

Determination of the size of copper sulfide nanoparticles synthesized by chemical precipitation using the Scherrer equation

Junior Alipio Torres¹; Luis Rivera¹; Clemente Luyo²; Efrain Ninán Manga¹; Ana María Osorio Anaya¹

¹GI MATINTEC-FQIQ-Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú, junior.alipio@unmsm.edu.pe, lriverad@unmsm.edu.pe, eninanm@unmsm.edu.pe, aosorioa@unmsm.edu.pe

²CEMAT-FQIT-Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, cluyo@uni.edu.pe

Abstract- *This study reports the synthesis and structural characterization of copper sulfide nanoparticles (CuS NPs) prepared via the chemical precipitation method. The synthesis was carried out using aqueous solutions of copper (II) sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and sodium sulfide decahydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) under controlled temperature and constant stirring conditions. Structural characterization was performed by X-ray diffraction (XRD). The diffraction patterns showed good agreement with the reference data reported in the International Centre for Diffraction Data (ICDD) database (PDF 00-06-0464), confirming the formation of the covellite phase with a hexagonal crystal structure. The average crystallite size was estimated from the broadening of the diffraction peaks using the Scherrer equation. The calculated crystallite sizes ranged from 6.62 nm to 14.01 nm, indicating that the synthesized material exhibits nanometric crystalline domains. It should be noted that the Scherrer equation provides an estimation of the coherent diffraction domain size (crystallite size), which does not necessarily correspond to the actual particle size in cases where nanoparticles are polycrystalline or form aggregates. The observed size variation is attributed to the intrinsic anisotropy associated with the hexagonal crystal structure of the covellite phase.*

Keywords-- nanoparticles, copper sulfide, X-ray diffraction, Scherrer equation, crystallite size.

Determinación del tamaño de nanopartículas de sulfuro de cobre sintetizadas por precipitación química utilizando la ecuación de Scherrer

Junior Alipio Torres¹

La síntesis de nanopartículas desulfuro de cobre resulta altamente atractiva para una amplia gama de aplicaciones en diferentes áreas, incluyendo dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, sensores, conversión y almacenamiento de energía, así como sistemas fototérmicos y fotocatalíticos. Adicionalmente, las Nps-CuS están siendo investigadas respecto a su notable potencial en terapia fototérmica contra el cáncer, detección biomolecular y la obtención de imágenes moleculares [5] y [6].

Respecto a la caracterización de la forma y el tamaño de las NPs-CuS se cuentan con técnicas instrumentales, así para la determinación del tamaño hidrodinámico de nanopartículas, destaca la técnica de la dispersión dinámica de luz (DLS), ampliamente utilizada debido a su rapidez y facilidad de análisis en sistemas coloidales [7]. La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), son muy valiosas para la caracterización en la escala nanométrica y para visualizar la morfología de las nanoestructuras, sin embargo, no son de fácil acceso en los laboratorios, por el alto costo de los equipos e igualmente de los servicios para las mencionadas mediciones.

Por otro lado, la Difracción de Rayos X (DRX) permite no sólo ratificar la presencia de la fase cristalina o amorfa del material, si no también dependiendo de la anchura de los picos de difracción observados en los difractogramas obtenidos se puede predecir si el material se encuentra en tamaño nanométrico. Esta técnica es muy valiosa no solo porque sirve para caracterizar la fase principal y/o la presencia de fases secundarias o espurias, sino también sirve para estimar el tamaño en el sistema nanométrico ya que, de acuerdo a las característica de materiales nanométricos frente a la DRX, los cuales son registrados en los difractogramas respectivos, se puede aplicar la ecuación de Scherrer con los datos extraídos de su caracterización, por tal motivo, se presenta como una alternativa complementaria y una primera aproximación para la estimación del tamaño de cristalito a partir de los datos obtenidos mediante la DRX [8].

No obstante, a que la ecuación de Scherrer resulta una herramienta ampliamente empleada para la determinación del tamaño de cristalito en materiales nanométricos a través de los datos obtenidos por DRX, ello no sustituye a técnicas instrumentales más avanzadas, anteriormente mencionadas, su aplicación resulta especialmente útil en etapas iniciales de la caracterización estructural, permitiendo obtener información rápida y confiable sobre el orden cristalino y la escala nanométrica de las partículas sintetizadas [9], más aún en laboratorios que no cuentan con equipos como SEM o TEM.

Adicionalmente, se debe aclarar que el tamaño de partícula se define como la dimensión física global de una entidad sólida discreta, la cual puede estar constituida por uno o múltiples dominios cristalinos internos. En materiales pulverizados o dispersos, la partícula representa la unidad morfológica fundamental, cuya geometría y extensión pueden abarcar desde la escala micrométrica hasta la nanométrica, dependiendo del método de síntesis y de las condiciones de procesamiento [10]. Este parámetro permite describir la

organización física del material a escala mesoscópica y resulta relevante para el análisis de propiedades macroscópicas tales como la densidad aparente, el comportamiento reológico y la reactividad superficial.

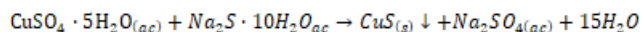
En contraste, el tamaño de cristalito corresponde a la extensión espacial de un dominio cristalino coherente dentro de la red cristalina, caracterizado por una orientación cristalográfica uniforme y una periodicidad estructural continua a escala atómica, sin interrupciones significativas causadas por límites de grano, defectos extendidos o desorden estructural. Este parámetro describe la dimensión efectiva de las regiones del material que contribuyen de manera coherente a los procesos de dispersión elástica de los rayos X, por lo que se encuentra directamente relacionado con el ensanchamiento observado en las reflexiones de difracción.

En este marco, la ecuación de Scherrer permite estimar el tamaño medio de dichos dominios cristalinos coherentes a partir de parámetros extraídos directamente de los difractogramas de DRX, específicamente la anchura integral o el ancho a media altura de las reflexiones de difracción, una vez corregidos por el ensanchamiento instrumental. El valor obtenido representa, por tanto, una longitud característica asociada a la coherencia cristalina y no una medida geométrica directa del tamaño físico de las entidades observables en el material. En consecuencia, este parámetro no debe interpretarse como el tamaño de partícula, grano o aglomerado, sino como la dimensión promedio de los dominios monocristalinos que actúan como unidades coherentes de dispersión de rayos X [11].

II. METODOLOGÍA

A. Síntesis de nanopartículas de sulfuro de cobre (CuS) por el método de la precipitación química.

Para la síntesis de nanopartículas de CuS se recurrió a la reacción de metátesis o doble desplazamiento entre dos sales inorgánicas, sulfato de cobre pentahidratado y sulfuro de sodio decahidratado, la reacción química se representa a través de la siguiente ecuación química:



Se preparó una solución acuosa de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), disolviendo una masa de 2,61 g del precursor en un volumen de 100 mL de agua destilada resultando en una solución de concentración de 0.105 M. De manera independiente, se preparó una solución de sulfuro de sodio decahidratado comercial ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), a partir de 3,78 g del reactivo en 100 mL de agua destilada resultando en una solución de concentración de 0.146 M. Para la reacción se empleó el principio del reactivo limitante, teniendo como exceso al sulfuro de sodio, tal como se deduce de las molaridades correspondientes a cada reactivo.

La solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ fue adicionada de forma controlada sobre la solución de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, la cual se mantuvo bajo agitación continua y en un sistema de reflujo. La

reacción se llevó a cabo a través de agitación magnética, a una temperatura constante de 85 °C durante un tiempo de 60 minutos, favoreciendo la formación del precipitado de sulfuro de cobre.

La secuencia de las etapas del proceso global de la reacción de precipitación para la formación de las NPs-CuS se puede observar en la figura 2 mientras que el detalle del montaje del sistema de reflujo para la síntesis se observa en la figura 3, este sistema se instaló dentro de una campana extractora debido a la alta volatilidad y a los fuertes olores que emana el sulfuro de sodio.

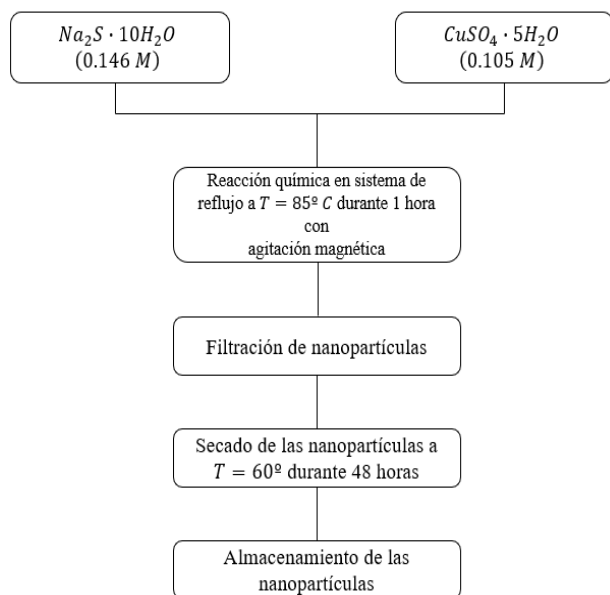


Fig. 2. Etapas de la síntesis de NPs-CuS

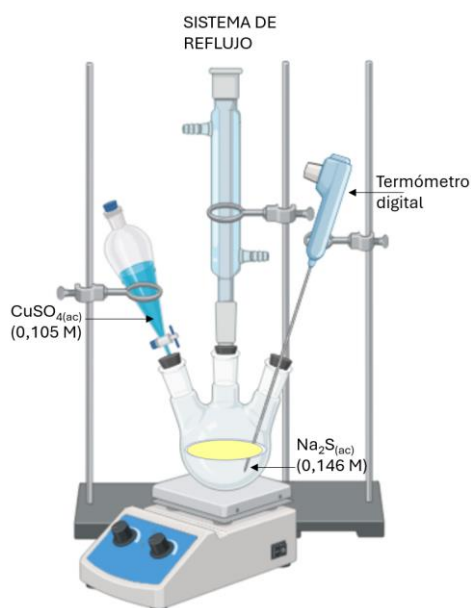
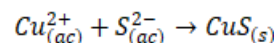


Fig. 3. Sistema de síntesis de NPs-CuS

La reacción de precipitación ocurre como resultado de la interacción entre los cationes de cobre del sulfato de cobre y los aniones sulfuro del sulfuro de sodio en solución acuosa. Los iones Cu^{2+} son aportados por la disociación del sulfato de cobre pentahidratado, mientras que los iones S^{2-} provienen de la disociación del sulfuro de sodio hidratado. Esta interacción conduce a la formación de sulfuro de cobre insoluble, de acuerdo con la siguiente ecuación química [12]:



Como resultado de la reacción de precipitación, se observó la formación de un precipitado de color oscuro, característico del CuS. Dicho precipitado fue separado mediante filtración, lavado con agua destilada para eliminar restos de reactivos no reaccionados y posteriormente secado en una estufa a 60 °C durante 48 horas.

B. Caracterización de las nanopartículas sintetizadas de sulfuro de cobre (CuS) por DRX

La caracterización estructural de las nanopartículas obtenidas se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), por el método de polvo, empleando un difractómetro Marca Bruker modelo D8 Advance, que tiene una fuente de radiación de un ánodo de cobre (Cu K α), con una longitud de onda de 0.15406 nm.

Las mediciones se realizaron en un intervalo angular comprendido entre $2\theta = 10^\circ$ y $2\theta = 90^\circ$, utilizando un incremento de paso de 0,0195°.

La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante la comparación, de los datos de los difractogramas experimentales de las NPs-CuS sintetizadas, con los datos reportados en la base ICDD (PDF 00-06-0464), correspondiente a la fase covelita [13] y [14]. Para ello, se observaron los valores de los ángulos de difracción 2θ de los planos más importantes y de mayor intensidad registrados en el difractograma de la muestra y luego se analizaron los planos de menor intensidad, llegando a un total de correspondencia de siete planos de la estructura cristalina del CuS, también se pudo observar la difracción de planos que no eran correspondientes a la fase principal, por lo que se tuvo que investigar colateralmente como fase secundaria o impurezas, generadas como parte de las etapas de síntesis, que serán explicadas posteriormente.

C. Medición del tamaño de las nanopartículas de sulfuro de Cobre (CuS) por medio de la ecuación de Scherrer

Para la estimación del tamaño de los nanocristales, se procedió al ajuste de los picos de difracción usando el software Excel, y el tamaño promedio de los cristalitas fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer, que también ha sido aplicada en otras investigaciones reportadas [15], [16], siguiendo la metodología descrita por Osorio et al. [17].

La base fundamental radica en la medición del ancho del pico a media altura (FWHM) o factor β , para ello se realizó la

sustracción del fondo o ruido, que es propio en la medición de nanomateriales. Para tener mayor aproximación en la determinación del tamaño del dominio cristalino nanométrico, resulta necesario realizar las mediciones con esmerada precisión en la determinación del FWHM para cada pico registrado en el difractograma, tal como se muestra en la figura 4.

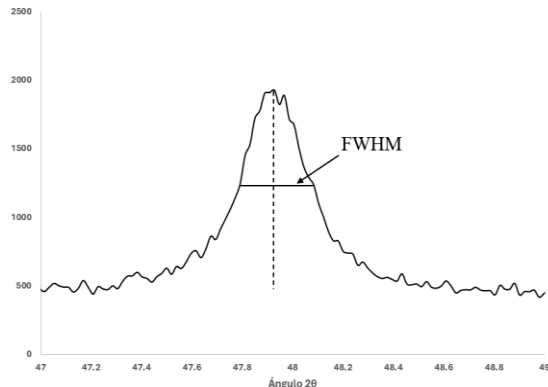


Fig. 4. Ancho del pico a media altura (FWHM) del plano (110).

Una vez obtenido los datos registrados en el difractograma se inicia con el cálculo del tamaño del dominio cristalino a través de la siguiente ecuación:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

La ecuación (1), denominada ecuación de Scherrer presenta una serie de factores, donde la mayoría de los datos corresponde a los registrados en el difractograma de la muestra, igualmente para aplicar dicha ecuación se debe tener en cuenta el tipo de radiación empleada para la difracción de rayos X, específicamente el tipo de radiación proveniente del ánodo que puede ser de cobre, cobalto, cromo hierro, entre otros metales, ya que este parámetro constituye el valor de λ de la ecuación de Scherrer [18]. Igualmente tener en consideración que en el difractograma se registra el valor del ángulo 2θ para los planos que difractan los rayos X, por lo que se debe considerar la mitad del ángulo registrado en el difractograma.

Para mayor claridad de los datos o factores se reportan en la tabla 1.

TABLA 1
FACTORES DE LA ECUACIÓN DE SCHERRER

D	Tamaño promedio de los cristalitas
K	Factor geométrico dependiente de la morfología cristalina
λ	Longitud de onda de la radiación utilizada
β	Ancho del pico a media altura del pico determinado por la ley de Bragg (FWHM)
θ	Ángulo de Bragg asociado a la difracción del plano cristalográfico de la muestra.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A. Síntesis de nanopartículas de sulfuro de cobre (CuS) por el método de la precipitación química

Realizada la síntesis de las nanopartículas de sulfuro de cobre mediante el método de la precipitación química, se obtuvo un material sólido de color oscuro de mediana densidad (4,6 a 4,8 g/cm³). La facilidad de la precipitación en la formación del CuS, se atribuye a la extremada baja solubilidad del compuesto, el cual está asociada a su producto de solubilidad (K_{ps}). Se ha reportado que el K_{ps} del CuS es del orden de 8×10^{-37} , lo que explica la rápida formación y precipitación del sólido durante el proceso de síntesis. Al finalizar la reacción entre la solución de sulfato de cobre (celeste) con la solución de sulfuro de sodio (amarilla tenue) en exceso, permitió la formación de un sistema sólido-líquido, con la presencia de un sólido oscuro denso separado de una solución incolora por filtración, dicho material sólido correspondiente a las NPs-CuS, las cuales fueron sometidos a un proceso de secado y almacenamiento [19] y [20].

B. Caracterización de las nanopartículas sintetizadas de sulfuro de cobre (CuS) por DRX

La caracterización de la fase cristalina se realizó mediante la comparación del difractograma experimental con los datos de ICDD (PDF 00-06-0464). A partir de esta comparación, se identificaron los ángulos de difracción 2θ asociados a los planos cristalográficos de mayor intensidad.

Los picos de difracción más intensos observados en la figura 5, se atribuyen a los planos (102), (103) y (110), con valores de 2θ cercanos a 29.27°, 31.78° y 47.90°, respectivamente.

Con respecto a los planos (100), (101), (108) y (116) igualmente se encuentran identificados en la ficha correspondiente a la fase covelita, con ello se puede decir que la fase dominante principal corresponde a las NPs-CuS.

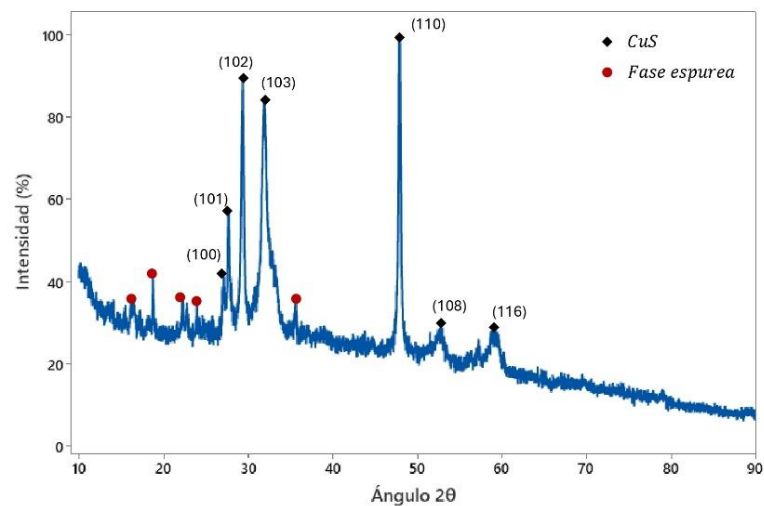


Fig. 5. Difractograma de las NPs-CuS sintetizadas

En función de estos resultados, se concluye que la muestra presenta una estructura cristalina hexagonal, característica de la covelita (CuS), cuyos parámetros de arista de celda reportados en la ficha de identificación son:

$$a = 3.792 \text{ \AA} , b = 3.792 \text{ \AA} \text{ y } c = 16.344 \text{ \AA}$$

con ángulos cristalográficos:

$$\alpha = 90^\circ , \beta = 90^\circ \text{ y } \gamma = 120^\circ$$

Estos datos de la DRX, en concordancia con los valores reportados en la literatura especializada y en los registrados experimentalmente por esta técnica instrumental, indican que el sólido oscuro formado por la síntesis de doble desplazamiento o metátesis a través del método de la precipitación química, resulta ser el sulfuro de cobre (CuS) y con respecto al ancho de los picos indican que se trata de una estructura en la escala nanométrica, tal como se aprecia en la figura 5.

En el difractograma se observó presencia de una fase espuria, correspondiente a la fase del sulfato de sodio (Na_2SO_4), ello se debe a que el exceso de cationes de sodio (Na^+) y aniones sulfatos (SO_4^{2-}) que no reaccionaron, y no fueron removidos completamente con el lavado del material precipitado. Este producto se formó durante el secado de la muestra, el cual es un subproducto del proceso de precipitación y que no altera el cálculo de Scherrer para la fase principal (Covelita), pero que se optimizará en etapas futuras con lavados por centrifugación. Este hallazgo nos permite proponer que se debe optimizar la etapa de lavado final del producto de la reacción, lo cual también, se debe considerar para futuras optimizaciones y constituir un punto de control crítico.

C. Determinación del tamaño de nanopartículas por la ecuación de Scherrer

El tamaño medio de las nanopartículas fue determinado mediante el estudio del ensanchamiento en los patrones de difracción de rayos X. Para este propósito se empleó el método de Scherrer, el cual establece una correlación directa entre la amplitud de los picos de difracción y las dimensiones de los cristalitas.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los cálculos realizados, según la ecuación (1)

TABLA 2
TAMAÑO PROMEDIO DE LOS CRISTALITOS

Ángulo 2θ	Índices de Miller	Tamaño de cristalitas
27.12°	(1 0 0)	14.01 nm
27.68°	(1 0 1)	11.36 nm
29.27°	(1 0 2)	8.78 nm
31.78°	(1 0 3)	6.43 nm
47.90°	(1 1 0)	11.17 nm
52.71°	(1 0 8)	6.33 nm
59.34°	(1 1 6)	6.62 nm

La determinación del tamaño del cristalito se centró y se inició en la reflexión (110) debido a su alta intensidad y definición en el patrón de difracción del polvo cristalino de las NPs- CuS analizadas por DRX (ver figura 5)

Los valores de los tamaños calculados en el caso de la orientación del plano (110) de 11,17 nm en comparación de los tamaños calculados en la orientación de los planos (116) de 6,62 nm, reflejan presencia de anisotropía propia de cristales del sistema hexagonal, en este caso bastante diferenciados, debido a que los parámetros de celda a y b, son iguales entre sí, con respecto al parámetro c diferente, para el caso de la covelita (CuS) la diferencia de parámetros de celda es aproximadamente de 1:4.3

Los menores tamaños de nanopartículas calculados se evidencian en el ancho del pico (103), (108) y (116), tal como se observa en la figura 5; debido a que el ensanchamiento de las reflexiones de Bragg en nanomateriales es una consecuencia directa de la reducción en el número de planos difractantes, lo que limita la interferencia destructiva en las proximidades del ángulo de Bragg, resultando en un aumento del ancho integral a media altura (FWHM) inversamente proporcional al tamaño del dominio cristalino.

La presencia de planos cristalinos pinacoidales, prismáticos y piramidales, de diferentes orientaciones espaciales traen como consecuencia que los valores de los tamaños calculados difieran según la orientación, así tenemos en el caso de la medición respecto al plano pinacoidal (100) de 14,01 nm; mientras que para la orientación del plano prismático (101) y piramidal (116), los tamaños calculados corresponden a valores de 11,36 nm y 6,62 nm, respectivamente.

Los precursores de azufre se encuentran condicionados por la cinética de liberación de los iones S^{2-} ; en el caso específico del sulfuro de sodio, dicha liberación ocurre a una velocidad considerablemente elevada. Al introducir el Na_2S en un medio acuoso, se produce una disociación prácticamente inmediata en especies Na^+ y S^{2-} , donde los iones sulfuro generados reaccionan de manera rápida con los iones Cu^{2+} , favoreciendo así la formación inicial de núcleos cristalinos de NPS-CuS y su posterior desarrollo de nanopartículas cristalinas de arreglo tridimensional correspondiente a su celda unidad del sistema hexagonal. [21].

IV. CONCLUSIONES

La síntesis de nanopartículas de sulfuro de cobre mediante el método de precipitación química permitió obtener un material nanocristalino con características estructurales definidas, evidenciando que este método químico constituye una estrategia de bajo costo para la obtención de NPs-CuS muy útiles para aplicaciones en terapia fototérmica o sensores industriales. La formación inmediata del precipitado oscuro confirma la afinidad química entre los iones, en concordancia con el bajo producto de solubilidad (K_{ps}) del CuS y la consiguiente formación de NPs-CuS.

El análisis por difracción de rayos X permitió identificar de manera inequívoca la fase cristalina correspondiente a la covelita, como fase principal, corroborada mediante la coincidencia de los picos de difracción más intensos con los datos reportados en los datos ICDD (PDF 00-06-0464). Por otro lado, en mínima presencia, se formó la fase secundaria durante la etapa del secado de la muestra, correspondiente a la fase del sulfato de sodio, lo cual nos permite recomendar que la etapa del lavado final del proceso de síntesis de NPs-CuS constituye un punto de control a ser considerado en futuras optimizaciones.

La estimación del tamaño de los nanocristales a partir del ensanchamiento de los picos de difracción, empleando la ecuación de Scherrer, permitió determinar dimensiones promedio comprendidas en el rango nanométrico desde 6,62 nm hasta 14,01 nm, propio de cristales anisotrópicos, en este caso, debido al sistema de cristalización hexagonal del CuS. Todo ello a su vez valida la efectividad del método de síntesis, el cual se encuentra en concordancia con la caracterización de las NPs-CuS, a través de la difracción de rayos y su correspondiente determinación de tamaños nanométricos.

Los valores del tamaño de las nanopartículas de CuS sintetizados por el método de la precipitación química empleando la ecuación de Scherrer son valores de aproximaciones, que deben contrastarse con mediciones a través de la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y con la medición del tamaño de hidrodinámico de partícula a través de la Dispersión dinámica de luz (DLS) en laboratorios donde se cuenten con dichos equipos.

AGRADECIMIENTO

Se agradece al Departamento Académico de Química Inorgánica de la facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por el préstamo de la campana extractora para realizar la síntesis de las nanopartículas de sulfuro de cobre.

REFERENCIAS

- [1] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño," *Mundo Nano Rev. Interdiscip. Nanociencias Nanotecnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 69–81, 2012, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167.
- [2] Q. Lu, F. Gao, y D. Zhao, "One-step synthesis and assembly of copper sulfide nanoparticles to nanowires, nanotubes, and nanovesicles by a simple organic amine-assisted hydrothermal process," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 7, pp. 725–728, 2002, doi: 10.1021/nl025551x.
- [3] A. Contreras Solar, "Caracterización fisicoquímica de nanopartículas de sulfuro de cobre biosintetizadas a partir de drenajes ácidos mineros," Tesis de Grado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú, 2023.
- [4] S. Arora, K. Kabra, K. B. Joshi, B. K. Sharma, y G. J. Sharma, "Structural, elastic, thermodynamic and electronic properties of covellite, CuS," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 582, p. 311142, 2020, doi: 10.1016/j.physb.2018.11.007.
- [5] M. Schaffie y M. R. Hosseini, "Biological process for synthesis of semiconductor copper sulfide nanoparticle from mine wastewaters," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 386–391, 2014, doi: 10.1016/j.jece.2014.01.006.

- [6] K. B. A. Ahmed y V. Anbazhagan, "Synthesis of copper sulfide nanoparticles and evaluation of in vitro antibacterial activity and in vivo therapeutic effect in bacteria-infected zebrafish," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 58, pp. 36644–36652, 2017, doi: 10.1039/C7RA05636B.
- [7] A. Cuadros-Moreno, R. G. C. Pimentel, E. S. M. Martínez, y J. Y. Fernandez, "Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas," *Lat.-Am. J. Phys. Educ.*, vol. 8, no. 4, p. 14, 2014.
- [8] S. Fatimah, R. Ragadhita, D. F. Al Huseani, y A. B. D. Nandiyanto, "How to calculate crystallite size from x-ray diffraction (XRD) using Scherrer method," *ASEAN J. Sci. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 65–76, 2022, doi: 10.17509/ajse.v2i1.37647.
- [9] M. D. L. M. C. Bautista, G. C. Ortega, y J. L. T. Reyes, "Técnicas de caracterización de nanomateriales," *Nano-Horizontes Explor. Mundo Invisible*, p. 87, 2025.
- [10] P. Kambhampati, "Nanoparticles, nanocrystals, and quantum dots: What are the implications of size in colloidal nanoscale materials," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 20, pp. 4769–4779, 2021.
- [11] C. Weidenthaler, "Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials," *Nanoscale*, vol. 3, no. 3, pp. 792–810, 2011.
- [12] A. Sobha y M. J. Panjikaran, "Electrochemical performance and energy storage capacity of copper sulphide (CuS) nanoparticles obtained by the co-precipitation method," *Next Mater.*, vol. 8, p. 100634, 2025, doi: 10.1016/j.nxmate.2025.100634.
- [13] D. Cabrera-German et al., "Assessing the chemical state of chemically deposited copper sulfide: A quantitative analysis of the X-ray photoelectron spectra of the amorphous-to-covellite transition phases," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 481, pp. 281–295, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.054.
- [14] C. H. van Oversteeg et al., "Copper sulfide derived nanoparticles supported on carbon for the electrochemical reduction of carbon dioxide," *Catal. Today*, vol. 377, pp. 157–165, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.09.020.
- [15] M. Mousavi-Kamazani, Z. Zarghami, y M. Salavati-Niasari, "Facile and novel chemical synthesis, characterization, and formation mechanism of copper sulfide (Cu₂S, Cu₂S/CuS, CuS) nanostructures for increasing the efficiency of solar cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 4, pp. 2096–2108, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11566.
- [16] J. Jung et al., "Cost-effective synthesis of copper sulfide nanoparticles and flexible films for photocatalytic and antibiotic applications," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 28, pp. 1875–1882, 2024, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.12.100.
- [17] A. M. Osorio Anaya et al., "Determinación del tamaño de nanopartículas de óxido de zinc sintetizadas empleando la ecuación de Scherrer," *Rev. Inst. Investig. Fac. minas metal. cienc. Geog.* vol. 26 n° 51, 2023., doi:10.15381/iigeo.v26i51.25344
- [18] H. M. Almanza, "Estudio estructural del compuesto ZnO dopado con cerio mediante difracción de rayos X usando el software Matlab," Tesis de grado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú, 2025.
- [19] M. E. Aparicio Ceja y G. G. Carbajal Arizaga, "Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias," *Mundo Nano Rev. Interdiscip. Nanociencias Nanotecnol.*, vol. 3, no. 2, pp. 62–72, 2010.
- [20] C. Y. Foo, H. N. Lim, A. Pandikumar, N. M. Huang, y Y. H. Ng, "Utilization of reduced graphene oxide/cadmium sulfide-modified carbon cloth for visible-light-prompt photoelectrochemical sensor for copper (II) ions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 304, pp. 400–408, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.11.004.
- [21] S. Yadav, K. Shrivastava, y P. K. Bajpai, "Role of precursors in controlling the size, shape and morphology in the synthesis of copper sulfide nanoparticles and their application for fluorescence detection," *J. Alloys Compd.*, vol. 772, pp. 579–592, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.132.