entre 2 y 3  $\mu\text{m}$  y de forma irregular, esta muestra corresponde a un cristal de zeolita en el que se ha sintetizado PbS a 60°C,

Al comparar esta imagen con la figura 5.3.4.5, podemos observar que la forma de los cristales de zeolita F9NaX no cambia al sintetizar el PbS en sus cavidades, aunque si es posible ver las nanopartículas embebidas en la zeolita que alcanzan a emerger por la superficies de los cristales.

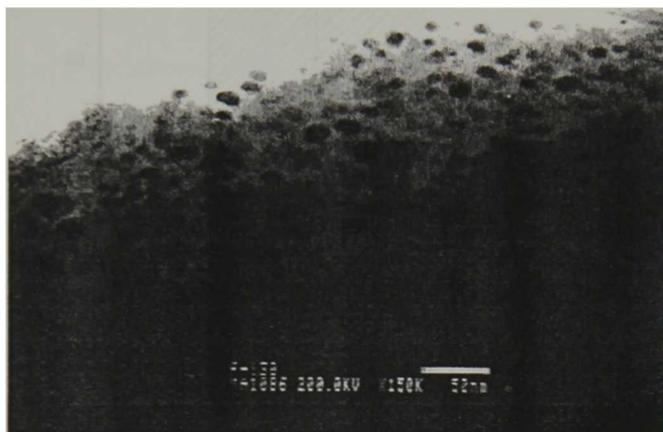


**Fig 5.3.4.5 Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido de un de cristal zeolita F9NaX pura**

La figura 5.3.4.7 muestra una imagen obtenida en el microscopio electrónico de transmisión, en la imagen podemos apreciar claramente a las nanopartículas embebidas en el cristal de zeolita, observamos que las nanopartículas tienen una forma esférica bien definida, donde las más grandes tienen un diámetro de aproximadamente 30 nm de acuerdo a la escala que muestra la misma imagen.

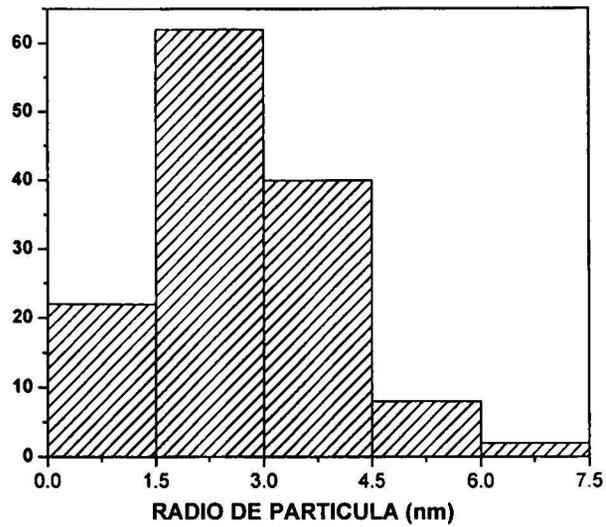


**Fig 5.3.4.6 Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido de un de cristal zeolita F9NaX, alojando nanopartículas de PbS**



***Fig 5.3.4.7 Imagen obtenida en el microscopio electrónico de transmisión de un de cristal zeolita F9NaX, alojando nanopartículas de PbS***

Considerando únicamente nanopartículas individuales, cuya imagen esta bien definida, se ha medido el tamaño y calculado el promedio. La distribución de tamaños de estas partículas se muestra en el histograma de la figura 5.3.4.8, de donde se determina que el radio promedio es de  $3.28 \text{ nm} \pm 2.3 \text{ nm}$ . Este tamaño de partícula obtenido de las imágenes del microscopio electrónico de transmisión se comparó con el predicho por algunos modelos teóricos basados en las mediciones ópticas, encontrándose una concordancia aceptable.



***Fig 5.3.4.8 Distribución del radio de nanopartículas de PbS en zeolita F9NaX***

Los planos cristalinos y la identificación del material los obtenemos del patrón de Laue [76] mostrado en la figura 5.3.4.9 el cual es producido por las nanopartículas de PbS alojadas en las cavidades de la zeolita F9NaX.



***Fig 5.3.4.9 patrones de difracción de Laue producido por nanopartículas de PbS en zeolita F9NaX***

De acuerdo a la referencia citada y al patrón obtenido podemos asegurar que corresponde a un material con estructura cúbica centrada en las caras, además podemos calcular las siguientes distancias interplanares y compararlas con las contenidas en la tarjeta JCPDS 05-0592, para concluir que las nanopartículas que se han obtenido corresponden a PbS con estructura cúbica.

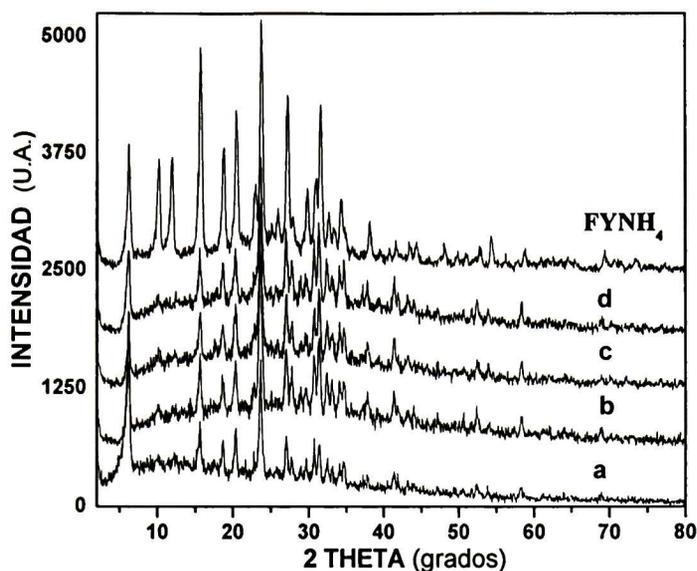
**Tabla 5.3.4.1 distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de Laue, comparadas con las distancias interplanares reportadas en tarjeta JCPDS-050592**

<b>Distancia interplanar Calculada (Å)</b>	<b>Distancia interplanar del PbS (Å)</b>	<b>Plano del PbS (cúbica)</b>
2.87	2.96	2 0 0
2.07	2.09	2 2 0
1.77	1.79	3 1 1
1.52	1.48	4 0 0
1.36	2.36	3 3 1
1.07	1.04	4 4 0

### 5.3.5 Nanopartículas de PbS en zeolita FYNH<sub>4</sub>

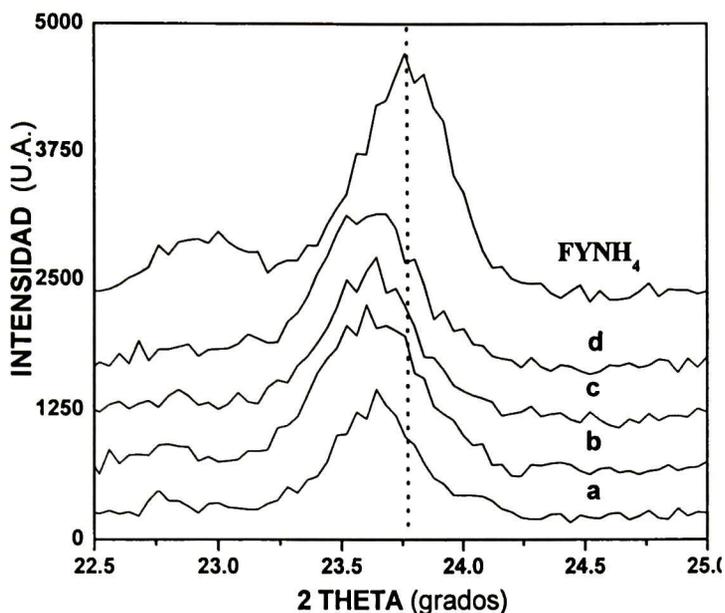
Las muestras obtenidas en la siguiente serie son polvos finos, presentan un cambio progresivo en el color en función de la temperatura de síntesis, La primera, sintetizada a 20°C es muy similar a la zeolita pura que usamos como matriz, en cambio la última, sintetizada a 75°C tiene un tono gris.

La figura 5.3.5.1 muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras de zeolita FYNH<sub>4</sub> alojando en sus cavidades a iones plomo, así como nanopartículas de PbS y se comparan con el patrón de la zeolita FYNH<sub>4</sub> pura. En el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las graficas, arbitrariamente en sentido vertical.



**Fig. 5.3.5.1** Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a Zeolita  $FYNH_4$  alojando: a) iones de plomo, y nanopartículas de PbS Sintetizadas a: b) 20 ° C, c) 50 ° C, d) 75 ° C.

Se observa que la cristalinidad de la zeolita no se ha destruido como consecuencia del proceso de síntesis y no aparecen picos de difracción correspondientes al PbS, ni a otro material que pudiera haberse formado como consecuencia del proceso. Se observa una modificación en los picos de difracción entre  $2\theta = 8^\circ$  a  $2\theta = 15^\circ$ , muy probablemente por la cantidad de plomo presente en las cavidades de la zeolita. Los efectos de la interacción del  $Pb^{2+}$  con la estructura de las zeolitas se pueden observar en la figura 5.3.5.2 donde se muestra el pico principal del espectro de difracción de rayos X, correspondiente a la serie mostrada en la figura 5.3.5.1. En el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados en el intervalo de  $2\theta = 22.5$  a  $2\theta = 25$ , y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado arbitrariamente las gráficas en sentido vertical. En esta gráfica se muestra el corrimiento hacia menores ángulos que experimenta el pico más intenso, del patrón de difracción de las zeolitas en  $2\theta = 0.148$ , lo que implica una expansión del 0.62% en los planos cristalinos correspondientes.

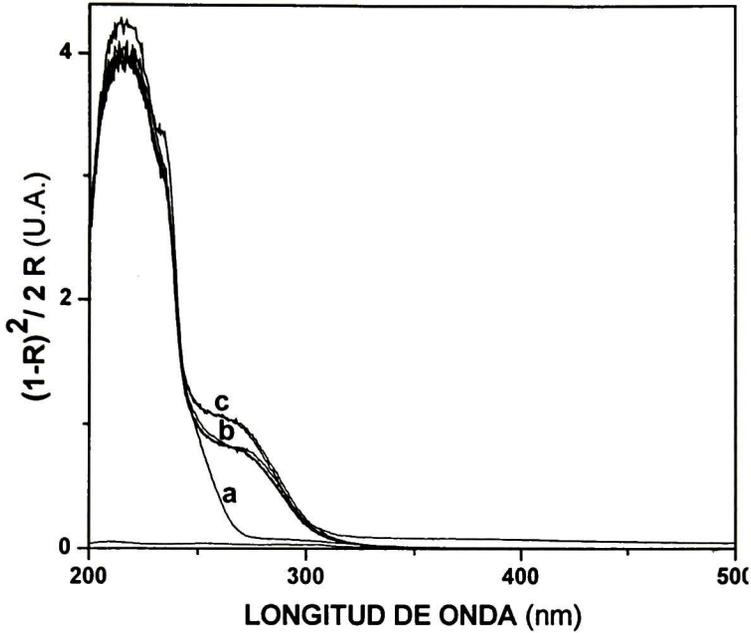


**Fig. 5.3.5.2** *Espectrogramas de difracción de rayos X mostrando el corrimiento del pico principal de la zeolita FYNH<sub>4</sub> alojando Pb<sup>2+</sup> de la serie mostrada en la figura 5.3.5.1*

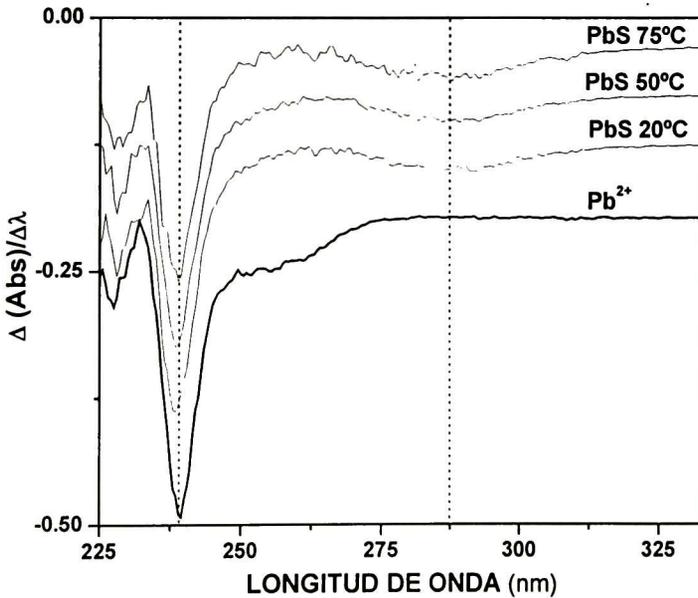
La figura 5.3.5.3 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a iones plomo así como nanopartículas de PbS, alojados en las cavidades de zeolita FYNH<sub>4</sub>, en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 800 nm y en el eje vertical tenemos  $(1-R)^2/2R$ , en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk, es una medida de la absorbancia del material [63-66]. En estas curvas se observan claramente dos bandas de absorción en valores de longitud de onda de 225 y 287 nm aproximadamente, con bordes de absorción en 239 y 300 nm respectivamente.

Estas dos transiciones quedan mejor definidas en los espectros de la derivada del espectro de absorción, graficados en la figura 5.3.5.4 donde aparecen ambos picos de absorción bien definidos en aproximadamente 240 nm y 287 nm respectivamente. Las nanopartículas de PbS, exhiben propiedades muy interesantes por su forma esférica, localizada distribución en el tamaño y alta cristalinidad, en estos espectros observamos un fuerte corrimiento hacia menores longitudes de onda, en el borde de absorción del PbS sintetizado en los cristales de la zeolita FYNH<sub>4</sub>. Este fenómeno está relacionado con la disminución en el tamaño de grano del PbS a dimensiones nanométricas. Por lo tanto, estos

resultados muestran que el PbS se encuentra en forma de nanopartículas en la matriz de zeolita FYNH<sub>4</sub>.



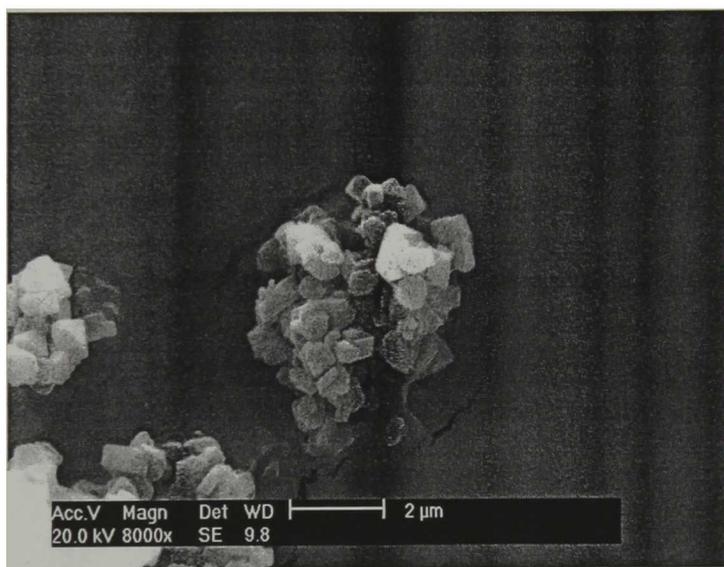
*Fig. 5.3.5.3 Absorción óptica de Zeolita FYNH<sub>4</sub> alojando: a) iones plomo, y nanopartículas de PbS sintetizadas a: b) 20 y 40 ° C, c) 50, 60 y 70 ° C,*



*Fig 5.3.5.4 Derivada de absorción óptica de PbS con respecto a la longitud de onda correspondiente a los espectros mostrados en la figura 5.3.5.3*

La figura 5.3.5.5 muestra una imagen obtenida por el microscopio electrónico de barrido, de un cristal de zeolita  $FYNH_4$  pura, y la figura 5.3.5.6 muestra la imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido, en ella podemos observar cristales de zeolita  $FYNH_4$ , con tamaño de aproximadamente  $1\ \mu m$  y forma cúbica, esta muestra corresponde a un cristal de zeolita en el que se ha sintetizado PbS a  $50\ ^\circ C$ ,

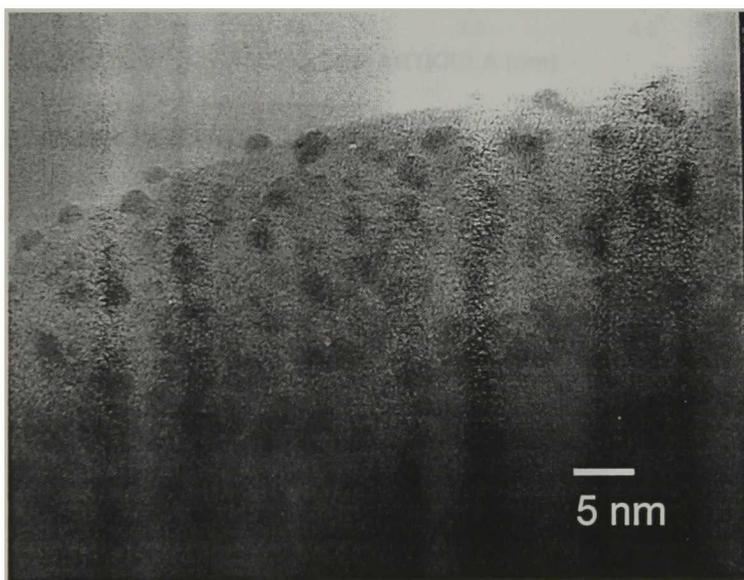
La figura 5.3.5.7 muestra una imagen obtenida en el microscopio electrónico de transmisión, en la imagen podemos apreciar claramente a las nanopartículas embebidas y emergiendo del cristal de zeolita, de la figura observamos que las nanopartículas tienen una forma esférica bien definida. Esta muestra corresponde a un cristal de zeolita en el que se ha sintetizado PbS a  $50^\circ C$



***Fig 5.3.5.5 Imagen SEM de zeolita  $FYNH_4$  pura***



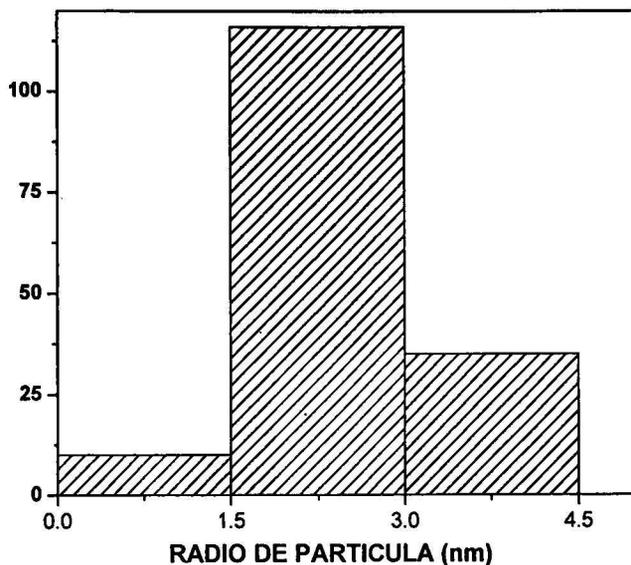
**Fig 5.3.5.6 Imagen SEM de zeolita FYNH<sub>4</sub> alojando nanopartículas de PbS sintetizadas a 50 °C**



**Fig 5.3.5.7 Imagen TEM de zeolita FYNH<sub>4</sub> alojando nanopartículas de PbS**

Considerando únicamente nanopartículas individuales, cuya imagen esta bien definida, se ha medido el tamaño y calculado el promedio. La distribución de tamaños de estas partículas se muestra en el histograma de la figura 5.3.5.8, de donde se determina que el radio promedio es de  $1.1 \text{ nm} \pm 0.32 \text{ nm}$ . Este tamaño de partícula obtenido de las

imágenes del microscopio electrónico de transmisión se comparó con el predicho por algunos modelos teóricos basados en las mediciones ópticas, encontrándose una concordancia aceptable.



*Fig 5.35.8 Distribución del radio de nanopartículas de PbS en zeolita FYNH<sub>4</sub>*

Los planos cristalinos y la identificación del material se obtienen del patrón de Laue [76] mostrado en la figura 5.3.5.9 y se muestran en la tabla 5.3.5.1.



*Fig. 5.3.5.9 Patrón de Laue producido por nanopartículas de PbS en zeolita FYNH<sub>4</sub>*

Al comparar los valores obtenidos con los contenidos en la tarjeta JCPDS 20-0596, podemos asegurar que las nanopartículas que se han obtenido corresponden al sulfuro de plomo con estructura tetragonal

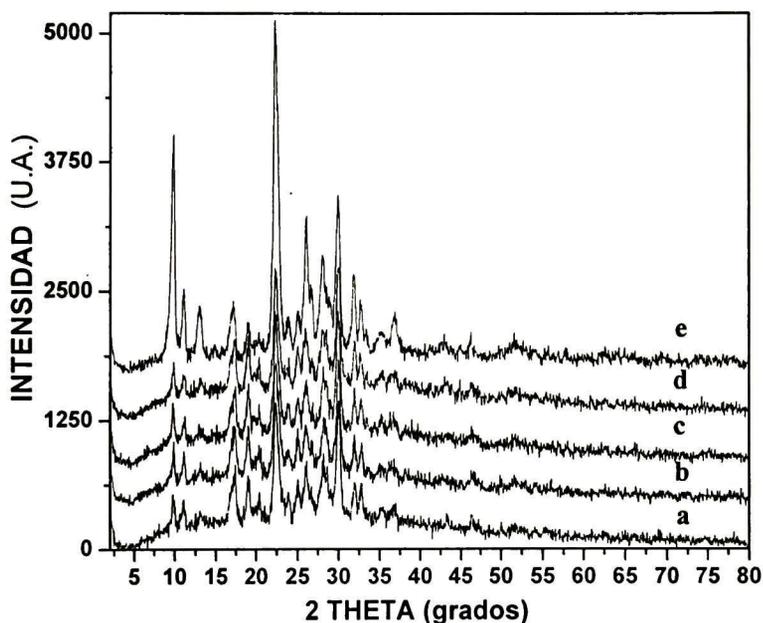
**Tabla 5.3.5.1 distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de Laue, comparadas con las distancias interplanares reportadas en tarjeta JCPDS-200596**

<b>Distancia interplanar Calculada (Å)</b>	<b>Dist. interplanar PbS<sub>2</sub>; JCPDS 200596</b>	<b>Plano del PbS<sub>2</sub> (tetragonal)</b>
4.30	4.30	1 1 0
3.54	3.73	1 1 1
3.01	3.07	2 0 0
2.73	2.83	1 1 2
2.51	2.58	2 1 1
2.31	2.38	2 0 2
2.23	2.17	1 1 3
1.94	1.93	2 0 3
1.77	1.87	0 0 4
1.58	1.60	2 0 4
1.43	1.41	3 3 1
1.36	1.36	4 2 0
1.33	1.34	2 0 5

### 5.3.6 Nanopartículas de PbS en zeolita Clinoptilolita

Las muestras obtenidas en la siguiente serie son polvos, presentan un cambio progresivo en el color en función de la temperatura de síntesis, La primera, sintetizada a 20°C es muy similar a la zeolita pura que usamos como matriz, en cambio la última, sintetizada a 55°C tiene un tono gris claro. La figura 5.3.6.1 muestra el espectrograma de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras de zeolita natural (clinoptilolita) alojando en sus cavidades a iones plomo (espectrograma inciso d) así como nanopartículas de PbS. En el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados y en el

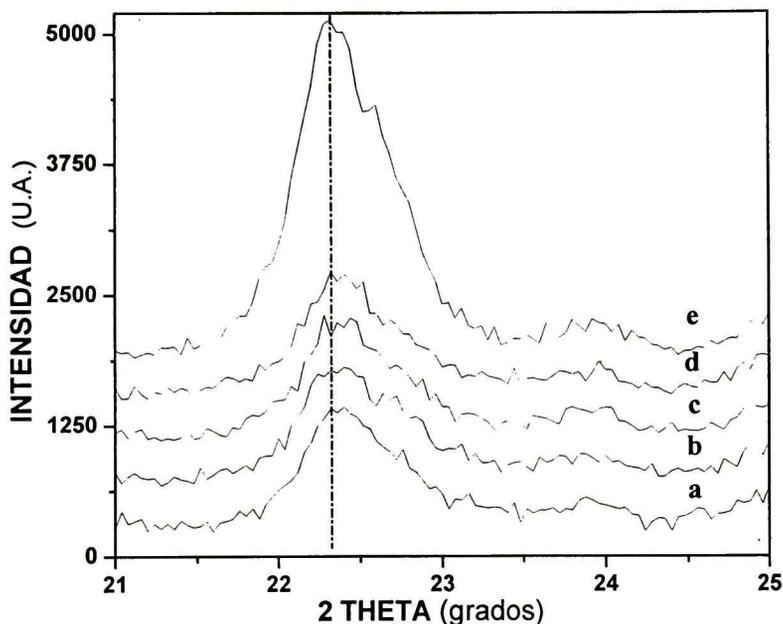
eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical. Se observa que la cristalinidad de la zeolita no se ha destruido como consecuencia del proceso de síntesis y no aparecen picos de difracción correspondientes al PbS, ni a otro material que pudiera haberse formado como consecuencia del proceso. En todos los patrones se observan los picos menos intensos con respecto a la de la zeolita natural y algunos casi desaparecieron en la región de  $2\theta = 10^\circ$  a  $2\theta = 15^\circ$ .



**Fig 5.3.6.1** Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes a zeolita natural (clinoptilolita) alojando nanopartículas de PbS, sintetizadas a: a) 20 °C, b) 35 °C, c) 55 °C. d) zeolita alojando  $Pb^{2+}$  y e) zeolita natural.

Los efectos de la carga de  $Pb^{2+}$  en la estructura de las zeolitas se pueden observar en la figura 5.3.6.2. donde se muestra el pico principal del espectro de difracción de rayos X, correspondiente a los espectrogramas mostrados en la figura 5.3.6.1. En el eje horizontal tenemos la variación en  $2\theta$  en grados en el intervalo de  $2\theta = 21$  a  $2\theta = 25$ , y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado arbitrariamente las gráficas en sentido vertical. En esta gráfica apreciamos una disminución en la intensidad de los picos de difracción y no existe el

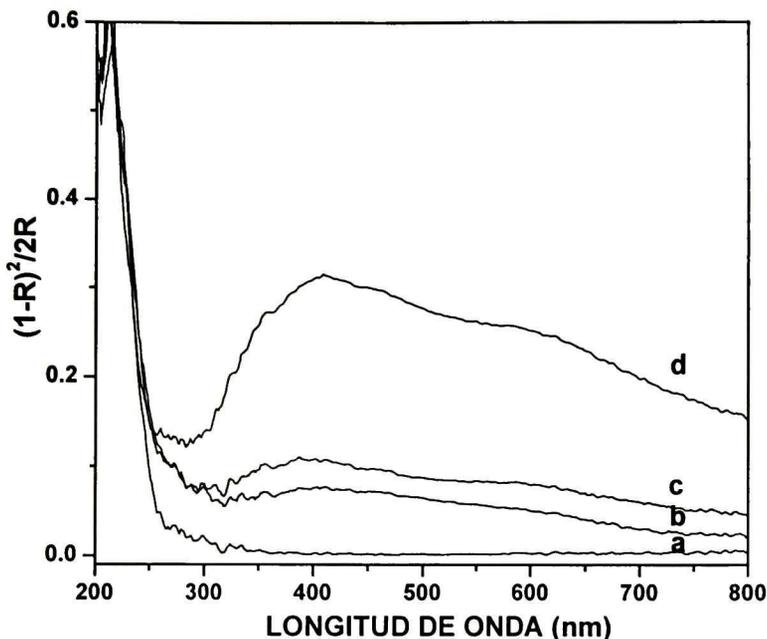
corrimiento hacia menores o mayores ángulos en el pico más intenso ni en otro de menor intensidad, del patrón de difracción de las zeolitas alojando iones plomo, ni en los casos en que se encuentra alojando nanopartículas de PbS. Este comportamiento obedece principalmente al hecho de que la clinoptilolita tiene una relación Si/Al  $\sim 6$ , es decir, en un anillo de 6 átomos existe a lo más uno de aluminio, dado que el catión está unido a un oxígeno de una molécula tetraédrica de  $AlO_2$ , el anillo no se deforma.



**Fig 5.3.6.2** Espectrogramas de difracción de rayos X correspondientes al pico principal de la zeolita alojando en sus cavidades nanopartículas de PbS sintetizadas a: a) 20 °C, b) 35 °C, c) 55 °C. d) Pb<sup>2+</sup> y e) zeolita natural.

La figura 5.3.6.3 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes al ion plomo alojados en las cavidades de zeolita natural (clinoptilolita) (curva del inciso a) así como las correspondientes a nanopartículas de PbS, alojadas en las cavidades de la misma zeolita. En el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 800 nm y en el eje vertical tenemos  $(1-R)^2/2R$ , en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [63-66]. En estas curvas, se observan claramente tres bandas de absorción en valores de longitud de onda de 600, 400 y 277 nm aproximadamente. Estas transiciones

han sido observadas para nanopartículas de PbS en suspensión [12]. En estos espectros observamos un fuerte corrimiento hacia mayores energías, en el borde de absorción del PbS sintetizado en los cristales de la zeolita natural. Estos resultados muestran que el PbS se encuentra en forma de nanopartículas en la matriz de zeolita.



*Fig 5.3.6.3 Absorción óptica de nanopartículas alojadas en zeolita natural; a)  $Pb^{2+}$  y PbS sintetizado a: b) 20 °C, c) 35 °C, d) 55 °C.*

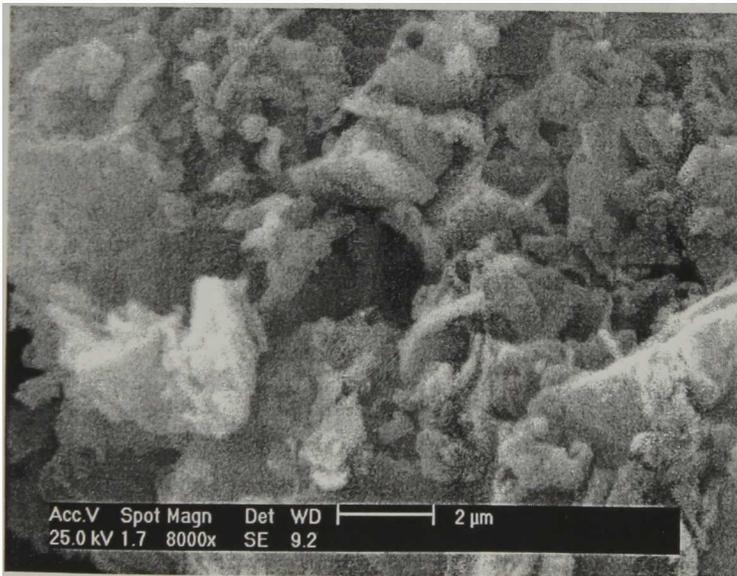
La figura 5.3.6.4 muestra una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido correspondiente a un cristal de zeolita natural (clinoptilolita) pura en ella podemos observar cristales con superficies planas, con tamaño del orden de 20  $\mu m$  aunque no es la geometría mas común, lo mas común son cristales de forma irregular. En la figura 5.3.6.5 corresponde zeolita natural en el que se ha sintetizado PbS a 50°C, al comparar esta imagen con la figura 5.3.6.4, podemos observar que la forma de los cristales de zeolita no cambia al sintetizar el PbS en sus cavidades. La figura 5.3.6.5 muestra una imagen obtenida con el mismo equipo, en la que se muestra un cristal de clinoptilolita en la que se ha sintetizado PbS a 50 °C, en esta imagen no podemos apreciar las nanopartículas de PbS debido a las pequeñas dimensiones de las mismas y a la resolución del equipo.

La figura 5.3.6.6 muestra una imagen de un cristal de zeolita obtenida por microscopía electrónica de transmisión, en la imagen podemos apreciar claramente a las

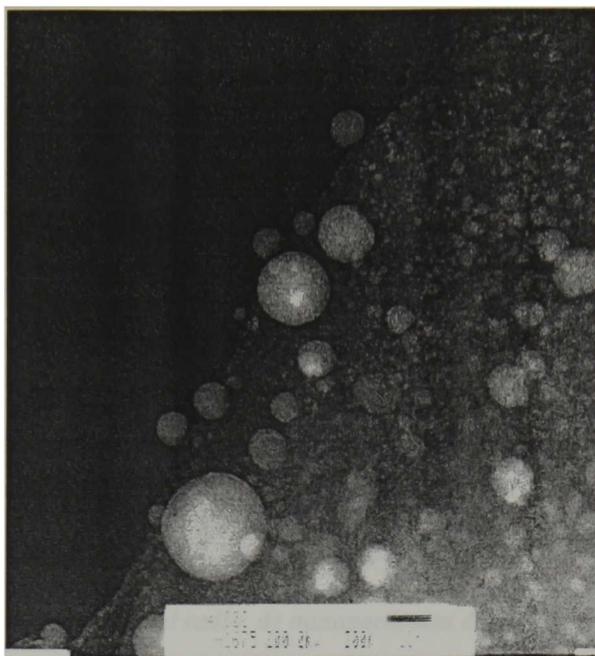
nanopartículas embebidas y emergiendo del cristal de zeolita y muestran una tendencia hacia el tamaño del cristal en volumen, ambas características han sido observadas en nanopartículas de PbS en solución [75], observamos que las nanopartículas tienen una forma esférica bien definida.



**Fig 5.3.6.4 Imagen SEM de zeolita Natural (clinoptilolita) pura**

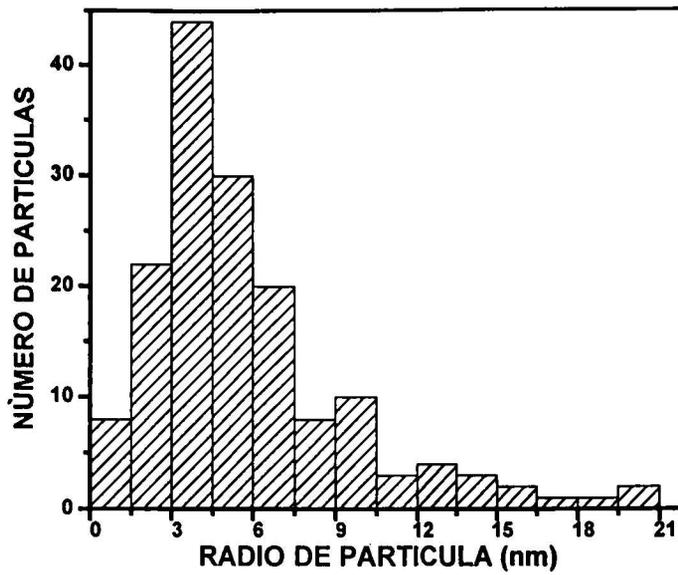


**Fig 5.3.6.5 Imagen SEM de zeolita Natural (clinoptilolita) alojando nanopartículas de PbS sintetizados a 50 °C**

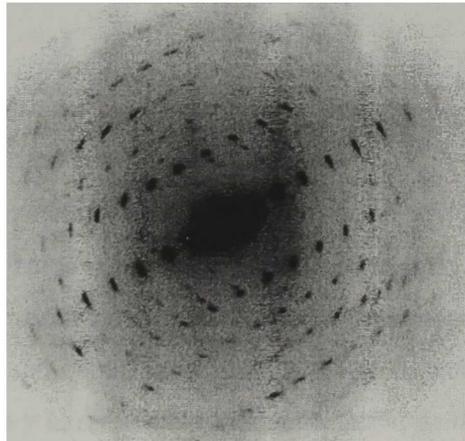


***Fig 5.3.6.6 Imagen TEM de nanopartículas de PbS alojadas en zeolita Natural (clinoptilolita) sintetizados a 50 °C***

Considerando únicamente nanopartículas individuales, cuya imagen es posible medir con precisión, se ha medido el tamaño y calculado el promedio. La distribución de tamaños de estas partículas se muestra en el histograma de la figura 5.3.6.7, de donde se determina que el radio promedio es de  $6.25 \text{ nm} \pm 5.86 \text{ nm}$ . Este tamaño de partícula obtenido de las imágenes del microscopio electrónico de transmisión se comparó con el predicho por algunos modelos teóricos basados en las mediciones ópticas, encontrándose una concordancia aceptable.



*Fig 5.3.6.7 Distribución del radio de nanopartículas de PbS en zeolita natural*



*Fig. 5.3.6.8 patrones de difracción de Laue producido por nanopartículas de PbS en zeolita natural (clinoptilolita)*

Los planos cristalinos y la identificación del material los obtenemos del patrón de Laue [76].

**Tabla 4.3.6.1 distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de Laue, comparadas con las distancias interplanares reportadas en tarjeta JCPDS -200596**

<b>Distancia interplanar Calculada (Å)</b>	<b>Dist. interplanar PbS<sub>2</sub>; JCPDS 200596</b>	<b>Plano del PbS<sub>2</sub> (tetragonal)</b>
3.54	3.73	1 1 1
3.01	3.07	2 0 0
2.73	2.83	1 1 2
2.23	2.17	1 1 3
1.94	1.93	2 0 3
1.77	1.87	0 0 4
1.58	1.60	2 0 4
1.36	1.36	4 2 0
1.16	1.20	1 1 6

#### **5.4.- Zeolitas naturales alojando iones de Ag, Cu y Zn**

Las muestras obtenidas en la siguiente serie son polvos y tiene un color beige característico de la zeolita natural pura,

Del análisis de los resultados obtenidos en la caracterización, hemos visto como se modifica la estructura cristalina de la zeolita en función del tipo de ion metálico alojado en sus cavidades, y pudimos cuantificar la modificación observada. Igualmente, logramos “afinar” el proceso de síntesis, de tal forma que se logró reducir la distribución en el tamaño de las nanopartículas y hacer posible la manifestación de transiciones excitónicas, las cuales se observan cuando las nanopartículas tienen ciertas características, tales como; alta cristalinidad, radio menor al radio del excitón de Bohr para el material en particular, tamaño uniforme de las nanopartículas, etc. De modo que, sin temor a equivocarnos y sin el afán de presumir, podemos decir que se ha logrado exitosamente el objetivo. En el contexto anterior, resulta atractivo el reto de obtener iones metálicos en las cavidades de las zeolitas naturales, en forma estable. Existen reportes en la literatura especializada [31,

32, 47] sobre la actividad inhibitoria en el crecimiento de bacterias que presenta la plata en estado iónico, encapsulada en zeolitas naturales, principalmente clinoptilolita, esta actividad antibacteriana es reforzada por la adición a la zeolita de iones Cu o Zn a la misma muestra de zeolita que contiene los iones Ag. A continuación presentamos una aplicación practica y útil del composito Zeolita-M, ( $M=Ag^{1+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ) el cual tiene propiedades bactericidas

En el caso de zeolitas naturales es absolutamente necesario el proceso de activación debido a la gran diversidad de iones presentes en las mismas. La gráfica de la figura 5.4.1 presenta los resultados de la composición química de tres muestras de clinoptilolita después de ser activada con diferentes compuestos. En el eje horizontal tenemos el tipo de ion presente como catión removible e intercambiable y en el eje vertical la concentración en porcentaje (en peso). En esta gráfica podemos apreciar que en los tres casos se logró disminuir la cantidad de iones presentes en la zeolita, a excepción del  $Na^{1+}$ , en la zeolita activada con  $NaCl$ , el cual aumentó en un 200%, contrario a lo reportado por W. G. Pond [77]. Es de suma importancia el hecho de que el  $Na^{1+}$  en ningún caso disminuye del porcentaje original, ya que este catión en nuestro caso es necesario en la zeolita ya que muestra una afinidad para intercambiarse con el cobre.

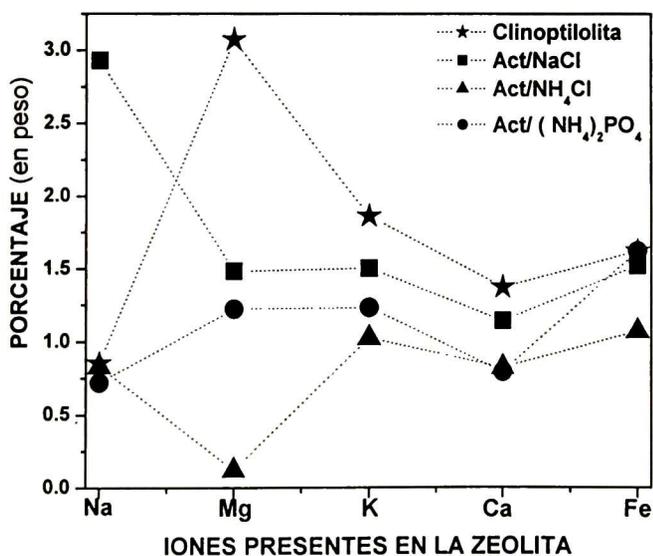


Fig. 5.4.1 Variación en la cantidad de iones presentes en la zeolita natural en función de el proceso de activación.

Después de analizar el comportamiento de los iones en los diferentes casos, se decidió utilizar para esta aplicación clinoptilolita activada con  $NH_4Cl$ , ya que fue el caso en el que se logró una reducción mayor (incluso al reportado) en los iones metálicos que de forma natural contiene la clinoptilolita

A continuación se presenta un estudio del efecto que tiene el proceso de activación de la zeolita natural, en el intercambio de iones que la zeolita posee en forma natural por los iones de nuestro interés. Para el análisis de este comportamiento, hemos diseñado dos series de muestras donde establecimos las mismas condiciones experimentales, tales como molaridad, temperatura y tiempo de reacción así como el volumen de la solución.

La figura 5.4.2 muestra la composición química de una serie en la que se han alojado iones metálicos en las cavidades de zeolita natural (clinoptilolita) activada. En el eje horizontal se presenta el número de muestra y en el eje vertical la concentración del ion en porcentaje en peso. En esta gráfica se presentan los resultados correspondientes a las muestras 1-A, 2-A y 3-A, las que fueron elaboradas con una solución de  $Cu(NO_3)_2$  al 0.01M, 0.05M y 0.1M respectivamente, con agitación magnética a 50°C durante 1 hora, así como las correspondientes a las muestras 1-B, 2-B y 3-B, las cuales fueron elaboradas en dos etapas; la primera etapa es idéntica a las muestras “n-A” y la segunda etapa consiste de colocarlas en una solución de  $AgNO_3$  al 0.01M con agitación magnética en un medio en completa oscuridad y una temperatura de 50°C. En la gráfica solamente se han rellenado las barras correspondientes a Ag, Cu y Na, las otras se han ignorado para mayor claridad en la gráfica. Al observar estos resultados nos percatamos que el porcentaje de plata presente en la zeolita, es muy similar en los tres casos de las muestras “n-B” y en todas las muestras aparece un porcentaje aceptable de los iones cobre (>2.5%).

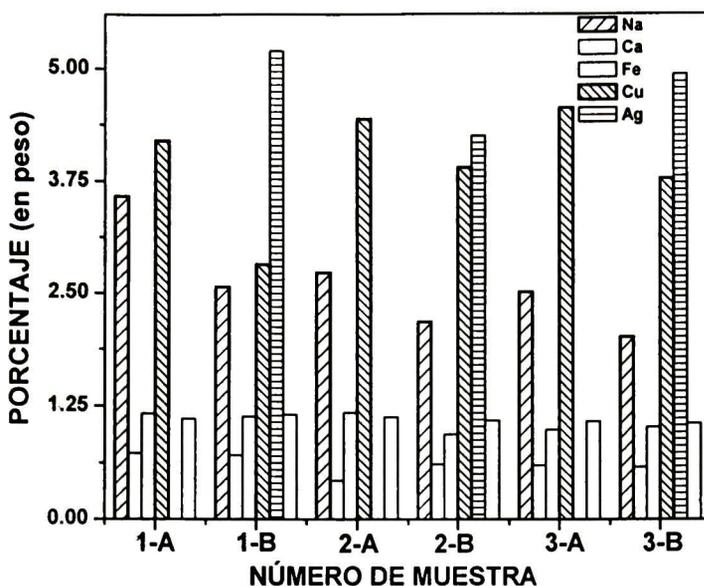


Fig. 5.4.2 *Composición química de clinoptilolita activada alojando iones Ag y Cu*

La figura 5.4.3 muestra la composición química de una serie en la que se han alojado iones metálicos en las cavidades de zeolita natural (clinoptilolita) no activada. En el eje horizontal se presenta el número de muestra y en el eje vertical la concentración del ion en porcentaje en peso. En esta gráfica se presentan los resultados correspondientes a las muestras 1-C, 2-C y 3-C, las que fueron elaboradas con una solución de  $Cu(NO_3)_2$  al 0.01M, 0.05M y 0.1M respectivamente, con agitación magnética a  $50^\circ C$ , así como las correspondientes a las muestras 1-D, 2-D y 3-D, las cuales fueron elaboradas en dos etapas; la primera etapa es idéntica a las muestras “n-C” y la segunda etapa consiste en colocarlas en una solución de  $AgNO_3$  al 0.01M, con agitación magnética en un medio en completa oscuridad y una temperatura de  $50^\circ C$ . En la gráfica solamente se han rellenado las barras correspondientes a Ag, Cu y Na, las otras se han ignorado para simplificar la gráfica. Al observar estos resultados nos percatamos que el porcentaje de plata en estado iónico presente en la zeolita, es muy similar en los tres casos de las muestras “n-B”, incluso, el porcentaje es similar (ligeramente menor) al obtenido en la figura 5.4.2. Los iones cobre aparecen únicamente en las muestras que contienen  $Na^{I+}$ , es decir, la 3-C y 3-D

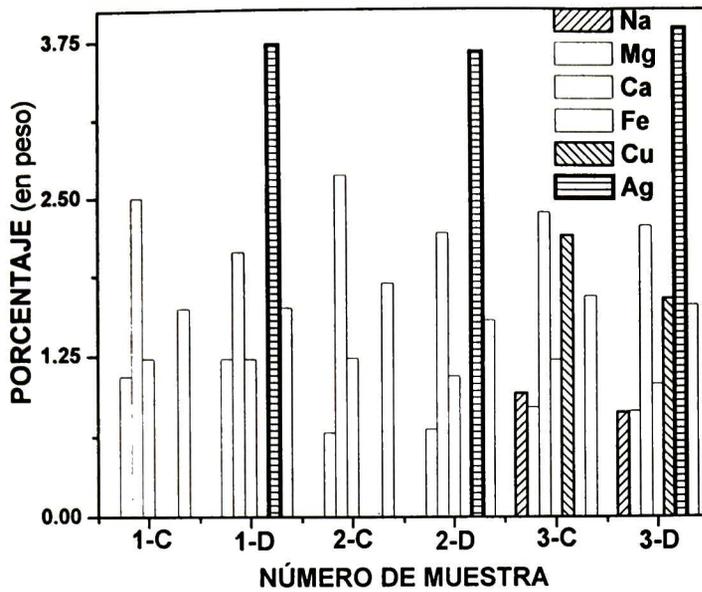
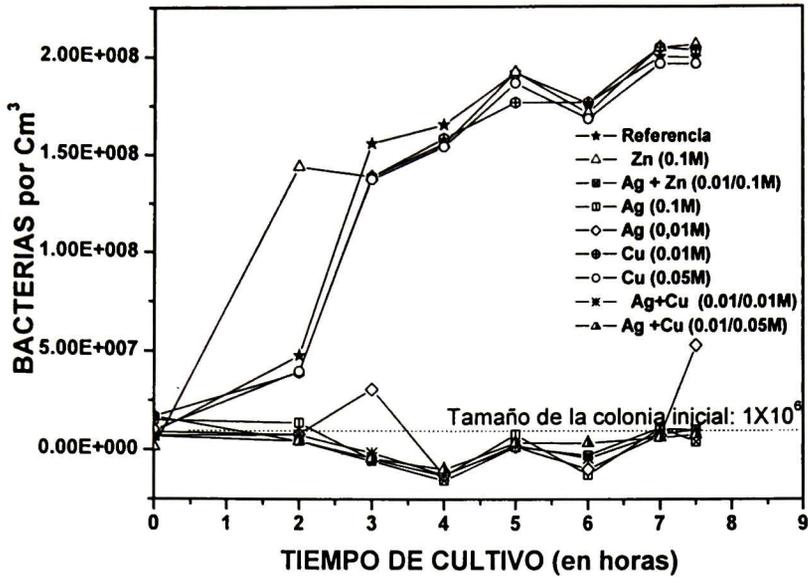


Fig 5.4.3 Composición química de clinoptilolita no activada alojando iones Ag y Cu

Para la caracterización inhibitoria de cada una de las muestras, se preparó 350 ml de caldo nutritivo (Nutrient broth DIFCO 0003-17-8) solución propicia para el crecimiento de la bacteria [78], a la que se le adicionó 0.01% en peso de zeolita modificada, y se colocó en condiciones ideales para el crecimiento de una colonia de un millón de bacteria *E. Coli* (Cepa *E. coli* ATCC 23218), para cada medición se sustraía un ml, con el fin de que el cambio en el volumen original no fuera significativo. La figura 5.4.4 muestra los resultados del estudio realizado en un periodo de 7.5 horas, en esta gráfica aparecen dos grupos de curvas; en un grupo se encuentran las que contienen zeolita con únicamente Cu o Zn junto con la curva que muestra el crecimiento de bacterias en condiciones ideales, sin agente inhibitorio alguno, en el otro grupo tenemos el comportamiento en el crecimiento de la colonia de bacterias. Podemos apreciar claramente como la zeolita modificada no permite el crecimiento de bacterias y en algunos caso disminuyó el tamaño de la colonia que inicialmente se tenia, mostrando así sus propiedades bacteriostáticas en algunos casos y bactericida en otros. De los resultados mostrados en la gráfica podemos atribuir la acción principal antibacteriana a los iones plata, y, aunque los iones Cu y Zn por si solos no presentan una acción antibacteriana, observamos que los iones plata en combinación con ellos, aumentan su efectividad.



*Fig. 5.4.4 Actividad inhibitoria sobre la bacteria "E. coli" de zeolita natural alojando en sus cavidades a diferentes iones metálicos*

## 6.- CONCLUSIONES

→ Se estableció un proceso de síntesis en el que por una parte hace posible controlar la cantidad de ion metálico presente en la cavidad de la zeolita, valiéndonos de la molaridad, tiempo de reacción y lavado de muestras entre etapas de la síntesis y por otra parte permite mezclar las soluciones a la misma temperatura, de tal forma que ahora podemos diseñar una reacción con temperatura exacta de sus componentes y tiempo preciso. Como consecuencia, podemos controlar el tamaño de partícula en forma efectiva, logrando un tamaño nanométrico con distribución mínima y alta calidad cristalina.

→ Se obtuvieron nanopartículas de PbS en zeolitas A4 y F9NaX FYNH<sub>4</sub> y zeolita natural (clinoptilolita) así como nanopartículas metálicas en zeolita A4

De las nanopartículas de PbS, concluimos que tienen:

- a).- forma esférica
- b).- alta calidad en su estructura cristalina
- c).- radio menor a 4 nm.
- d).- pequeña distribución del tamaño

Se obtuvo el corrimiento hacia mayores energías, en el borde de absorción óptica del PbS en el régimen de confinamiento cuántico fuerte, en zeolitas A4 y F9NaX FYNH<sub>4</sub> y clinoptilolita.

→ Se observó y cuantificó la deformación de la red cristalina de la zeolita, como consecuencia de la incursión del ion metálico en sus porosidades.

→ Se logró reducir el porcentaje de iones que posee la zeolita natural, principalmente el hierro y potasio, usando diferentes sales y diferentes tratamientos que permiten optimizar tiempo y costo.

→ Se logró obtener zeolita natural alojando en sus cavidades iones de Ag, Cu y Zn en un porcentaje mayor al reportado, evitando la formación de compuestos ajenos a nuestros propósitos, aplicando este material como bactericida. Este resultado fue atractivo para la industria, a tal grado que actualmente existe un proyecto por parte de dos empresas, para su elaboración a gran escala e incorporación a su línea de producción.

## 6.1.- TRABAJO FUTURO

→ Establecer la correlación que existe entre las características de la zeolita como anfitrión y la estructura cristalina de la nanopartícula como huésped.

→ La tarea de reducir más el porcentaje (en peso) de iones presentes en la zeolita natural, e incrementar la cantidad de plata en sus cavidades, tiene amplias posibilidades de éxito, hecho que mejoraría la acción bactericida de este material.

→ Los materiales estudiados y cuyos resultados se han reportado en la presente tesis, fueron elaborados en cantidades de un gramo, con el único propósito de lograr el objetivo buscado. En el caso de los iones de plata cobre y zinc en la zeolita natural existe interés por parte de dos empresas en optimizar, costo y tiempo en este proceso.

→ Una variable digna de tomar en consideración es el tamaño de grano, ya que al facilitar el acceso a todas las cavidades podemos tener mayor distribución del material que estamos sintetizando en la zeolita, en un menor tiempo, lo que redundaría en evitar la aglomeración del material en el caso de los semiconductores y reducir el tiempo y costos de síntesis en el caso de los iones metálicos.

→ Integrar la zeolita modificada a una solución de fácil aplicación como pintura bactericida con probable aplicación en mobiliario e inmuebles de hospitales, y departamentos de tiendas de autoservicio en donde se venden consumibles perecederos.

→ trabajar con zeolitas natural para sintetizar semiconductores como; CdSe, CdTe, etc.

→ trabajar con zeolitas natural para sintetizar semiconductores ternarios, como; CdInSe, CdZnTe, etc.

## BIBLIOGRAFIA

- [1].- *P. Crespo, R. Litran, T.C. Rojas, M. Multigner, J.M. de la Fuente, J. C. Sánchez-Lopez, M. A. García, A. Hernando, S. Penades and A. Fernández.* Permanent Magnetism, Magnetic Anisotropy, and Hysteresis of Tilo-Capped Gold Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* 93, 8 (2004)
- [2].- *Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi and H. Hori.* Direct Observation of Ferromagnetic Spin Polarization in Gold Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* 93, 11 (2004)
- [3].- *A. Trave, F. Buda and A. Selloni.* CdS Microclusters in Sodalite Frameworks of Different Composition: A Density Functional Study. *J. Phys. Chem. B.* (1998)102 pp.1522 - 1527
- [4].- *Zhigang Chen and Allen Taflove.* Photonic nanojet enhancement of backscattering of light by nanoparticles: a potential novel visible-light ultramicroscopy technique. *Optics Express*, Vol.12, No.7 (2004)
- [5].- *N.Herron and D.R.Corbin. Kluwer .* Inclusion Chemistry with Zeolite: Nanoscale Material by Design. , Academic Publishers (1995)
- [6].- *Tsuyoshi Okuno, Andrey A. Lipovskii, Tomoyasu Ogawa, Isamu Amagai, Yasuaki Masumoto* Strong confinement of PbSe and PbS quantum dots. *Journal of Luminescence* 87-89(2000) 491-493
- [7].-*Y. Wang, A. Suna, W. Mahler and R.Kasowski* PbS in polymers. From molecules to bulk solid *J.Chem.Phys.*87 (12) 1987, pp.7315
- [8].- *Janet L. Machol and Frank W. Wise,* Vibronic quantum beats in PbS microcrystallites. *Physical Review B.* 48, 4, (1993)2819-2822
- [9].- *Lin Song Li, Lianhua Qu, Lijun Wang, Ran Lu, Xiaogang Peng, Yingying Zhao and Tie Li.* Preparation and Characterization of Quantum-Sized PbS Grown in Amphiphilic Oligomer Langmuir-Blodgett Monolayers. *Langmuir* 1997,13,6183-87
- [10].- *Lin Guo, Zhonghua Wu, Xicheng Ai, Qianshua Li, Hesum Zhu and Shihe Yang* The influence of surface modification on the femtosecond optical Kerr effect of PbS nanoparticles. *Optical Materials* 14 (2000) 247-250

- [11].- *L. Guo, K. Ibrahim, F. Q. Liu, X.C. Ai, Q.S. Li, H.S.Zhu, Y.H.Zou* . Transient optical properties of novel PbS nanoparticles coated with 2,6-O-diallyl- $\beta$ -CD. Journal of Luminescence 82 (1999) 111-114
- [12].- *Todd D. Krauss and Frank W. Wise*, Raman-scattering study of exciton-phonon coupling in PbS nanocrystals. Physical Review B. 55, 15, (1997)9860-9865
- [13].- *R. Ochoa-Landín, M. Flores-Acosta, R. Ramírez-Bon, H. Arizpe-Chávez, M. Sotelo -Lerma, F.F. Castillon-Barraza* Characterization of CdS clusters in zeolite A grown in alkaline solution Journal of Physics and Chemistry of Solids 64(2003) pp.2245-2251.
- [14].- *M. Sotelo-Lerma, M.A. Quevedo-Lopez, R.A. Orozco-Terán, R. Ramírez-Bon, And F.J. Espinoza-Beltrán*. Characterization of CdS-NaX composite material synthesized in alkaline solution. J. Physn. Chem. Vol.59, No.2 (1998) pp.145-149
- [15].- *B. Delmon, P. A. Jacob, G. Poncelet*, Preparation of Catalyst, Elsevier Science, Ámsterdam, 1976
- [16].- *G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacob*, Preparation of Catalyst III, Elsevier Science, Ámsterdam, 1983
- [17].- *D. W. Brek*, Zeolita Molecular Sieves, Wiley, New Cork, 1974
- [18].- *L. Smart, E.Moore* Química del Estado Sólido, una Introducción Ed. Addison-Wesley Iberoamericana S. A. México D. F. (1995)
- [19].- *Enciclopedia Hispánica*, versión 1996
- [20].- *James E. Huheey, Ellen A. Keiter & Richard L. Keiter*. Química Inorgánica, Ed. OUP-HARLA, 4<sup>ed</sup>,
- [21].- *Pedro Bosch e Isaac Schifter*, LA ZEOLITA; una piedra que hierve. Fondo de Cultura Económica (1988)
- [22].- *H.G. Karge, J. Weitkamp*, Eds. Molecular Sieves, Science and Technology Vol 1, Síntesis New Cork 1998
- [23].- *W. M. Mejer* Atlas of zeolita Structure Types, 4<sup>th</sup> revised edition, Elsevier 1996
- [24].- *J. R. González-Sandoval y M. Morales-Montaño*, Bol. Depto.Geol. Vol.10, No.2 pp.51-62 UNISON,
- [25].- *Mark E. Davis*, Zeolitas and Molecular Sieves: Not Just Ordinary Catalisis, Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 1675-1683

- [26].- **H. Ghobarkar, O. SCAF and U.Guth.** Zeolitas-from Kitchen to Space. Prog. Solid. St. Chem. Vol.27 (1999) pp.29-73
- [27].- **Breck D. W.** Zeolita Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. Wiley and Sons. London, 1974
- [28].- **P. L. Layman,** Detergents Shift Focus of Zeolite Market.Chem.Eng.News 1982,10
- [29].- **Ching, C. B. and D. M. Ruthven.** Sorption and Difusión of some Amino Acid in KX Zeolite Crystals. Chem. Eng. J. 1989, 40, B1-B5
- [30].- **Felipe Barffuson Domínguez,** Tesis de Maestría UNISON 2004
- [31].- **K. R. Bright, C. P. Yerba and P. A. Rusin,** Rapad reduction of Staphylococcus aureus populations on stainless steel surfaces by zeolita ceramic coatings containing silver and zinc ions. Journal of Hospital Infection (2002) 52: 307-309
- [32].- **K. Kawahara, K. Tsuruda, M. Morishita, M. Uchida,** Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions, Dental Materials 16(2000)452
- [33].- **D.W.Breck,** Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York (1974)
- [34].- **Mérida Sotelo Lerma,** tesis doctoral CICESE (1998)
- [35].- **N. Herron, Y. Wang, M.M. Eddy, G.D. Stucky, D.E.Cox, K.Moller, T.Bein.** Structure and optical properties of CdS superclusters in zeolita hosts. J.Am.Chem.Soc.111: 530-540
- [36].- **Y. Wang and N.Herron.** Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters. Phys. Rev. B 42 (11) 1990: 7253-7255
- [37].- **Ramón Ochoa Landín,** Tesis de Maestría, CINVESTAV-IPN, Unidad Querétaro (2003)
- [38].- **Al.L.Efros and A.L.Efros.** Sov.Phys.Semicond. 16 (7) 1982 pp.772-775
- [39].- **P. E. Lippens and M. Lannoo.** Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites. Physical Review B, vol.39, No.15 (1989)
- [40].- **J.L.Marín, R.Riera and S.A.Santacruz** Confinement of exciton in spherical quantum dots J. Phys. Condens. Matter 10(1998)
- [41].- **Y. Kayanuma,** Wannier Exciton in microcrystals, Solid State Communications, Vol.59, No.6 (1986) 405-408
- [42].- **J. C. Slater and G. F. Koster.** Simplified LCAO Method for the Periodic

Potencial Problem. Physical Review, Vol 94, No.6 (1954)

- [43].- *Wei Chen, Zhanguo Wang, Zhaojun Lin, Jiajun Qian, and Lanying Lin.* New observation on the formation of PbS clusters in zeolita-Y. Appl. Phys. Lett. 68(14) 1996
- [44].- *Jacques I. Pankove* Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications, Inc. New York 1971
- [45].- *M. Flores-Acosta, M. Sotelo-Lerma, H. Arizpe-Chávez, F.F. Castillon-Barraza, R. Ramírez-Bon.* Excitonic absorption of spherical PbS nanoparticles in zeolita A. Solid State Communications 128 (2003) 407-411
- [46].- *Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr, Bruce E. Bursten.* Química; La Ciencia central. 7ª edición, Ed. Addison Wesley longman 1998
- [47].- *M. Rivera-Garza, M. T. Olgin, I. García-Sosa, D. Alcantara, G. Rodríguez-Fuente* Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material Microporous and Mesoporous Materials 39 (2000) 431-444
- [48].- *K. R. Bright, C.P. Gerba and P.A. Rusin* Rapid reduction of Staphylococcus aureus populations on stainless steel surfaces by zeolite ceramic coatings containing silver and zinc ions Journal of Hospital Infection (2002)52:307-309
- [49].- <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- [50].- *K. V. Shalimova,* Física de los Semiconductores, Ed. MIR (1975)
- [51].- *Jasprit Singh.* Dispositivos Smiconductores, 1º ed. McGraw-Hill
- [52].- *Charles Kittel,* Introduction to Solid State Physics. John Willey&Sons Inc. 1986
- [53].- *F. J. Becerra, J.A. Reyes, M. del Castillo-Mussot,* Exciton formed by electrón and hole separated in concentric quantum rings. Physica E. 13 (2002) pp.43-53
- [54].- *L. E. Brus.* Electrón-electron and electrón-hole interaction in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic status. J. Chem. Phys. 80 (9) 1984
- [55].- *Eugene Butkov.* Mathematical Physics, Addison-Wesley publishing Company, 1968
- [56].- *Ira N. Levine.* Química Quántica 5ºed. Prentice Hall
- [57].- *A. K. Dutta, T. Ho, L. Zhang, P. Stroeve,* Chem. Mater. 12 (2000)1042
- [58].- *Y. Wang, N. Herron,* J. Phys. Chem. 95 (1991)525
- [59].- *A. Olkhovets, R.C.Hsu, A.Lipovskii and F.W.Wise.* Size-Dependent Temperatura

- Variation of the Energy Gap in Lead-Salt Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* 81,16 (1998)
- [60].- <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [61].- **Orozco Terán R.A. y Quevedo López M.A.** Síntesis y Caracterización de CdS en Zeolitas. Tesis profesional UNISON 1996
- [62].- **Judit E. Sponer, Zdenek Zobalík, Jerzy Leszcynski and Blanka Wichterlova** Effect of Metal Coordination on the Charge Distribution over the Cation Binding Sites of Zeolites. A Combined Experimental and Theoretical Study *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 8285-8290
- [63].- **B. E. Barren**, X-Ray Diffraction Dover Publications Inc. (1990)
- [64].- **Nuri N. Mohsenin** Electromagnetic Radiation Properties of Foods and Agricultural Products Gordon and Breach Science Publishers, Inc. New York 1990
- [65].- **PERKIN-ELMER** (1987) Diffuse Reflectance, Accessory Instructions
- [66].- Reflectance Phenomenology and Modeling Tutorial  
<http://www.erim.org/on-line-doca/GUIDE/guide.frm.html>
- [67].- **E. Bright Wilson, Jr. J.C. Decius and Paul C. Cross** Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. Ed. Dover Publications Inc. New York, 1980
- [68].- **Jiliang He, Yong Ba, Christopher I. Ratcliffe, John A. Ripmeester, Denno D. Klug, John S. Tse and Keith F. Preston.** Encapsulation of Silicon Nanoclusters in Zeolite Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1998. 120, 10697-10705
- [69].- **Yipeng Sun, Encai Hao, Xi Zhang, Bai Yong, Jiacong Shen, Lifeng Chi and Harald Fuchs.** Buildup of Composite Films Containing TiO<sub>2</sub>/PbS Nanoparticles and Polyelectrolytes Based on Electrostatic Interaction. *Langmuir* 13(1997) 5168-5174
- [70].- **W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, J. Qian, L. Lin,** *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1990
- [71].- **Y. Wang, N. Herron,** *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 257
- [72].- **Y. Wang and N. Herron.** Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size effects, and Photophysical properties. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 525-532
- [73].- **W. Chen, Z. Lin, Z. Wang, L. Lin,** *Solid State Commun.* 100 (1996) 101 (1998) 10754
- [74].- **J.R. Agger, N. Pervaiz, A.K. Cheetham, M.W. Anderson,** *J. Am. Chem. Soc.* 120

- [75].- *Suhua Wang, Shihe Yang*, Preparation and Characterization of Oriented PbS Crystalline Nanorods in Polymer Films Langmuir 16(2000)389-397
- [76].- *J. W. Edington* Practical Electron Microscopy in Materials Science, Ed. Van Nostrand Reinhold Company (1976)
- [77].- *W. G. Pond and F. A. Mumpton*, In Zeolite Agriculture Use of Natural Zeolites; Zeolites in Agriculture and Aquaculture. Ed. Westview, Press, Boulder, CO.
- [78].- *T. Matsuura, Y. Abe, Y. Sato, K. Okamoto, M. Ueshige, Y. Akagawa*, Prolonged antimicrobial effect of tissue conditioners containing silver-zeolite, Journal of Dentistry, vol 25, No.5 pp373-377 (1997)



ELSEVIER

# Excitonic absorption of spherical PbS nanoparticles in zeolite A

M. Flores-Acosta<sup>a,b</sup>, M. Sotelo-Lerma<sup>c</sup>, H. Arizpe-Chávez<sup>b</sup>,  
F.F. Castellón-Barraza<sup>d</sup>, R. Ramírez-Bon<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-798, 76001 Querétaro, Qro., Mexico

<sup>b</sup>Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-88, Hermosillo, Son. 83190, Mexico

<sup>c</sup>Centro de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 130, 83190 Hermosillo, Son., Mexico

<sup>d</sup>Centro de Ciencias de la Materia Condensada, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 2681,  
22800 Ensenada, B.C., Mexico

Received 18 March 2003; accepted 4 September 2003 by D.J. Lockwood

## Abstract

We report the optical and structural properties of PbS nanoparticles in zeolite A. The samples were obtained by sulfidation of the Pb<sup>2+</sup> ion-exchanged zeolite in a thiourea solution at 50 °C. The optical properties of the samples were studied by diffuse reflectance spectroscopy. Their crystalline structure and morphology were studied by electron diffraction and by transmission and scanning electron microscopy. The results show that the nanoparticles are not inside the zeolite cages but outside, embedded in the zeolite matrix. Exciton absorption peaks at much higher energy than the fundamental absorption edge of bulk PbS indicate quantum confinement effects in the spherical shape nanoparticles as a consequence of their small size.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

PACS: 81.07.Bc; 78.67.Bf; 68.65.Hb; 61.46. + w

Keywords: A. Zeolites; A. Semiconductors; B. Nanostructures; B. Chemical synthesis

## 1. Introduction

PbS nanoparticles in several types of matrix such as glasses, polymers, Langmuir–Blodgett films and zeolites have been extensively studied in the last few years [1–6], motivated by their interesting physical and chemical properties quite different from those of bulk PbS. Because the exciton Bohr diameter in this material is relatively large, 18 nm [3,7–8], it is not very difficult to obtain small PbS particles showing quantum confinement effects. Thus, since PbS is a narrow band gap semiconductor, its energy band gap can be tuned over a wide energy range by reducing the particle size [6]. The strong confinement regime in which the particle size is much less than the exciton Bohr radius, has been attained in systems with PbS nanoparticles with

size between 1 and 4 nm [1–6,9–11]. The properties of PbS nanoparticles undergo great modifications in the strong confinement regime, for example, discrete energy levels, manifested as discrete excitonic absorption bands at energy much higher than the energy band gap of bulk PbS, have been observed in the absorption spectra of colloidal PbS particles stabilised with polyvinyl alcohol (PVA) with size 4.3 nm [7]. The maximum of the absorption bands lie at about 600, 400 and 300 nm in the absorption spectra. By solving the Schrodinger equation with an infinite potential well and parabolic energy bands, it was determined that the absorption peaks were related to  $1s_c-1s_h$ ,  $1s_c-1p_h$  and  $1p_c-1p_h$  transitions, respectively. Exciton absorption peaks have been also observed in the absorption spectra of PbS nanoparticles grown in polymer [9] and in Langmuir–Blodgett monolayers [1].

The three-dimensional ordered array of nanometric zeolite cages has been used as host for PbS nanoparticles. In these cases, the size and shape of the nanoparticles is

\* Corresponding author. Tel.: +52-442-441-49-06; fax: +52-442-441-49-39.

E-mail address: [rrbon@ciateq.net.mx](mailto:rrbon@ciateq.net.mx) (R. Ramírez-Bon).

largely controlled by the geometry of the zeolite cages. PbS nanoparticles with size smaller than 1.3 nm, the size of the zeolite supercage, have been synthesised in zeolite Y and mordenite [10,11]. In spite of these PbS nanoparticles having size in the strong confinement regime, their absorption spectra do not display the excitonic absorption bands, instead of, it is observed a single absorption band (shoulder) at about 300 nm. The lack of excitonic structure in the absorption spectra of PbS nanoparticles has been attributed to any of the following two reasons: the broad particle size distribution and/or the weak exciton binding energy. Since, as described above, exciton absorption has been observed in the absorption spectra of PbS nanoparticles in other types of matrix [1,7,9], it could be discarded the weak exciton binding energy as the reason for the absence of excitonic structure in the absorption spectra.

In this work, we report the optical and structural properties of PbS nanoparticles synthesised in zeolite A by means of chemical reactions in alkaline aqueous solution. The nanoparticles with spherical shape and cubic crystalline structure are dispersed in the zeolite matrix like colloidal particles in solution. The absorption spectra of the samples exhibit exciton absorption peaks in the spectra which are strongly shifted to higher energy as compared with bulk PbS evidencing quantum confinement in the PbS nanoparticles.

## 2. Experimental details

The pure zeolite used in the preparation of our samples was a synthetic zeolite A from Waco Chemicals Inc. with formula  $\text{Na}_{12}[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}]27\text{H}_2\text{O}$ . The synthesis of PbS nanoparticles in the zeolite was done as follows: the zeolite A- $\text{Na}^+$  was first treated with a solution of 0.1 M of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  for 5 h at reflux temperature (about 100 °C). After this time, the mixture was separated by filtration, then the product was successively washed: once with deionised water, six times with a solution of 0.06 M of HCl, six times with a solution of 0.06 M of NaOH and seven times with deionised water. After the washing process the treated zeolite was dried at room temperature. The purpose of this step is the interchange of  $\text{Na}^+$  ions in the zeolite cavities by  $\text{NH}_4^+$  ions, which decomposes as  $\text{NH}_3(\text{gas}) + \text{H}^+$ . Thus, after this step we obtained zeolite A- $\text{Na}^+\text{H}^+$ . The  $\text{Pb}^{2+}$  ion exchanging process in the zeolite was done as follows: 1 g of zeolite A- $\text{Na}^+\text{H}^+$  was added to a solution of 20 ml of 0.1 M lead acetate. This mixture was magnetically stirred at a temperature of 50 °C for 2 h. The  $\text{Pb}^{2+}$ -exchanged zeolite was filtered and extensively washed with deionised water until no  $\text{Pb}^{2+}$  ions were found in the filtered liquid by dropping  $\text{Na}_2\text{S}$ . To make the reaction with the  $\text{S}^{2-}$  ion, 1 g of  $\text{Pb}^{2+}$ -exchanged zeolite was added to a solution of 40 ml of 0.1 M thiourea at 50 °C and magnetically stirred for 2 h. Finally, the samples were washed with deionised water and collected by filtration. The obtained samples were fine

powders with lackluster white colour. The samples were stable at ambient conditions that is their colour did not change when exposed to the contact of atmospheric moisture. The crystalline structure of the samples was studied by X-ray diffraction (XRD) measurement using a Rigaku D/max-2100 diffractometer. Images showing the morphology of the zeolite crystallites were recorded in a XL 30 ESEM Phillips scanning electron microscope (SEM). The optical absorption of the samples were obtained by first measuring their diffuse reflectance spectra in a Perkin Elmer lambda 19 spectrophotometer and then converting to absorbance units by using the Kubelka–Munk theory. The size of the PbS nanoparticles was determined from transmission electron microscopy (TEM) measurements performed in a Jeol 2010 transmission electron microscope.

## 3. Results and discussion

The XRD patterns of PbS synthesised in zeolite A (PbS/A) showed that the crystallinity of zeolite A is not affected by the PbS synthesis process. The pattern did not display any PbS diffraction peak. The effects of the PbS loading on the morphology of the crystallites of zeolite A are shown in Fig. 1, which displays the SEM images of (a) unloaded zeolite A and of (b) PbS/A. It can be seen that the crystallites of the unloaded zeolite, with size between 1 and 3  $\mu\text{m}$ , have a very well-defined cubic shape, being the square faces parallel to the (100) crystalline planes. The

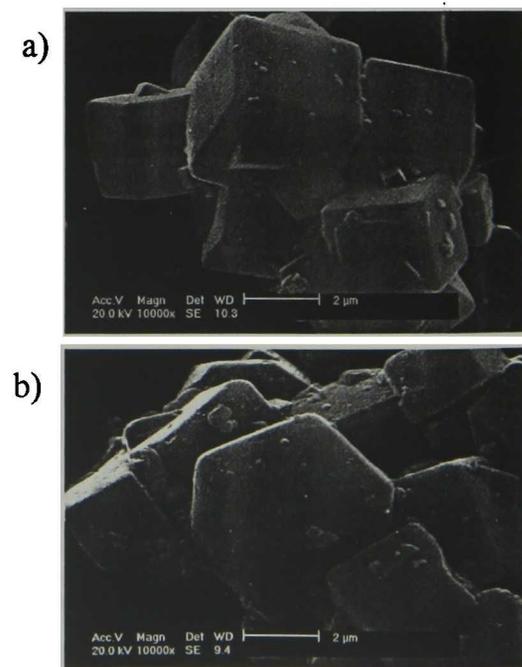


Fig. 1. SEM images of (a) unloaded zeolite, (b) PbS/A sample.

bevelled edges of the cubes correspond to the faces parallel to the (110) crystalline planes [12]. Some evidences of intergrowth and some small particles attached to the faces of the zeolite crystallites are also observed. The image of the PbS/A sample shows that the cubic-shape of the zeolite crystallites is not affected by the PbS loading, however, the edge of the cubes have been smoothed and their faces are not as smooth as in the case of unloaded zeolite. There are also small particles on the faces of the cubes, some of them (the spherical-shape ones) could be PbS aggregates emerging from the zeolite as suggested from TEM measurements.

Fig. 2 shows the TEM images at different magnifications of crystallites of the PbS/A sample. Fig. 2(a) shows the edge of a zeolite crystallite with embedded PbS nanoparticles. The nanoparticles have a well-defined spherical shape and they tend to accumulate to form larger PbS aggregates. Both features of PbS nanoparticles in zeolite A, the spherical

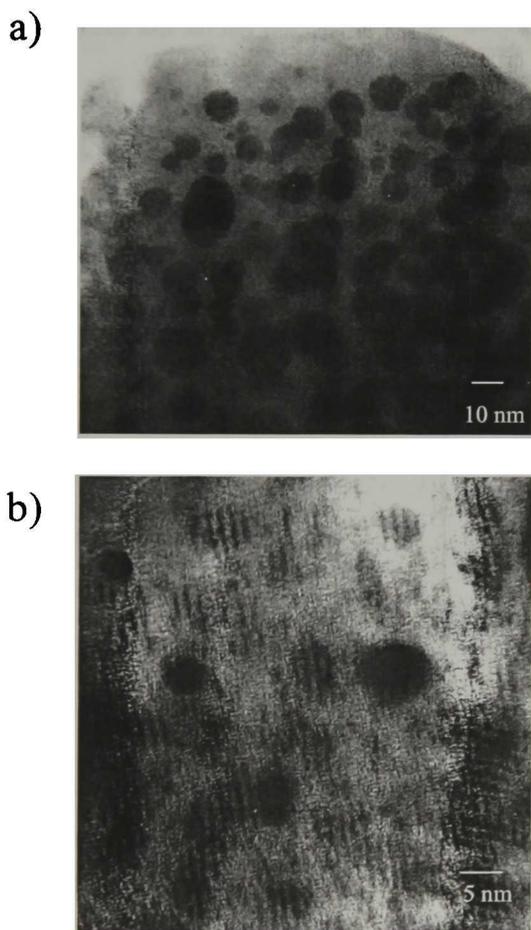


Fig. 2. TEM images of PbS/A sample at two different magnifications.

shape and the tendency to aggregate have also been observed in TEM micrographs of PbS nanoparticles in solution [4]. Considering only individual nanoparticles it was estimated their average size of about 4.5 nm, quite smaller than the exciton Bohr radius in PbS. In the image of Fig. 2(b) can be seen single PbS nanoparticles showing fringes corresponding to their crystalline lattice planes. The crystalline structure of the nanoparticles was determined from electron diffraction patterns like the one shown in Fig. 3. From this pattern were obtained the interplanar distances of the nanoparticles lattice and they are given in Table 1. For comparison, in this table are also given the interplanar distances for the cubic PbS crystalline structure (Galena). It can be seen that the values of the interplanar distances of the nanoparticles crystalline lattice match quite well with those of the galena structure. Thus, we can conclude that PbS nanoparticles embedded in the zeolite are crystalline with cubic structure.

Fig. 4 shows the absorption spectrum of the PbS/A sample. This spectrum displays two absorption peaks with maximum at about 280 and 390 nm and with absorption edge at about 340 and 420 nm, respectively. The inset shows the numerical first derivative of this absorption spectra, where both absorption peaks are also very well defined at about 300 and 400 nm. The position of these absorption peaks is strongly shifted to higher energies than the fundamental absorption edge of bulk PbS, indicating the great influence of quantum confinement as expected from the small size of the PbS nanoparticles. It is observed that the position of both absorption peaks in this spectrum is slightly shifted to lower wavelength than the excitonic absorption peaks at about 300 and 400 nm in the absorption spectra reported in Ref. [7] for colloidal PbS nanoparticles. The origin of these exciton peaks were assigned to  $1s_e-1p_h$  and  $1p_e-1p_h$  transitions in PbS nanoparticles with size

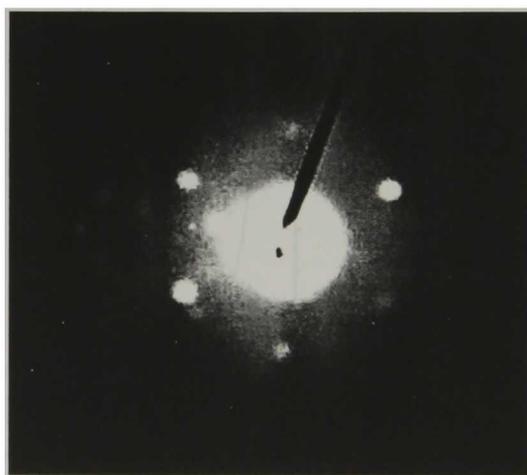


Fig. 3. Electron diffraction pattern of PbS nanoparticles in zeolite A.

Table 1  
Interplanar distances of PbS/A, PbS bulk (Galena) and their corresponding crystalline lattice planes

Interplanar distance PbS/A (Å)	Interplanar distance PbS (Å)	Crystalline plane
3.50	3.42	(111)
2.73	2.97	(200)
2.15	2.10	(220)
1.62	1.71	(222)
1.00	1.05	(440)

4.3 nm, respectively. On the other hand, comparing with the absorption spectra of PbS clusters in zeolite Y (PbS/Y) reported in Ref. [11], it can be seen that the most intense absorption peak at about 280 nm in the spectrum of PbS/A is slightly shifted to lower wavelength than the single absorption peak observed in the absorption spectrum of PbS/Y, whose position lies between 292 and 308 nm depending on the PbS loading (1–15 wt%). By using the Kayanuma model [13] the estimated size of these PbS nanoparticles was between 0.56 and 1.02 nm, which is smaller than 1.3 nm, the size of the supercage in zeolite Y.

Our results show that the characteristics of PbS nanoparticles in zeolite A are somewhat different from those reported for PbS clusters in zeolite Y [10,11], where it is assumed that the clusters are inside the sodalite cages because the estimated cluster size is smaller than 1.3 nm. In our case, the PbS nanoparticles are stabilised by the zeolite matrix at an average

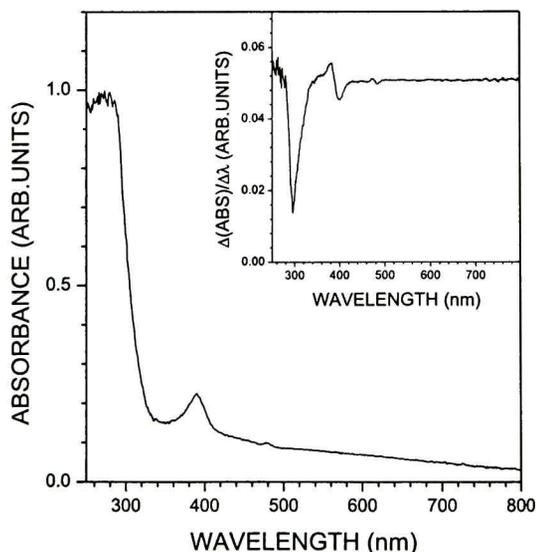


Fig. 4. Absorption spectra of PbS/A sample measured at room temperature by diffuse reflectance spectroscopy. The inset shows the numerical derivative of the absorption spectra.

particle size of about 4.5 nm, which is larger than 1.1 nm, the zeolite supercage size for zeolite A. Thus, the system PbS/A is more similar to colloidal PbS nanoparticles in solution. In both systems, the PbS nanoparticles have spherical shape with similar size and their absorption spectra display excitonic absorption. Although PbS nanoparticles are not encapsulated in the zeolite A cages, they exhibit interesting properties being their regular spherical shape and crystallinity the most important. Because of the aggregation of the nanoparticles, it is difficult to evaluate the size distribution from our TEM measurements and thus ascribe to a narrow distribution the appearance of the excitonic absorption in the absorption spectrum of these nanoparticles. However, it has been pointed out that excitonic absorption is also related to crystallinity quality [14,15], and therefore we believe that the excitonic peak in the absorption spectra of PbS/A could be attributed to a good crystalline quality of PbS nanoparticles. This is supported by the TEM image in Fig. 2(b) and the spot electron diffraction pattern of Fig. 3.

#### 4. Conclusions

In this paper we have reported a simple method to synthesise PbS nanoparticles in zeolite A. The PbS nanoparticles are crystalline with galena structure. They are embedded in the zeolite matrix and have spherical shape with an average size of about 4.5 nm. The crystalline quality of the nanoparticles accounts for the  $1s_e-1p_h$  and  $1p_e-1p_h$  excitonic transitions in the absorption spectra.

#### Acknowledgements

We acknowledge to Dr R. Machorro from CCMC-UNAM for the diffuse reflectance measurements and the technical assistance of I. Gradilla-Martínez, F. Ruiz-Medina, M.A. Hernández-Landaverde and J.E. Urbina-Alvárez. This work was financial supported by CONACyT from México (Project number 34514-U).

#### References

- [1] L. Song Li, L. Qu, L. Wang, R. Lu, X. Peng, Y. Zhao, T. Jin Li. *Langmuir* 13 (1997) 6183.
- [2] L. Guo, K. Ibrahim, F.Q. Liu, X.C. Ai, Q.S. Li, H.S. Zhu, Y.H. Zou, *J. Lumin.* 82 (1999) 111.
- [3] A.K. Dutta, T. Ho, L. Zhang, P. Stroeve. *Chem. Mater.* 12 (2000) 1042.
- [4] S. Wang, S. Yang. *Langmuir* 16 (2000) 389.
- [5] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, A. Olkhovets, V.D. Petrikov, F. Wise. *Physica E* 5 (2000) 157.

- [6] K.K. Nanda, F.E. Krus, H. Fissan, M. Acet, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 2315.
- [7] T.D. Krauss, F.W. Wise, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 9860.
- [8] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 525.
- [9] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 7315.
- [10] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 257.
- [11] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, J. Qian, L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1990.
- [12] J.R. Agger, N. Pervaiz, A.K. Cheetham, M.W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 10754.
- [13] Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 9797.
- [14] N. Herron, Y. Wang, M.M. Eddy, G.D. Stucky, D.E. Cox, K. Moller, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 530.
- [15] W. Chen, Z. Lin, Z. Wang, L. Lin, *Solid State Commun.* **100** (1996) 101.



## OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF PbS NANOPARTICLES IN ZEOLITE Na-X

M. FLORES-ACOSTA<sup>1,2</sup>, R. PÉREZ-SALAS<sup>2</sup>, M. SOTELO-LERMA<sup>3</sup>, F.F. CASTILLÓN-BARRAZA<sup>4</sup>  
and R. RAMÍREZ-BON<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN. Unidad Querétaro,  
Apdo. Postal 1-798, 76001 Querétaro, Qro., México, \*E-mail: rrbon@qro.cinvestav.mx

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 142, Hermosillo, Son., 83190 México

<sup>3</sup>Centro de Investigación en Polímeros y Materiales. Universidad de Sonora,  
Apdo. Postal 130, 83190 Hermosillo, Son., México

<sup>4</sup>Centro de Ciencias de la Materia Condensada. Universidad Nacional Autónoma de México,  
Apdo. Postal 2681, 22800 Ensenada, B.C., México

PbS nanoparticles were synthesized in zeolite Na-X by means of Pb<sup>2+</sup> exchange followed by sulfidation produced by reaction with thiourea in solution at several temperatures. Three samples were prepared at sulfidation temperatures of 65, 75 and 95°C. The crystalline structure of system PbS-Na-X was studied by x-ray diffraction measurements. The average size of the nanoparticles and their crystalline structure were determined from transmission electron microscopy and electron diffraction patterns respectively. The optical properties of the samples were studied by diffuse reflectance spectroscopy. The results show that spherical PbS nanoparticles are formed not inside the zeolite cages but outside, embedded in the zeolite matrix. The PbS nanoparticles have an average size of about 4 nm with a cubic crystalline structure. The absorption spectra of the samples display exciton absorption bands at much higher energy than the fundamental absorption edge of bulk PbS. This result is a consequence of strong quantum confinement effects produced by the reduced size of the PbS nanoparticles as compared to the exciton Bohr diameter of bulk PbS. (KEY WORDS: Zeolites, Porous, Nanostructures, Semiconductors, Characterization)

## INTRODUCTION

The study of semiconductor nanoparticles embedded in several types of matrix is currently a very active research area. Small particles, with size in the range of 1-20 nm, have physicochemical properties quite different from those observed in the bulk material [1]. A great variety of semiconductors nanoparticles have been synthesized in different matrix such as polymers, glasses and zeolites with the main purpose to modify their properties by controlling the particle size. Thus, the interest on these systems has been driven because the possibility to tailor the properties of a material for specific technological applications in the fields of non-linear optics, photovoltaic conversion, catalysis, optoelectronics, etc. Zeolites are nanoporous crystalline materials composed by Si, Al and O atoms, which constitute a framework structure of cages interconnected through channels with molecular dimensions. There are different techniques to incorporate compound semiconductors into the well defined and ordered zeolite cages. The cages and channels of the zeolite matrix, both of nanometric dimensions, are very appropriate sites to self-assemble and stabilize semiconductor clusters. Several semiconductor-zeolite systems have been studied and reported in literature [2-6].

The modifications of the properties of a semiconductor material are much stronger when its dimensions are comparable to the exciton Bohr diameter. PbS is a IV-VI compound semi-conductor with narrow energy band gap, 0.41 eV at 300 K, high dielectric constant, 17.3 and small electron effective mass,  $<0.1 m^*$  [7]. The values of the last two parameters yield to a large exciton Bohr diameter, about 18 nm [8-10], for this semiconductor material. Therefore, PbS is an adequate material to study particle size effects because it is not very difficult to synthesize PbS nanoparticles smaller than 18 nm. In fact, the strong confinement regime in which the particle size is much less than the exciton Bohr radius, has been achieved in systems with PbS nanoparticles having a size between 1-4 nm [11-15]. In this work we have synthesized PbS nanoparticles with an average size of 4 nm in zeolite Na-X, by means of ionic exchange processes in alkaline aqueous solutions. We report here the optical and structural properties of the system PbS-Na-X zeolite.

## EXPERIMENTAL DETAILS

The zeolite used for the preparation of our samples was a synthetic zeolite X from Waco Chemicals Inc.

with formula  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$ . This zeolite is of the faujasite type with a silicon-aluminum ratio of 1.25 and a porous size of 0.9 nm. The method to synthesize the PbS inside the zeolite matrix is based in the alkaline conditions of the reaction solution and in the employment of thiourea,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , as the sulfide source in the alkaline solution. The synthesis process was done as follows: The zeolite Na<sup>+</sup>-X was first treated with a solution 0.1M of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  for 5 hours at reflux temperature (about 100 °C). Then, the mixture was separated by filtration and the product was successively washed: once with deionized water, 6 times with a solution 0.06M of HCl, 6 times with a solution of 0.06M of NaOH and 7 times with deionized water. After the washing process the treated zeolite was dried at room temperature. The intention of this step is the interchange of Na<sup>+</sup> ions in the zeolite cavities by  $\text{NH}_4^+$  ions, which decomposes as  $\text{NH}_3$  (gas) +  $\text{H}^+$ . Thus, after this step we obtained zeolite Na<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-X. The Pb<sup>2+</sup> ion exchanging process in the zeolite was done as follows: One gram of zeolite Na<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-X was added to a solution of 20 ml of 0.1M lead acetate. This mixture was magnetically stirred at a temperature of 50°C for 2 hours. The Pb<sup>2+</sup>-exchanged zeolite was filtered and extensively washed with deionized water until no Pb<sup>2+</sup> ions were found in the filtered liquid by dropping  $\text{Na}_2\text{S}$ . To make the reaction with the S<sup>2-</sup> ion, one g of Pb<sup>2+</sup>-exchanged zeolite was added to a solution of 40 ml of 0.1M thiourea and magnetically stirred by two hours. Three samples were prepared by making this sulphidation process at the temperatures of 55, 65 and 75°C, respectively. Finally, the samples were washed with deionized water and collected by filtration. The obtained samples were fine powders with lackluster white color. The three samples were stable at ambient conditions, that is their color did not change when exposed to the contact of atmospheric moisture. The samples were studied by x-ray diffraction (XRD) measurement using a Rigaku D/max-2100 diffractometer. The optical absorption spectra of the samples were obtained by measuring their diffuse reflectance spectra in a Perkin Elmer UV/VIS 330 spectrophotometer and then converting to absorbance units by using the Kubelka-Munk theory. The average size and crystalline structure of the PbS nanoparticles were determined from transmission electron microscopy (TEM) measurements performed in a Jeol 2010 transmission electron microscope.

## RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of the three PbS-Na-X samples prepared at different temperatures are shown in Figure 1. In addition, at the bottom it is plotted the

XRD pattern of the pure Na-X zeolite, which displays the diffraction lines of the faujasite zeolite (JCPDS # 12345). There are not big differences between the patterns of the pure and PbS loaded zeolites, indicating that the crystallinity of zeolite X is not affected by the synthesis process. The patterns of the PbS-Na-X samples do not display any PbS diffraction peak due to the small concentration of PbS in the zeolite matrix. In Figure 2 it is shown the TEM image of a zeolite crystallite of the sample prepared at 65°C. In this image it is possible to observe particles smaller than 10 nm uniformly embedded in the crystallite and its edge with emerging nanoparticles. The nanoparticles have a very well-defined spherical shape. The particle size distribution shown in the histogram of Figure 3 was obtained from this picture yielding an average size of 4.6 nm, much smaller than the exciton Bohr diameter in PbS. The electron diffraction pattern, shown in Figure 4, was used for the determination of the crystalline structure of the nanoparticles and therefore for their identification. The bright spots in this pattern define the interplanar distances of the nanoparticle crystalline lattice given in Table 1, where are also given the interplanar distances for the cubic PbS crystalline structure (Galena). The values of the interplanar distances of the nanoparticles crystalline lattice agree very well with those of the galena structure and therefore we can conclude that the nanoparticles embedded in the zeolite observed in the TEM image are PbS crystalline nanoparticles with cubic structure.

Table 1: Interplanar distances of PbS-Na-X sample, PbS bulk (Galena) and their corresponding crystalline lattice planes.

Interplanar Distance PbS-Na-X (Å)	Interplanar Distance PbS (Galena) (Å)	Crystalline Plane
2.87	2.96	(200)
2.07	2.09	(220)
1.77	1.79	(311)
1.52	1.48	(440)
1.36	1.36	(331)
1.07	1.04	(440)

Another direct evidence of the formation of very small PbS particles in the zeolite matrix is given by the optical absorption spectra of the three PbS-Na-X samples, shown in Figure 5. The optical spectra of the samples prepared at 55 and 65°C have an absorption onset at about 500 nm, meanwhile in the spectra of the sample prepared at 75°C, the onset is observed at about 800 nm. The position of the

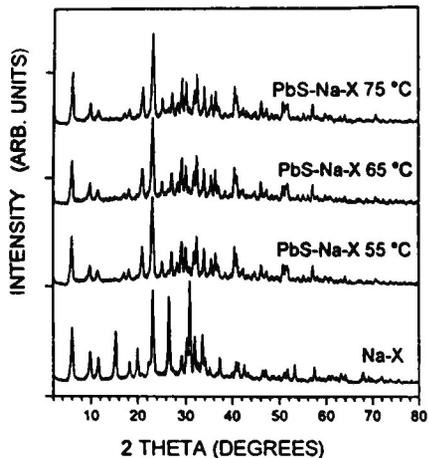


Figure 1: X-ray diffraction patterns of the unloaded Na-X zeolite and of the three PbS-Na-X samples.

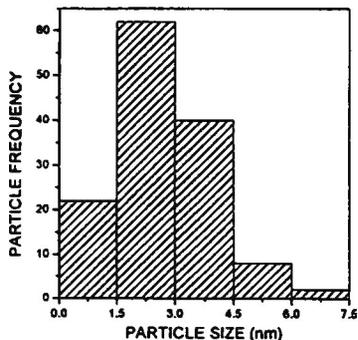


Figure 3: Particle size distribution obtained from the image in Figure 2.

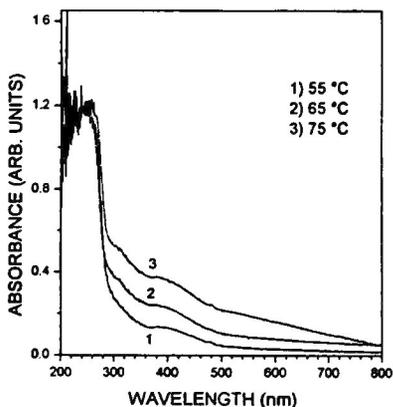


Figure 5: Absorption spectra of the PbS-Na-X samples measured at room temperature by diffuse reflectance spectroscopy.

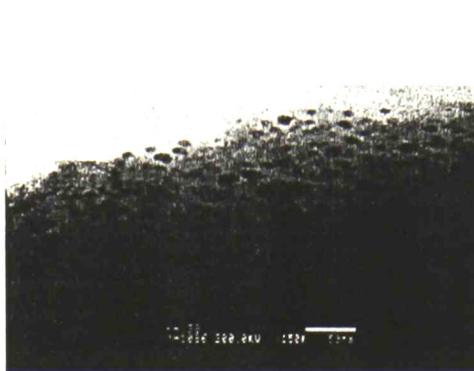


Figure 2: TEM image of PbS-Na-X sample prepared at 65°C.



Figure 4: Electron diffraction pattern of PbS nanoparticles in zeolite X.

absorption edge in the spectra of the three samples is strongly shifted to higher energies than the fundamental absorption edge of bulk PbS, indicating the great influence of quantum confinement as consequence of the small size of the PbS nanoparticles. In addition, the three optical spectra display two well-defined absorption bands with maximum at about 260 and 400 nm. Excitonic absorption bands at energy much higher than the energy band gap of bulk PbS have been observed in the absorption spectra of colloidal PbS particles with an average size of 4.3 nm stabilized with polyvinyl alcohol (PVA) [9]. The maximum of the absorption bands lie at about 600, 400 and 300 nm in the absorption spectra. Solving the Schroedinger equation with an infinite potential well and parabolic energy bands, it has been determined that the absorption bands were related to  $1s_c-1s_h$ ,  $1s_c-1p_h$  and  $1p_c-1p_h$  transitions, respectively. These exciton absorption bands have also been observed in the

absorption spectra of PbS nanoparticles synthesized in polymers [12] and in Langmuir-Blodgett monolayers [13]. Thus, we can ascribe the origin of the absorption bands at 400 and 260 nm to  $1s_e-1p_h$  and  $1p_e-1p_h$  transitions in PbS nanoparticles with average size of 4 nm, respectively. The shift in the absorption band at 260 nm in the spectra of the PbS-Na-X samples compared to 300 nm where it is observed the band due to the  $1p_e-1p_h$  transition in PbS nanoparticles stabilized in PVA can be due to the influence of the zeolite matrix. In a recent paper we found that the  $1s_e-1p_h$  and  $1p_e-1p_h$  transition appear at 280 and 390 nm in the optical spectra of PbS spherical nanoparticles in Zeolite A matrix, with an average size of 4.3 nm [6]. PbS clusters with an average size between 0.56 and 1.1 nm have also been synthesized in zeolite Y. The absorption spectra of this system display a single absorption peak at about 300 nm. The lack of the excitonic structure in the absorption spectra of PbS-Y system is explained as consequence of the weak exciton binding energy in narrow band gap semiconductors such as PbS.

The spherical shape of the PbS nanoparticles and its distribution in the Na-X zeolite matrix are characteristics very similar to the those of colloidal PbS nanoparticles stabilized in PVA reported in reference [9]. Since the average size of the nanoparticles, 4.6 nm, is larger than the size of the super cage in zeolite X, 1.3 nm, it can be concluded that the PbS nanoparticles are not encapsulated in the zeolite X cages but embedded uniformly in the zeolite matrix, as shown in the image of Figure 2. Even though the PbS nanoparticles are not located inside the regularly distribute zeolite cages, they exhibit interesting properties being their regular spherical shape and crystallinity the most significant. The crystalline quality of a semiconductor has been related to the appearance of excitonic absorption in its optical absorption [3]. Thus, the excitonic absorption observed in Figure 5 can be attributed to the good crystalline quality of the PbS nanoparticles, supported by the spot electron diffraction pattern shown in Figure 4.

## CONCLUSIONS

In this work we have reported a simple chemical method based on ion exchange for the synthesis of PbS nanoparticles in zeolite Na-X. The PbS nanoparticles have spherical shape with an average size of about 4.0 nm. They have the crystalline structure of galena structure and are embedded uniformly in the zeolite matrix. The  $1s_e-1p_h$  and  $1p_e-1p_h$  excitonic transitions observed in the absorption spectra of the PbS-Na-X system is explained in terms of the crystalline quality of the PbS nanoparticles.

## ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge Dr. R. Machorro from CCMC-UNAM for the diffuse reflectance measurements and the technical assistance of I. Gradilla-Martinez, F. Ruiz-Medina, M.A. Hernández-Landaverde, J.E. Urbina-Alvarez, R. Flores-Farias and P. Garcia. This work was financially supported by CONCyTEQ from Queretaro, México (Project number QRO-2003-C01-10419).

## REFERENCES

1. T. Trindade, P. O'Brien, and N. L. Pickett, "Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives", *Chem. Mater.*, **13** (2001) 3843-3858.
2. J. He, Y. Ba, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, D. D. Klug, and J. S. Tse, "The Nature of Encapsulated Silicon Nanoclusters in Zeolite Y", *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 830-832.
3. Wei Chen, Zhaojun Lin, Zhanguo Wang and Lanying Lin, "Some New Observation on the Formation and Optical Properties of CdS Clusters in Zeolite-Y", *Solid State Commun.*, **100** (1996) 101-104.
4. Wei Chen, Zhanguo Wang, Zhaojun Lin, Jiajun Qian, and Lanying Lin, "New Observation on the Formation of PbS Clusters in Zeolite-Y", *Phys. Lett.*, **68** (1996) 1990-1992.
5. R. Ochoa-Landín, M. Flores-Acosta, R. Ramírez-Bon, H. Arizpe-Chávez, M. Sotelo-Lerma and F. F. Castellón-Barraza, "Excitonic Absorption of Spherical PbS Nanoparticles in Zeolite A", *J. Phys. Chem. Solids*, **64** (2003) 2245-2251.
6. M. Flores-Acosta, M. Sotelo-Lerma, H. Arizpe-Chávez, F. F. Castellón-Barraza and R. Ramírez-Bon, "Characterization of Cds Clusters in Zeolite-A Grown in Alkaline Solution", *Solid State Commun.*, **128** (2003) 407-411.
7. J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", (Dover Publications Inc., New York, 1971).
8. A.K. Dutta, T. Ho, L. Zhang and P. Stroeve, "Nucleation and Growth of Lead Sulfide Nano- and Microcrystallites in Supramolecular Polymer Assemblies", *Chem Mater.*, **12** (2000) 1042.
9. T.D. Krauss and F.W. Wise, "Raman-Scattering Study of Exciton-Phonon Coupling in PbS Nanocrystals", *Phys. Rev.*, **B 55** (1997) 9860-9865.
10. T. Okuno, A. A. Lipovskii, T. Ogawa, I. Amagai and Y. Masumoto, "Strong Confinement of PbSe and PbS Quantum Dots", *J. Lumin.*, **89** (2000) 491-493.
11. R. S. Kane, R. E. Cohen, and R. Silbey, "Synthesis of PbS Nanoclusters within Block Copolymer Nanoreactors", *Chem. Mater.*, **8** (1996) 1919-1924.
12. Z. Suhua Wang, and S. Yang, "Synthesis and Characterization of PbS Nanocrystallites in Random Copolymer Ionomers", *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3365-3369.
13. L. Song Li, L. Qu, L. Wang, R. Lu, X. Peng, Y. Zhao and T. Jin Li, "Preparation and Characterization of Quantum-Sized PbS Grown in Amphiphilic Oligomer Langmuir-Blodgett Monolayers", *Langmuir*, **13** (1997) 6183-6187.
14. L. Guo, K. Ibrahim, F.Q. Liu, X.C. Ai, Q.S. Li, H.S. Zhu and Y.H. Zou, "Transient Optical Properties of Novel PbS Nanoparticles Coated with 2,6-O-diallyl-b-CD", *J. Lumin.*, **82** (1999) 111-114.
15. A. Martucci, P. Innocenzi, J. Fick and J.D. Mackenzie, "Zirconia-Ormosil® Films Doped with PbS Quantum Dots", *J. Non-Cryst. Solids*, **244** (1999) 55-62.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL (LA) C. MARIO FLORES ACOSTA, TITULADA: Nanopartículas de PbS en zeolitas A4, F9NaX, FYNH4, Y Ag<sup>1+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en clinoptilolita. FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE SANTIAGO DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIESCISIETE DÍAS DE MES DE NOVIEMBRE DE DOS MIL CUATRO.

**DR. RAFAEL RAMÍREZ BON**

**DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN**

**DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES**

**DRA. MÉRIDA SOTELO LERMA**

**DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA**



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SS1T000008061