

16. Ciencias e Ingeniería de Materiales

Estudio de la influencia de los precursores en la síntesis de nanoestructuras de BiSI

Grosso, Carolina; Momburú, Maia; Aguiar, Ivana (orientadora); Fornaro, Laura (orientadora)
carolinagrossoc@gmail.com; maiam@fq.edu.uy; iaguiar@fq.edu.uy; lfornaro@gmail.com

Facultad de Química

Universidad de la República, Uruguay

Resumen

Las radiaciones ionizantes tienen diferentes campos de aplicación, por lo que resulta de fundamental importancia su eficiente detección. En la búsqueda de nuevos detectores se encuentra el yodosulfuro de bismuto (BiSI). Éste es un semiconductor perteneciente al grupo de los calcohaluros con propiedades que lo convierten en un potencial material para ser utilizado como detector de radiación ionizante: alta densidad, adecuado valor de *band gap* y alto número atómico de sus elementos constituyentes. Se han estudiado nanovarillas de BiSI en detección de radiación ionizante, pero se estima que otras nanoestructuras pueden resultar en una detección más eficiente. En este trabajo se estudió la influencia de los precursores en la síntesis de BiSI. La atención se centró en determinar si la morfología del precursor sulfuro de bismuto influye en la morfología final de BiSI. Para ello se obtuvo BiSI utilizando un reactor solvotérmico a partir de sulfuro de bismuto y yodo y monoetilenglicol como solvente, en una reacción de 20 h a 180 °C. Se sintetizó previamente el sulfuro de bismuto de la morfología deseada por dos métodos: en solución y solvotérmico, obteniéndose morfologías como nanopartículas, nanovarillas y nanoflores. La identidad de los compuestos sintetizados se estudió por difracción de rayos X, obteniendo los resultados esperados. El estudio de la morfología se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Se observó una prevalencia del BiSI en forma de nanovarillas, independientemente de las morfologías de sulfuro de bismuto utilizadas, pero con variación de tamaño. Siguiendo la línea de trabajo, estas nanoestructuras serán estudiadas en la construcción de detectores de radiación ionizante.

Palabras clave: nanomateriales, solvotérmico, semiconductores, detectores

Introducción

En los últimos años se ha producido un auge en el estudio de detectores de radiación ionizante debido a

su importancia en campos como la radiofarmacia, la imagenología médica y la radioprotección. Los esfuerzos se concentran en la obtención de un

compuesto que permita una eficiente detección de la radiación. Aguiar, Mombrú, Barthaburu, Pereira y Fornaro (2016) demostraron que el yodosulfuro de bismuto (BiSI) es un compuesto prometedor para la detección por su comportamiento frente a las radiaciones ionizantes.

BiSI es un semiconductor que pertenece al grupo de los calcohalogenuros del tipo $A^V B^VI C^{VII}$. Estos son compuestos ternarios caracterizados por tener alta fotoconductividad, ferroelectricidad, piroelectricidad y una importante dependencia del *band gap* con la temperatura y el campo eléctrico aplicado. En particular, BiSI presenta adecuado valor de *band gap*, alta densidad y alto número atómico de sus elementos constituyentes. Estas propiedades son las que llevaron a Aguiar et al. (2016) a utilizar este compuesto, demostrando su aplicación como detector de radiación ionizante. La morfología con que se hicieron las pruebas corresponde a nanovarillas, no conociendo si diferentes morfologías son posibles y si lo son, si tienen mejores propiedades de detección. Siguiendo esta línea de investigación, en este trabajo se intentó sintetizar diferentes nanoestructuras de BiSI utilizando distintas morfologías del precursor de azufre y bismuto.

Trabajos anteriores reportan métodos solvotérmicos de obtención de BiSI. Lee, Min, Cho y Sohn (2013)

realizaron un estudio sobre la síntesis de nanoestructuras de BiSI y su caracterización. En la misma se utilizó cloruro de bismuto ($BiCl_3$), tiourea y yodo (I_2) como materiales de partida, obteniendo BiSI y una segunda fase BiOI. Fa et al. (2011) también reportaron un método solvotérmico de obtención de BiSI y BiOI a partir de nitrato de bismuto pentahidratado ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), tiourea y I_2 .

En este trabajo se sintetizó BiSI partiendo de diferentes morfologías de sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) y de I_2 para comprobar si las nanoestructuras de partida se mantenían en el producto final. El interés en determinar si la morfología de Bi_2S_3 influye en la morfología final de BiSI radica en la suposición de que Bi_2S_3 actúa como plantilla en la cual se introducen los átomos de yodo.

Objetivos

El propósito de este trabajo fue estudiar la influencia de los precursores en la síntesis de BiSI. En particular, la atención se centró en determinar si la morfología del precursor Bi_2S_3 influye en la morfología final de BiSI. Para lograrlo fue necesario sintetizar BiSI partiendo de distintas nanoestructuras de Bi_2S_3 : nanopartículas, nanovarillas y nanoflores. En la mayoría de los casos se sintetizó previamente el Bi_2S_3 de la morfología deseada.

Materiales y Métodos

Bi_2S_3 fue sintetizado mediante los métodos en solución y solvotérmico variando en ambos casos las fuentes de azufre y bismuto. En la tabla 1 se resumen los procedimientos desarrollados para la obtención de este compuesto.

Tabla 1. Resumen de las síntesis de Bi_2S_3

Código	Método	Tiempo	Precursores
S1	Solución	40 s	$\text{Bi}(\text{NeO})_3$, S
S2	Solvotérmico	20 h	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tioacetamida
S3	Solución	---	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tioacetamida
S4	Solvotérmico	20 h	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tiourea

Síntesis en solución de Bi_2S_3 . Se colocó en un balón neodcanoato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NeO})_3$, $1,3 \times 10^{-3}$ mol), ácido oleico (25 mL) y octadeceno (100 mL) y se calentó con agitación constante en atmósfera de argón, utilizando plancha con baño de aceite hasta llegar a 180 °C. Al alcanzar dicha temperatura se agregó 10 mL de una solución de azufre ($5,9 \times 10^{-3}$ mol) en oleilamina (12,5 mL) mediante inyección en caliente y luego de 40 s se detuvo la reacción. El producto obtenido (S1) se trasvasó a recipientes conteniendo tolueno, se centrifugó a 12000 rpm y se lavó con una mezcla 1:1 de acetato de etilo:etanol. Se secó en estufa a 60 °C.

Síntesis solvotérmica de Bi_2S_3 partiendo de tioacetamida como fuente de S. Se mezclaron dos soluciones: nitrato de

bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $1,9 \times 10^{-3}$ mol) disuelto en monoetilenglicol (MEG, 5 mL) y tioacetamida ($6,4 \times 10^{-3}$ mol) disuelta en agua (10 mL) con agitación constante. Luego, se agregó urea ($6,4 \times 10^{-3}$ mol) a la mezcla de reacción. La misma se trasvasó a un contenedor de teflón de 30 mL que se colocó en un autoclave a 120 °C por 20 h. Luego de alcanzar la temperatura ambiente, el producto obtenido (S2) se centrifugó a 5000 rpm, se lavó con etanol repetidas veces y se secó en estufa a 60 °C.

Síntesis en solución de Bi_2S_3 partiendo de tioacetamida como fuente de S. Se mezclaron dos soluciones: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1,9 \times 10^{-3}$ mol) disuelto en MEG (5 mL) y tioacetamida ($6,4 \times 10^{-3}$ mol) disuelta en agua (10 mL) con agitación constante. Luego, se agregó urea ($1,5 \times 10^{-2}$ mol) a la mezcla de reacción. El producto obtenido (S3) se centrifugó a 5000 rpm, se lavó con etanol repetidas veces y se secó en estufa a 60 °C.

Síntesis solvotérmica de Bi_2S_3 partiendo de tiourea como fuente de S. Se disolvió $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($7,5 \times 10^{-3}$ mol) en MEG (25 mL) con agitación constante. A esta solución se le agregó 50 mL de una solución acuosa de tiourea ($6,4 \times 10^{-2}$ mol/100 mL H_2O). A la solución final se le agregó urea ($7,5 \times 10^{-2}$ mol) y luego de la completa disolución se trasvasó a un

contenedor de teflón de 100 mL, el que se colocó en un autoclave por 20 h a 120 °C. El producto obtenido (S4) se lavó con etanol repetidas veces, se centrifugó para separar el sólido del medio, y se secó en estufa a 60 °C.

BiSI fue obtenido en todos los casos utilizando un reactor solvotérmico a 180 °C, variando el precursor Bi_2S_3 . Se puede hablar así de método *pseudosolvotérmico* ya que la temperatura que se alcanza en el reactor es menor a la temperatura de ebullición del solvente (197 °C), no siendo por lo tanto una técnica estrictamente solvotérmica. En la tabla 2 se resumen las síntesis de BiSI.

Tabla 2. Resumen de las síntesis de BiSI

Código	Precursor	Tiempo de reacción (h)
B1	S1	20
B2	S2	20
B3	S3	20
B4	S4	20
B5	S4	10

Síntesis de BiSI. Se preparó una mezcla de Bi_2S_3 ($6,6 \times 10^{-4}$ mol) y I_2 ($3,2 \times 10^{-3}$ mol) en MEG (15 mL) en un contenedor de teflón de 30 mL. Éste se colocó en un autoclave a 180 °C por 20 h en todas las síntesis, excepto en una en que se disminuyó el tiempo a 10 h. Al alcanzar la temperatura ambiente el producto obtenido se centrifugó a 5000 rpm, se lavó

con etanol repetidas veces y se secó en estufa a 60 °C.

En todos los procedimientos se utilizaron reactivos *reagent grade* sin purificación adicional. Para las síntesis solvotérmicas y pseudosolvotérmicas se usaron un horno y un reactor de fabricación propia.

Para la caracterización, la identidad de los productos obtenidos fue estudiada por difracción de rayos X de polvo (XRD, por su sigla en inglés). El estudio de la morfología se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). En la tabla 3 se detallan los equipos utilizados.

Tabla 3. Equipos

Equipo	Marca	Modelo
Microscopio Electrónico de Transmisión	JEOL	JEM 1010
Microscopio Electrónico de Barrido	JEOL	5900 LowVacuum con sonda EDS ThermoScientific
Difractómetro de Rayos X de Polvo	PanAlytical	Empyrean
Difractómetro de Rayos X de Polvo	Rigaku	ULTIMA IV
Evaporador	JEOL	VaccumEvaporator JEE 4B

Resultados y Discusión

Los diagramas XRD de los productos S1-4 muestran que en todos los

casos se obtuvo Bi_2S_3 sin ninguna fase adicional (figura 1).

Las imágenes TEM del producto

S1 muestran principalmente nanovarillas de tamaño uniforme y algunas nanopartículas (figura 3a). Los anchos de las nanovarillas se encuentran en un rango de 2 a 15 nm. Con los estudios realizados en este trabajo no se puede concluir acerca de la naturaleza de las nanopartículas. Esto se podría determinar mediante caracterización por TEM de alta resolución.

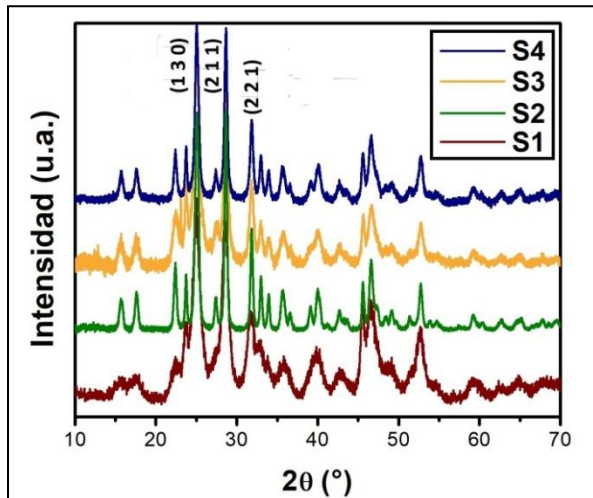


Figura 1. Diagramas XRD de las muestras S1-4. Se muestran los planos hkl de las tres reflexiones de mayor intensidad. Los mismos concuerdan con la ficha PDF 17-0320.

De la comparación de los diagramas XRD de las muestras B1-5 y la ficha PDF 43-0652 resulta que se obtuvo BiSi en todos los casos (figura 2), identificándose en B1 y B2 una segunda fase correspondiente a Bi_2S_3 .

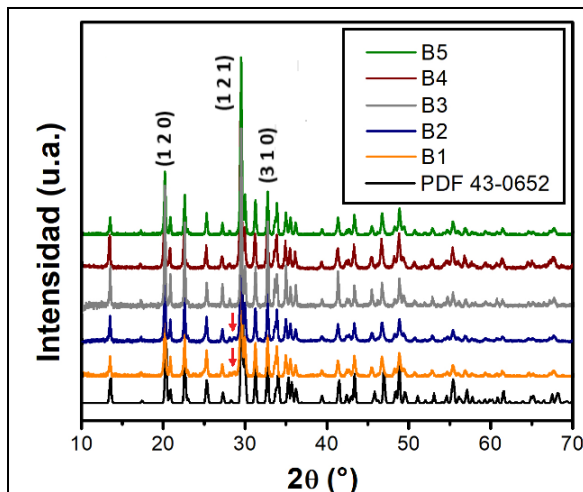


Figura 2. Diagramas XRD de las muestras B1-5 y la ficha PDF 43-0652. Se muestran los planos hkl de las tres reflexiones de mayor intensidad. En rojo, se muestra la reflexión correspondiente a Bi_2S_3 ($\theta = 28,6^\circ$).

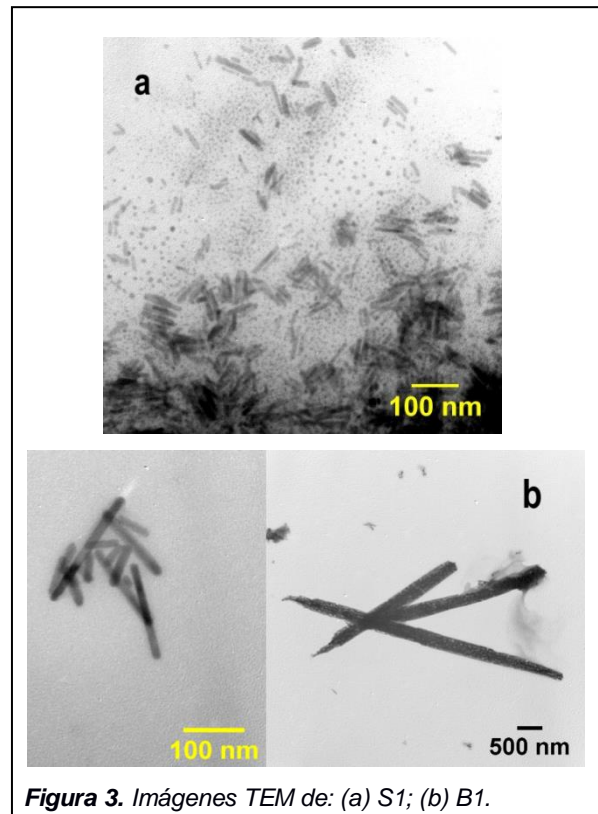


Figura 3. Imágenes TEM de: (a) S1; (b) B1.

El análisis por TEM de B1 revela varillas con gran dispersión de tamaños, con anchos que van desde 8 a 459 nm (figura 3b). A pesar de que la morfología de varillas se mantuvo, no se obtuvo nanovarillas de tamaño uniforme como se esperaba. La aparición de varillas de mayor tamaño conduce a la hipótesis que

se explica a continuación. Existen dos tipos de comportamiento de una plantilla: estático y dinámico. Suponiendo que el yodo se introduce en la estructura de Bi_2S_3 , si este último actuó como plantilla estática el crecimiento de las nanovarillas de BiSI hubiera sido proporcional y con uniformidad de tamaño. Sin embargo, la presencia de varillas de diversos tamaños indica que el crecimiento no solo ocurrió por el ingreso del yodo sino que tuvo lugar un mecanismo adicional. En éste, las nanopartículas de Bi_2S_3 que son inestables por las condiciones del método se unieron entre sí y con las que son estables, resultando en un crecimiento no uniforme. De lo anterior se deduce que el compuesto se comportó como plantilla dinámica. Sin embargo, los estudios realizados no permiten deducir si este mecanismo sucedió antes del ingreso del yodo o durante el mismo.

Con el propósito de obtener una morfología de Bi_2S_3 diferente, S2 fue sintetizado utilizando fuentes de Bi y de S distintas a las utilizadas para obtener S1. La adición de urea a la mezcla de reacción se debe a su función de mineralizador. Las imágenes obtenidas por SEM no permiten establecer si el producto consiste en aglomeraciones de nanopartículas o en partículas de mayor tamaño con partículas más pequeñas en la superficie (figura 4a), lo cual se podría determinar por TEM.

Las fotografías SEM de B2 revelan varillas de varios tamaños, aglomeraciones y partículas de tamaño micrométrico (figura 4b).

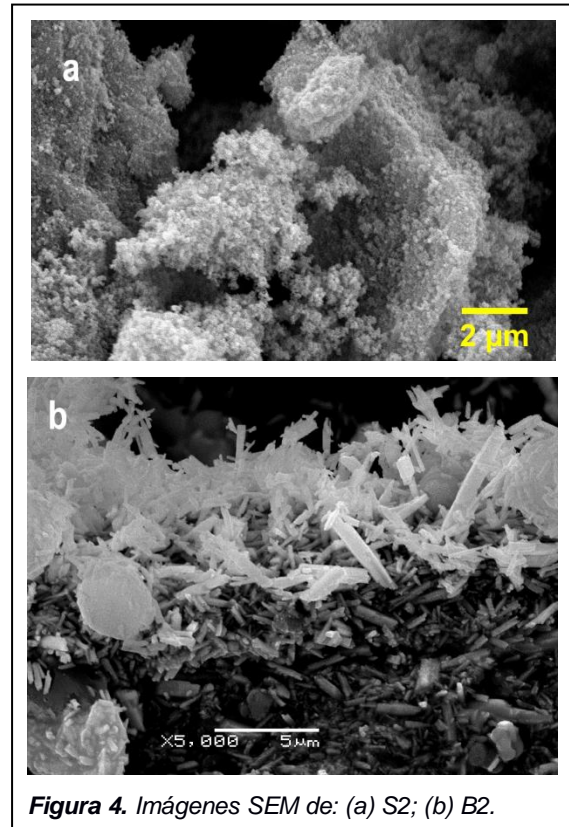


Figura 4. Imágenes SEM de: (a) S2; (b) B2.

En la síntesis de S2 se observó la formación de un sólido de color marrón oscuro al mezclar la solución de bismuto con la de tioacetamida, posiblemente debido a la formación de Bi_2S_3 . Para verificar dicha formación se realizó la misma reacción sin someter la mezcla a calentamiento. El diagrama XRD de S3 confirmó la identidad del mismo. Al igual que en el caso de S2, las imágenes SEM de S3 no dejan en claro la morfología de la muestra (figura 5a), la cual podría determinarse mediante análisis por TEM.

El estudio SEM de B3 revela morfologías similares a las de B2, observándose varillas de tamaño no uniforme y partículas micrométricas (figura 5b).

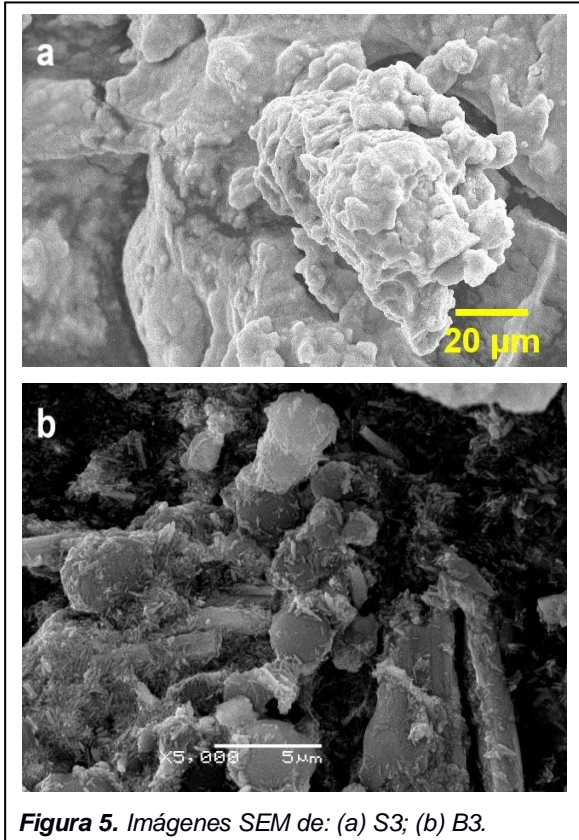


Figura 5. Imágenes SEM de: (a) S3; (b) B3.

En las imágenes SEM de S4 se observan morfologías de nanoflores y micropartículas (figura 6a). Las nanoflores están constituidas por nanovarillas de crecimiento radial. El rango de los diámetros es 1,1 - 7,6 μm.

Para B4 las fotografías SEM ilustran principalmente nanovarillas y micropartículas, por lo que no se mantuvo la morfología de nanoflores del precursor (figura 6b). El rango de los anchos de las varillas es 0,067 - 1,2 μm.

Jiang, Yu, Yao, Ge y Zhang, (2005)

realizaron un estudio sobre la variación de la morfología de Bi_2S_3 con el tiempo de reacción. El mismo menciona que a las tres horas de reacción de formación de Bi_2S_3 todas las partículas están constituyendo flores esféricas compuestas por nanovarillas individuales creciendo en forma radial. Al avanzar las horas de reacción, las nanovarillas se vuelven gruesas y rígidas, desprendiéndose de las flores debido al debilitamiento de las fuerzas que las mantienen unidas. En base a lo mencionado y suponiendo que Bi_2S_3 actúa como plantilla para la formación de BiSI , se presume que las flores de Bi_2S_3 se desarmaron en las nanovarillas antes que la reacción entre Bi_2S_3 e I_2 tuviera lugar, o que efectivamente sí se formaron nanoflores de BiSI y las nanovarillas se desprendieron al avanzar el tiempo de reacción. Considerando la segunda opción, se realizó la reacción disminuyendo el tiempo de 20 h a 10 h, pero también se obtuvieron varillas (figura 6c). Sin embargo, en el diagrama XRD del producto obtenido no se observa reflexiones correspondientes al Bi_2S_3 , lo que indica que la reacción se completó antes de las 10 h. Por lo tanto, el hecho de que la morfología de nanoflores no se haya mantenido no contradice el supuesto comportamiento de plantilla de Bi_2S_3 , ya que como la reacción se completó en un tiempo todavía no determinado, el

desprendimiento de las nanovarillas de las nanoflores pudo haber ocurrido antes de las 10 h.

No obstante, en B5 las nanovarillas son más pequeñas y con mayor uniformidad de tamaños que en B4 (anchos entre 0,026 y 0,57 μm). Además, hay menor cantidad de partículas micrométricas. Esto está de acuerdo con la hipótesis mencionada. Al dejar la reacción más tiempo del necesario, se está realizando tratamiento térmico a BiSI ya formado, por lo que en B4 pudo haber ocurrido un crecimiento mayor de las nanovarillas pequeñas a expensas de las más grandes.

El hecho de que la interconversión completa entre reactivos y productos suceda en menos tiempo permitirá reducir el tiempo de reacción en trabajos futuros.

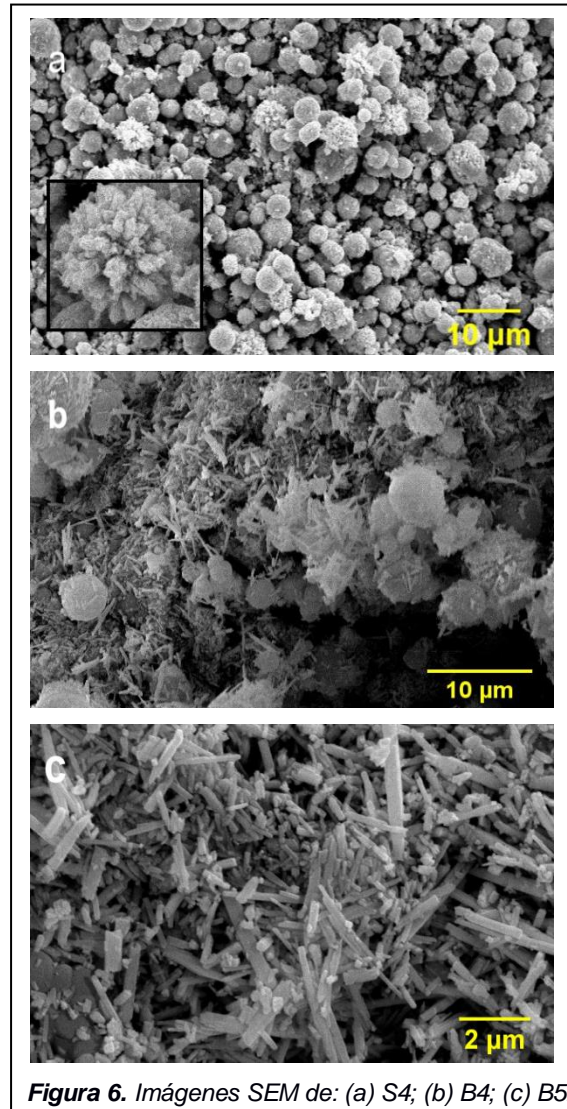


Figura 6. Imágenes SEM de: (a) S4; (b) B4; (c) B5.

Por otro lado, en el estudio realizado por Aguiar et al. (2016) la síntesis de BiSI se llevó a cabo utilizando los solventes H_2O , MEG y una mezcla de ambos, obteniéndose BiSI sin la presencia de Bi_2S_3 únicamente al usar MEG, por lo que éste ha sido el solvente elegido en este trabajo. De acuerdo a los diagramas XRD, las muestras B3, B4 y B5 no presentan ninguna fase adicional. Sin embargo, en B1 y B2 es posible identificar una reflexión en $\theta = 28,6^\circ$ correspondiente a Bi_2S_3 , indicando que dichas reacciones

fueron incompletas. En el caso de B1, esto se puede explicar por la presencia de oleilamina que quedó sin reaccionar, lo que deberá confirmarse mediante espectroscopía infrarroja como trabajo futuro. La función de este compuesto es de *capping agent*. S1 consiste principalmente en nanovarillas de tamaño pequeño, por lo que el yodo se introduciría con mayor facilidad que en partículas más grandes. Sin embargo, la presencia del *capping agent* pudo dificultar la entrada del yodo, quedando Bi_2S_3 sin reaccionar. En el caso de B2, las partículas micrométricas que constituyen S2 pudieron haber dificultado la entrada de I_2 , resultando de nuevo en Bi_2S_3 sin reaccionar completamente.

Es importante destacar que la muestra B3 no presenta la segunda fase correspondiente a Bi_2S_3 , a pesar de que la morfología del precursor S3 es presuntamente similar a la obtenida en S2. Sin embargo, como ya se mencionó, sería necesario tomar imágenes TEM de S2 y S3 para confirmar el tipo de estructura de estos compuestos.

Por otro lado, en estudios anteriores en donde se partió BiCl_3 como fuente de bismuto se ha reportado la presencia de una segunda fase BiOI , posiblemente debido a la hidrólisis del BiCl_3 (Lee et al., 2013). Los diagramas XRD de las muestras de BiSI no muestran reflexiones de BiOI , lo que indica que al

utilizar Bi_2S_3 se evitó la formación de este compuesto.

Por último, la obtención de nanovarillas de BiSI está de acuerdo con que los calcohalogenuros presentan morfología de varillas a escala *bulk*. En varios trabajos anteriores, BiSI ha sido obtenido con predominancia de morfología de agujas, con una tasa de crecimiento superior en la dirección paralela al eje *c*, respecto a la dirección perpendicular del mismo, lo cual parece ser una característica inherente del material (Fenner, Rabenau, & Trageser, 1980). El hecho de que BiSI presente una estructura de cadenas a lo largo del eje *c*, hace que tienda a crecer en esta dirección, cualquiera sea la morfología del precursor empleada. Los esfuerzos se centrarán en la búsqueda de un método que permita limitar dicho crecimiento.

Conclusiones

Se sintetizó exitosamente BiSI a partir de distintas morfologías de Bi_2S_3 . Se obtuvo un predominio de nanovarillas de BiSI en todos los casos, independientemente del tipo de nanoestructura del precursor empleado. Sin embargo, este resultado no contradice la hipótesis de que Bi_2S_3 actúe como plantilla en la formación de BiSI ya que se observaron dependencias del tiempo de reacción, el tamaño de la nanoestructura del precursor y la presencia del *capping agent*.

Este trabajo ha sido una base para futuras investigaciones, como estudiar la morfología con menores tiempos de reacción o el uso de un agente que limite el crecimiento de las nanovarillas. Así, podrían probarse estructuras diferentes a las nanovarillas encontradas y estudiar si se mejoran las propiedades de detección de las radiaciones ionizantes de este material.

Bibliografía

Aguiar, I., Mombrú, M., Barthaburu, M. P., Pereira, H. B., & Fornaro, L. (2016). Influence of solvothermal synthesis conditions in BiSI nanostructures for application in ionizing radiation detectors. *Materials Research Express*, 3(2), 0. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/2/025012>

Fa, W. J., Li, P. J., Zhang, Y. G., Guo, L. L., Guo, J. F., & Yang, F. L. (2011). The Competitive Growth of BiOI and BiSI in the Solvothermal Process. *Advanced Materials Research*, 236–238(3), 1919–1922. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.1919>

Fenner, J., Rabenau, A., & Trageser, G. (1980). Solid-state chemistry of thio-, seleno-, and tellurohalides of representative and transition elements. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 23(C), 329–425.

[https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60096-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60096-5)

Jiang, J., Yu, S. H., Yao, W. T., Ge, H., & Zhang, G. Z. (2005). Morphogenesis and crystallization of Bi₂S₃ nanostructures by an ionic liquid-assisted templating route: Synthesis, formation mechanism, and properties. *Chemistry of Materials*, 17(24), 6094–6100.

<https://doi.org/10.1021/cm051632t>

Lee, J., Min, B. K., Cho, I., & Sohn, Y. (2013). Synthesis and characterization of 1-D BiSI and 2-D BiOI nanostructures. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(3), 773–776.

<https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.3.773>

Agradecimientos

Las autoras agradecen al Cryssmat-Lab/DETEMA de Facultad de Química, UdelaR, y al CURE, UdelaR, por las caracterizaciones de XRD.

Financiamiento

Proyecto ANII FCE-3-2016-126475