

Nanopartículas de CdS obtenidas por microondas

Samuel Martínez Ortíz, Thelma Elizabeth Serrano Quezada,
María Idalia Gómez de la Fuente

Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

mgomez@fcq.uanl.mx

Moisés Hinojosa Rivera

FIME-UANL

hinojosa@gama.fime.uanl.mx

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis de nanopartículas de CdS por medio de microondas. En el proceso se usaron Tioacetamida (TAA), CdCl₂ y una solución para variar el pH a valores de 8, 9 ó 10. El calentamiento se llevó a cabo por medio de microondas a 1000 W, durante 60 s. Los productos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Vis, análisis textural a partir de isotermas de adsorción de N₂ utilizando el método BET, microscopía de fuerza atómica (MFA) y difracción de rayos X (DRX) en polvos. Los resultados del análisis textural muestran un área superficial de hasta 106.4 m²/g. Se confirmó que el producto consiste en realidad de nanopartículas de CdS y que su tamaño depende del pH.

PALABRAS CLAVE

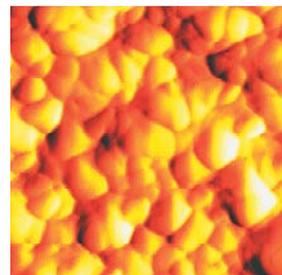
Microondas, síntesis, CdS, nanopartículas.

ABSTRACT

The results of the synthesis of nanoparticles of CdS are presented in this article. Thioacetamide (TAA), CdCl₂ and a solution for varying the pH value to 8, 9 or 10 were employed in the process. Heating was carried out by means of microwaves at 1000W during 60 s. The obtained product were characterized by means of UV-Vis spectroscopy, textural analysis from adsorption isotherms with N₂ using the BET method, atomic force microscopy (AFM) and X rays diffraction (XRD) of powders. The textural analysis shows a surface area up to 106.4 m²/g. It was confirmed that the product consists indeed of CdS nanoparticles, and that their size depends of the pH.

KEYWORDS

Microwaves, synthesis, CdS, nanoparticles.



INTRODUCCIÓN

En la época actual, la necesidad de nuevos materiales que satisfagan las características que los avances tecnológicos requieren, ha encauzado a la investigación a virar el rumbo del esfuerzo científico a una nueva era en el estudio de la ciencia de los materiales, aportando como resultado, el desarrollo de una naciente pero interesante rama del conocimiento, la nanociencia.

Las propiedades de los sólidos cristalinos son generalmente caracterizadas sin tomar como referencia su tamaño ya que éste generalmente solo tiene influencia cuando se trabaja con sistemas de tamaños menores a 10 nm.¹ El desarrollo de materiales y la síntesis de cristales inorgánicos de una manera controlable ha sido la meta de muchas investigaciones en la actualidad, cuyo principal interés es el control del tamaño.²⁻⁷

En los últimos años se ha suscitado un especial interés en semiconductores a escala nanométrica, en especial en los sulfuros de los metales de transición, semiconductores que tienen aplicación como sensores, filtros ópticos, celdas solares, sistemas fotocatalíticos, entre otras.⁶⁻⁸ Los nanocristales de los semiconductores están siendo estudiados extensivamente debido a sus propiedades ópticas, las cuales son altamente dependientes del tamaño y morfología del cristal, ya que las variaciones en las características fundamentales que se muestran en la fase de transición a la conductividad eléctrica, pueden inducirse controlando el tamaño del cristal.⁹⁻¹¹

Usando estos nuevos conocimientos, se pretende mejorar los materiales ya existentes para un uso más efectivo, tal es el caso de lo que se intenta efectuar con la síntesis de nanopartículas semiconductoras de CdS, ya que éste tiene propiedades ópticas que no se observan normalmente en otra clase de materiales semiconductores. Dichas propiedades se modifican particularmente al disminuir el tamaño de la partícula, además, éstas son diferenciadas cuando la estructura cristalina de la nanopartícula cambia.¹²⁻¹³

El material semiconductor CdS, puede presentar dos arreglos cristalinos, uno de ellos es una estructura cúbica tipo blenda de zinc y la otra es una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. Los semiconductores representan una clase de bloques

construidos a nanoescala y que han sido utilizados para construir estructuras electrónicas incluyendo los diodos emisores de luz, fotodetectores, láseres altamente eficientes y sistemas fotocatalíticos. El buen funcionamiento de un semiconductor está ligado a propiedades importantes como su cristalinidad y el tamaño de las nanopartículas. Una de las preguntas más interesantes es cómo las propiedades moleculares son muy remarcadas cuando el tamaño de las nanopartículas de los semiconductores decrece.¹⁴⁻¹⁷

En las transformaciones del estado sólido no se puede olvidar la influencia que ejercen las interacciones entre los átomos en la superficie del nanocristal, ya que éstas pueden alterar la energía relativa de la superficie de alguna de las dos fases, por lo que el tamaño debe controlarse mediante la terminación o el truncamiento del crecimiento. Para detener el proceso de crecimiento,^{10,11,18} se ha recurrido al acoplamiento de compuestos orgánicos en la superficie del nanocompuesto.

Ahora bien, en la época de los años 40 se comienza a utilizar microondas como una efectiva herramienta de calentamiento, principalmente en la industria alimenticia. Fue hasta la década de los años 80 que esta técnica fue introducida a estudios meramente científicos y su aplicación se extendió a la síntesis de materiales en altas temperaturas sin el peligro de la exposición a ellas, además, mejoró considerablemente los tiempos de proceso.

Esta técnica fue utilizada principalmente en la síntesis de compuestos orgánicos, investigaciones de las cuales se encuentran numerosos trabajos publicados.¹⁹⁻²¹ La aplicación de esta técnica en materiales inorgánicos ha avanzado más lentamente debido a que el calentamiento con microondas puede provocar una ligera variación en las propiedades mecánicas del compuesto sintetizado.²⁰ Por otra parte, se sabe que la eficacia de esta metodología se debe principalmente a las interacciones del momento bipolar de las moléculas presentes con la frecuencia de radiación, por lo tanto se puede deducir que el agua es un excelente solvente para las reacciones que involucren microondas por su alto momento bipolar. Esta ruta de síntesis se ha utilizado para producir componentes inorgánicos desde 1986.²²⁻²⁵ Comparada con otros

métodos convencionales, la síntesis por microondas tiene como ventaja que es una reacción que se realiza en poco tiempo y produce pequeñas partículas con una estrecha distribución de tamaño y alta pureza.

El objetivo planteado en este trabajo es el de sintetizar nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS) bajo un campo de microondas de 2.45 GHz provocando así un truncamiento en el crecimiento de las mismas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Reactivos

Se utilizó CdCl_2 como precursor del catión [Spectrum Quality Products, Inc; Assay 95.0%], Tioacetamida (CH_3CSNH_2) como precursor del anión [MERCK Gehalt 99.0%], KOH, Metanol y Agua Destilada.

Síntesis

Se preparó una solución con 0.1125g de Tioacetamida y una segunda solución con 0.1374g de CdCl_2 , a un volumen de 50 ml. Una tercera solución se preparó para controlar el pH de la reacción, la cual se realizó con 1.5 g de KOH a un volumen de 40 ml. Posteriormente se mezclaron las tres soluciones y se sometieron a un tratamiento térmico en un horno de microondas de 2.45 GHz a 1000 W de potencia máxima durante 60 segundos. Se controló el pH en tres niveles: 8, 9 y 10.

Los sólidos obtenidos se pasaron a tubos de ensayo, se agregó metanol como agente de lavado y posteriormente se trataron por ultrasonido en agua por 10 minutos para eliminar los subproductos, centrifugando y dejando secar las muestras a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas en la oscuridad.

Caracterización

Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante análisis de espectroscopía de UV-Vis con reflectancia difusa, Análisis Textural, Microscopía de Fuerza Atómica y Difracción de Rayos X. El análisis por UV-Vis se realizó en un aparato Perkin Elmer de UV-Vis Lambda 12 con esfera de integración Labsphere. Las pruebas texturales se realizaron en un aparato Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption. La difracción de rayos X, se llevó a cabo en un

Difractómetro Siemens D5000 utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). La intensidad fue medida en el rango entre 10° y 85° con un paso de 0.05°

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron sólidos de color anaranjado en diferentes intensidades de tono, estando éste en función del pH utilizado.

Dichos espectros de absorción del análisis por UV-Vis del nanocompuesto CdS obtenido por microondas a valores de pH: 8, 9 y 10 se muestran en la figura 1, los espectros fueron barridos de 300 a 700 nm.

Los espectros mostraron pruebas del efecto de confinamiento cuántico que indica la formación de partículas de tamaño nanométrico. Trabajos teóricos muestran que el umbral de absorción de la longitud de onda del espectro de absorción del UV-Vis proporciona una estimación razonable del tamaño de partícula,⁷ en función de la posición y espaciamiento de estos, teniendo una relación de energía de banda prohibida inversamente proporcional al cuadrado del radio, $E_g \approx 1/r^2$. Los cambios del espectro de absorción del sulfuro de cadmio cambian con el tamaño de partícula, esto demuestra que variando el pH de la reacción se pueden obtener diferentes tamaños de partículas y que esta disminución del tamaño afecta las propiedades físicas del CdS. Las partículas más grandes, que son aproximadamente de 10 nm comienzan a absorber cerca de 600 nm. Cuando el tamaño del nanocrystal disminuye el compuesto empieza a absorber a longitudes de onda más cortas (520 nm), tal es el caso del espectro de absorción de la muestra que se obtuvo controlando la reacción a pH 8, lo cual indica que al disminuir

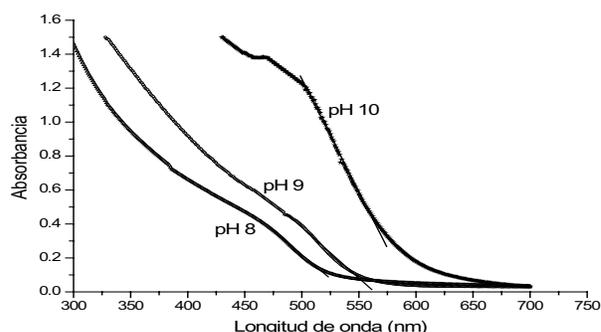


Fig. 1. Espectros UV-Vis de CdS sintetizado a diferentes valores de pH.

el valor de pH en la reacción se obtienen menores tamaños de partícula. En el espectro de absorción de la muestra que se obtuvo cuando la reacción se controló a un valor de pH 10 se puede observar claramente que se tienen partículas mayores.

Con la reducción del tamaño de partícula, el ancho de banda del semiconductor se hace mayor y hay un fenómeno observable de traslación en los espectros de emisión de la figura 1, esto es, el movimiento de la curva de absorción hacia longitudes de onda menores. A esto se le llama el efecto del tamaño cuántico de la partícula del semiconductor.^{2, 3, 5, 26} Los valores de la banda de energía prohibida del sólido fueron calculados a partir de la ecuación $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2}$, donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y $m = 1$ para una transición directa entre las bandas de valencia y de conducción. A partir de estos espectros de UV-Vis, la E_g fue calculada por extrapolación de una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa. Cuando α es igual a cero, entonces $E_g = h\nu$. La longitud de onda en nanómetros correspondiente a dicha extrapolación se convierte en unidades de energía en electrón volts (eV). Para el compuesto obtenido en los diferentes niveles de pH la extrapolación corresponde a los valores mostrados en la tabla I. En estos resultados se puede apreciar un aumento en la energía de banda prohibida en función de la disminución de tamaño de partícula, sin embargo cabe mencionar que el valor de energía de banda prohibida reportada para este compuesto es de 2.42 eV,²⁷ por lo que los valores encontrados demuestran el efecto del tamaño del nanocrystal en la estructura de bandas de este compuesto, lo cual resulta de la disminución en el deslizamiento molecular del orbital con disminución en las dimensiones atómicas del arreglo, por lo que la longitud de onda de absorción presenta un corrimiento hacia el azul.²⁸

Tabla I. Área Superficial y Energía de banda prohibida del CdS Sintetizado.

pH	Área Superficial (m ² /g)	E _g (eV)
8	106.40	2.29
9	56.66	2.20
10	47.59	2.08

Para calcular el área superficial del producto se usó el método de Brunauer-Emmett-Teller, (BET), que se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se utiliza nitrógeno como adsorbato y se determina la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio a su punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera. Los datos obtenidos son los volúmenes de gas adsorbido a una serie de presiones en la cámara de adsorción. La figura 2 muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno por el compuesto obtenido a los diferentes valores de pH utilizados.

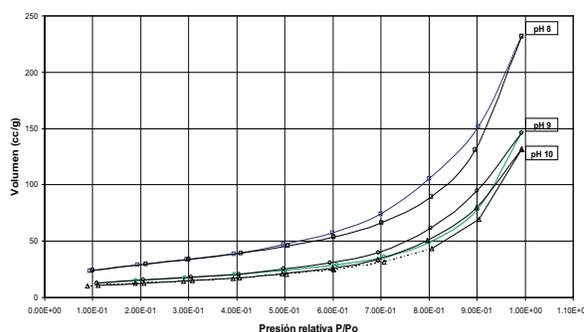


Fig. 2. Isotermas de Adsorción para el nanocompuesto CdS.

Los valores calculados del área superficial del CdS sintetizado, se muestran en la tabla I. En estos resultados puede apreciarse que se obtuvo una mayor área superficial a un menor pH.

El área superficial de las nanopartículas está íntimamente relacionada con el tamaño de éstas, por lo que se observa que existe una relación entre los resultados del área superficial con los datos obtenidos del análisis por UV-Vis. A mayor área superficial se obtiene un tamaño de partícula mucho menor y una menor absorción de longitud de onda a medida que el tamaño de la partícula decrece, en estos resultados se puede observar que en el experimento a pH 8 se obtiene un área superficial muy grande con tan solo disminuir una unidad el valor del pH de la síntesis.

Debido a la alta dispersión de las nanopartículas obtenidas a pH 8, solo fue posible preparar muestras de sólidos obtenidos a pH 10, en la figura 3 se muestra una imagen de microscopía de fuerza atómica de una de las muestras del CdS sintetizado a este pH, la imagen se obtuvo de un análisis

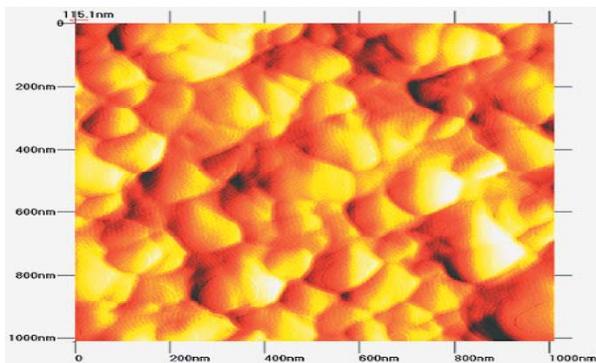


Fig. 3. Imagen de Microscopía de Fuerza Atómica del CdS sintetizado a pH 10.

del CdS sintetizado, el cual fue depositado vía precipitación de una suspensión preparada. En esta micrografía se pueden observar partículas esféricas de CdS con tamaños que van de 50 a 100nm, así como aglomerados los cuales se formaron debido a la preparación de la muestra para su análisis por esta técnica, ya que su alta área superficial y el tiempo implicado en ello favoreció la coalescencia de partículas.

El análisis mineralógico del compuesto obtenido se realizó por difracción de rayos X en polvos. En la figura 4 se presenta el espectro de difracción obtenido para una muestra sintetizada a pH 10, en donde se aprecia que éste coincide con las difracciones reportadas para el compuesto CdS con estructura de wurtzita, ésta fue determinada mediante análisis del monocristal (80-0019 JCPDS), lo cual permite asegurar que el nanocompuesto sintetizado es CdS. Así también se puede apreciar el bajo número de conteos (intensidad) lo cual es indicativo de materiales nanométricos, cuyos espectros tienden a mostrar un comportamiento tipo amorfo.²⁹

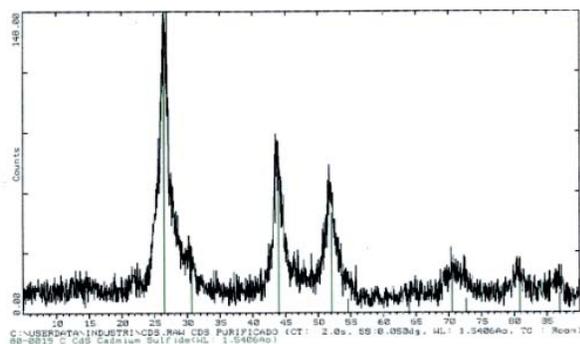


Fig. 4. Difractograma del compuesto de CdS sintetizado a pH 10.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanopartículas de CdS mediante el truncamiento de crecimiento por efecto de microondas. Existe una relación directa entre el pH de síntesis y el tamaño de nanopartícula de CdS, pero en relación inversa con el área superficial y energía de banda prohibida, obteniéndose menor tamaño de partícula a un pH de 8, con un área superficial de hasta 106.4m²/g y energía de banda prohibida de 2.29 eV.

AGRADECIMIENTOS

A los laboratorios de Vía Húmeda y Sol-Gel, así como también al laboratorio de Cerámica Tradicional ambos de la Facultad de Ciencias Químicas. Al laboratorio del programa doctoral en Ingeniería de Materiales de la FIME. A la dirección de la Facultad de Ciencias Químicas y al Programa PAICYT por el apoyo económico para el desarrollo de esta línea de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. A.P. Alivisatos. "Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals". *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 13226-13239.
2. Arnim Henglein. "Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles". *Chem. Rev.* 1989, 89, 1861-1873.
3. Cheng Tao; Suping Zheng; Helmuth Möhwald; Junbai Li. "CdS Crystal Growth of Lamellar Morphology within Templates of Polyelectrolyte/Surfactant Complex". *Langmuir.* 2003, 19, 9039-9042.
4. Ch. Barglik-Chory; Ch. Remenyi; H. Strohm; G. Müller. "Adjustment of the Band Gap Energies of Biostabilized CdS Nanoparticles by Application of Statistical Design of Experiments". *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 7637-7640.
5. Manoj E. Wankhede; Santosh K. Haram. "Synthesis and Characterization of Cd-DMSO Complex Capped CdS Nanoparticles". *Chem. Mater.* 2003, 15, 1296-1301.
6. Vijay T. John; Gary L. McPherson. "Morphology of CdS Nanocrystals Synthesized in a Mixed

- Surfactant System". *Nano Lett.* 2002, Vol. 2, No. 4, 263-268.
7. Angela Agostiano. "Synthesis and Characterization of CdS Nanoclusters in a Quaternary Microemulsion: the Role of the Cosurfactant". *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 8391-8397.
 8. Nicholas A. Kotov. "CdS Nanoparticles Modified to Chalcogen Sites: New Supramolecular Complexes, Butterfly Bridging, and Related Optical Effects". *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 3980-3992.
 9. Chien M. Wai. "Water-in-CO₂ Microemulsions as Nanoreactors for Synthesizing CdS and ZnS Nanoparticles in Supercritical CO₂". *Nano Lett.* 2002, Vol. 2, No. 7, 721-724.
 10. A. Paul Alivisatos. "Band Gap Variation of Size- and Shape-Controlled Colloidal CdSe Quantum Rods". *Nano Lett.* 2001, Vol. 1, No. 7, 349-351.
 11. Takayuki Hirai. "Stabilization of CdS Nanoparticles Immobilized on Thiol-Modified Polystyrene Particles by Encapsulation with Polythiourethane". *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 9711-9714.
 12. H. Weller. "CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift". *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 7665-7673.
 13. Lian Gao. "Synthesis and Characterization of CdS Nanorods via Hydrothermal Microemulsion". *Langmuir.* 2003, 19, 208-210.
 14. H.S. Zhou. "Coated Semiconductor Nanoparticles: The CdS/PbS System's Synthesis and Properties". *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 895-901.
 15. M. P. Pileni. "Oil in Water Micellar Solution Used To Synthesize CdS Particles: Structural Study and Photoelectron Transfer Reaction". *Langmuir.* 1994, 10, 4446-4450.
 16. Mostafa A. El-Sayed. "Picosecond Electronic Relaxation in CdS/HgS/CdS Quantum Dot Quantum Well Semiconductor Particles". *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 6381-6384.
 17. Mingyuan Gao. "Enhancement Effect of Illumination on the Photoluminescence of Water-Soluble CdTe Nanocrystals: Toward Highly Fluorescent CdTe/CdS Core-Shell Structure". *Chem. Matter.* 2004, 16, 3853-3859.
 18. Guoshong Cao. "Nanostructures and nanomaterials". Imperial College Press. 2004.
 19. C. Ludlow-Palafoz, H. Chase. "Microwave-induced pyrolysis of plastic wastes". *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 2001 22 4749-4756.
 20. G.M.B. Parkes, P.A. Barnes, G. Bond and E.L. Charsley. "Qualitative and quantitative aspects of microwave thermal analysis". *Thermochimica Acta* 356 2000 1-2 85-96.
 21. A.C. Metaxas. "Industrial Microwave Heating". Peter peregrinus Ltd, 1983.
 22. Laurel M. Sheppard. "Manufacturing Ceramics with Microwaves: The potential for Economical Production". *Ceramic Bulletin.* 67 1988 10 1656-61.
 23. Palaith David and Silberglitt Richard. "Microwaves Joining of Ceramics". *Ceram. Bull.* 68 1989 9 1600.
 24. Idalia Gómez, Maryangel Hernández, Juan Aguilar, Moisés Hinojosa. "Comparative Study of Microwave and Conventional processing of MgAl₂O₄-based Materials". *J. International Ceramics.* 30 2004 6 893-900.
 25. G. Vargas, J.C. Pérez, J. Méndez, M. Méndez, P. Pena. "Espumado por microondas de mezclas de silicato de sodio-ortofosfato cálcico dibásico". *Bol. de la Soc. Esp. de Cerámica y Vidrio.* 41 2002 5 481-486.
 26. M. P. Pileni. "Synthesis of Cadmium Sulfide in Situ in Cadmium Bis(ethyl-2-hexyl) Sulfosuccinate Reverse Micelle: Polydispersity and Photochemical Reaction". *Langmuir.* 1992, 8, 1049-1053.
 27. J. Richard Christman. "Fundamentals of Solid State Physics". John Wiley & Sons. 1988.
 28. Nathan S. Lewis and Mary L. Rosenbluth. "Theory of Semiconductor Materials", Peter peregrinus Ltd, 1983.
 29. A.A. Guzelian et al. "Synthesis of Size-Selected, Surface-Passivated InP Nanocrystals". *J. Phys. Chem.* 100 1996 17 7212-19.