

DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE NANOPARTÍCULAS DE CdS: EFECTO DEL CAMPO ELÉCTRICO Y TAMAÑO DE PARTÍCULA

ISRAEL A. LÓPEZ HERNÁNDEZ, ALEJANDRO VÁZQUEZ DIMAS, IDALIA GÓMEZ DE LA FUENTE

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ave. Universidad S/N Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza N.L., 66451 México.

Resumen

En el presente reporte se aborda el estudio de la deposición electroforética de nanopartículas de CdS, en el cual se evalúa el efecto de la intensidad del campo eléctrico externo y del tamaño de partícula sobre la formación de arreglos nanoestructurados. La síntesis de las nanopartículas se llevó a cabo vía microondas. La mayor cantidad de nanoestructuras de CdS depositadas sobre un sustrato de aluminio se logró bajo un campo eléctrico externo de 900 mV cm^{-1} y, específicamente las partículas depositadas a partir de la dispersión de nanopartículas de CdS recién sintetizadas, mostraron un patrón de ubicación colineal, dicha ubicación puede conferir al material una mayor interacción con la radiación UV-Vis. Las nanoestructuras formadas bajo un campo eléctrico de 600 mV cm^{-1} muestran una morfología elongada, dicha elongación es mayor mientras mayor es el tiempo de envejecimiento de la dispersión, este cambio en la morfología puede modificar las propiedades optoelectrónicas de los depósitos formados.

Palabras clave: Deposición electroforética, Nanopartículas, CdS, Microondas, Nanoestructuras.

1. Introducción

La deposición electroforética (DEF) es una técnica ampliamente utilizada en la formación de recubrimientos de materiales a partir de dispersiones en distintos solventes [1]. Esta técnica se fundamenta en la presencia de cargas superficiales en las partículas dispersas, las cuales por efecto de un campo eléctrico externo migran hacia el electrodo correspondiente. La fuerza responsable de la migración de las partículas es de naturaleza eléctrica, mientras que el movimiento de las partículas en el fluido genera una fuerza de fricción, la cual es de igual magnitud que la fuerza eléctrica. El balance de la fuerza eléctrica y la fuerza de fricción, manifestadas sobre una partícula con morfología esférica, es descrito por la Ley de Stokes [2]:

$$6\pi\eta RU = qE \quad (1)$$

donde η (Pa s), R (m), U (m s^{-1}), q (C) y E (N C^{-1}) son la viscosidad del medio, el radio de la partícula, la velocidad con la que se desplaza la partícula, la carga superficial de la partícula y el campo eléctrico externo, respectivamente.

Algunos reportes de revisión acerca de la DEF de nanopartículas (Np's) catalogan a esta técnica como uno de los métodos más sencillos, económicos y escalables a nivel industrial para obtener recubrimientos bidimensionales y tridimensionales de distintos materiales [3–5]. Sin embargo, en dichos reportes las menciones referentes a la DEF de nanosemiconductores tipo II-VI son escasas. Los recubrimientos de este tipo de materiales son ampliamente utilizados en aplicaciones como fotocatalisis [6] y en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos [7]. Para la formación de dichos recubrimientos se parte de una dispersión de Np's del nanosemiconductor, la obtención de dichas partículas se logra mediante distintas técnicas entre las cuales destaca la síntesis asistida por microondas, esta técnica es ampliamente utilizada debido a que los tiempos de reacción son cortos, es escalable a nivel industrial y el equipo requerido es sencillo y de bajo costo [8].

2. Parte Experimental

La síntesis de las Np's de CdS se realizó utilizando un método similar al reportado por Serrano, *et al* [9]. Se preparó una disolución 30 mM de tioacetamida (MERCK, 99%) y una disolución 30 mM de CdCl_2 (DEQ, 99%), las cuales se mezclaron en proporción estequiométrica para someterse a un tratamiento de microondas de 2.45 GHz aproximadamente a 1500 W de potencia nominal durante 60 segundos. El pH de la reacción fue fijado en un valor de 8 utilizando una disolución de KOH al 2% P/V y se utilizó citrato de sodio (DEQ, 99%) 2 mM como agente estabilizante.

A partir de la síntesis anterior se obtuvo una dispersión acuosa de Np's de CdS de cierto radio de partícula (Semana 0). Parte de la dispersión se mantuvo a temperatura ambiente en ausencia de luz durante una semana para obtener una dispersión de Np's de diferente radio de partícula (Semana 1), por crecimiento de las partículas. De manera similar, parte de esta última dispersión se mantuvo a temperatura ambiente en ausencia de luz durante una semana más para obtener una dispersión de Np's de un tercer radio de partícula diferente (Semana 2).

Para la caracterización de las Np's obtenidas se realizaron análisis de espectrofotometría UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 12) y espectrofotometría de luminiscencia (Perkin Elmer LS 55), los cuales fueron realizados directamente en dispersión acuosa.

La formación de los arreglos nanoestructurados se realizó sobre electrodos de aluminio de 3.6 cm² de área, previamente pulidos, en una celda de DEF con una distancia de 1 cm entre ellos. Los electrodos se conectaron a las terminales eléctricas de una fuente de poder de corriente directa (STEREN PRL-25) y a su vez a un multímetro digital. La dispersión de Np's de CdS se colocó dentro de la celda de DEF y se aplicó una diferencia de potencial durante un tiempo de 1 minuto. Este dispositivo es similar al utilizado por Cho, *et al* [10]. Durante la formación de los depósitos mediante DEF se impuso una diferencia de potencial de 600 y 900 mV.

Para la caracterización de los depósitos obtenidos se analizaron las imágenes capturadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio JEOL JSM-6510LV.

3. Resultados y Discusión

La Figura 1 (a) muestra los espectros de absorción de UV-Vis de las dispersiones acuosas de Np's de CdS. El corrimiento hacia el azul observado en los espectros disminuye conforme se incrementa el tiempo de envejecimiento de la dispersión acuosa de Np's de CdS, lo cual es debido a la disminución de los efectos de confinamiento cuántico que presentan las Np's de CdS al incrementar su tamaño.

Utilizando un modelo matemático empírico reportado por Yu, *et al* [11], se realizó el análisis del crecimiento de las Np's de CdS en dispersión acuosa en función del tiempo de envejecimiento de la dispersión. Dicho modelo expresa una dependencia cúbica del diámetro promedio de la partícula, D (nm), respecto a la longitud de onda de absorción del primer excitón, λ (nm):

$$D = -6.6521 \times 10^{-8} \lambda^3 + 1.9557 \times 10^{-4} \lambda^2 - 9.2352 \times 10^{-2} \lambda + 13.29 \quad (2)$$

La Tabla 1 muestra los correspondientes valores de longitud de onda de absorción del primer excitón y el radio promedio de la partícula para cada dispersión.

La Figura 1 (b) muestra los espectros de emisión de las dispersiones acuosas de Np's de CdS al ser excitadas con un haz monocromático de 390 nm. En dichos espectros se puede observar una disminución en la intensidad de la luminiscencia debido al crecimiento y a la aglomeración de las Np's de CdS, lo cual concuerda con lo observado en UV-Vis. La máxima intensidad de la luminiscencia de las Np's de CdS para todas las dispersiones se presenta a aproximadamente 600 nm.

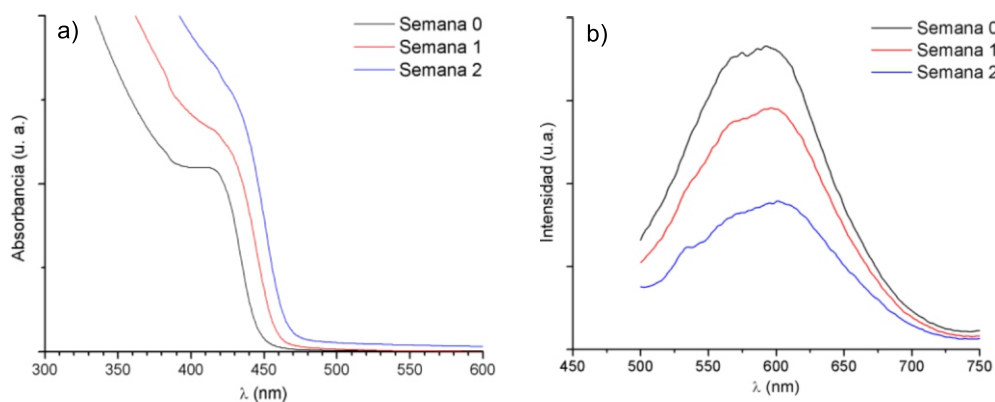


Figura 1. (a) Espectros de absorción UV-Vis de las Np's de CdS y (b) espectros de emisión de las Np's de CdS, excitadas con un haz monocromático de 390 nm.

Tabla 1. Diámetros calculados para las Np's de CdS utilizando un modelo matemático empírico.

Dispersión de Np's de CdS	Longitud de onda de absorción del primer excitón, λ (nm)	Radio promedio de la nanopartícula, R (nm)
Semana 0	446.6	2.3
Semana 1	457.9	2.6
Semana 2	466.6	3.0

La Figura 2 muestra las imágenes de MEB de los depósitos de CdS, obtenidos mediante DEF bajo un campo eléctrico externo de 600 y 900 mV cm^{-1} , a partir de cada una de las diferentes dispersiones acuosas de Np's de CdS. Las imágenes obtenidas pertenecen al sustrato de aluminio utilizado como cátodo. En dichas imágenes podemos observar diferencias en la cantidad de material depositado y en el tamaño y morfología de los aglomerados formados; entre cada uno de los depósitos obtenidos bajo diferentes parámetros de deposición.

Los depósitos formados bajo un campo eléctrico externo de 600 mV cm^{-1} presentan aglomerados de morfología elongada; mientras que los depósitos formados bajo un campo eléctrico externo de 900 mV cm^{-1} están formados por aglomerados menores de menor tamaño, los cuales presentan una morfología esférica. Por otro lado, conforme se incrementa el tiempo de envejecimiento de la dispersión utilizada para la obtención de los depósitos formados bajo un campo eléctrico externo de 600 mV cm^{-1} , el tamaño de los aglomerados presentes en el depósito es mayor y su longitud se incrementa mientras su anchura disminuye.

Una explicación para el incremento de la longitud y la disminución de la anchura de los aglomerados de mayor tamaño, es que mientras el aglomerado migra hacia el sustrato de aluminio éste se puede deformar.

La energía necesaria para deformar plásticamente un aglomerado es equivalente a la energía necesaria para desplazar las capas de iones citrato presentes en la superficie de los nanocristales que lo forman. Así, mientras mayor es el tamaño del aglomerado menor es la energía necesaria para deformarlo, ya que la fracción cristalina del aglomerado disminuye.

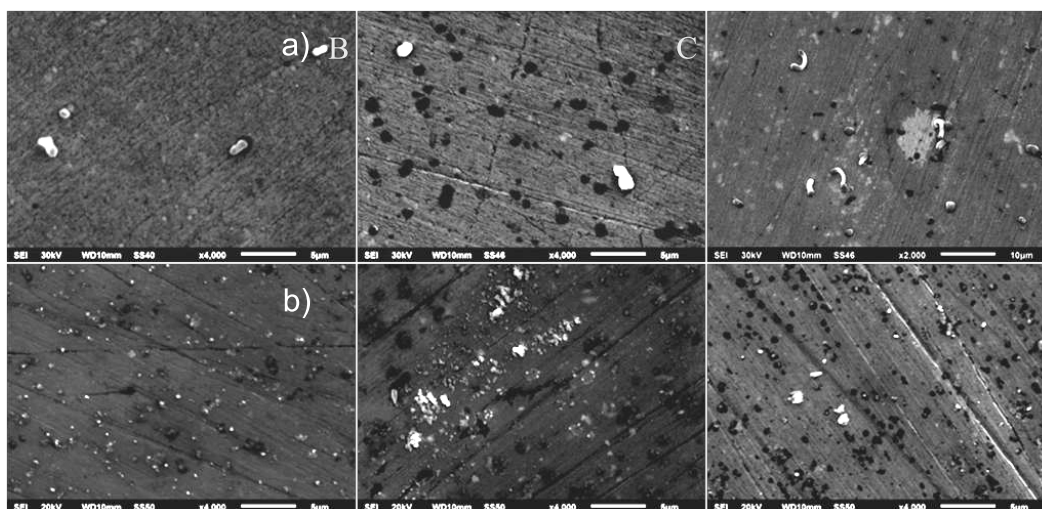


Figura 2. Imágenes de MEB de los depósitos de CdS obtenidos mediante DEF bajo un campo eléctrico externo de (a) 600 y (b) 900 mV cm^{-1} , a partir de las dispersiones Semana 0 (A), Semana 1 (B) y Semana 2 (C).

La Ley de Stokes es válida para partículas esféricas rígidas, sin embargo en nuestro caso las partículas son deformables. La deformación de la partícula se presenta debido a la acción de una fuerza, la cual es generada a causa de la presencia de esfuerzos cortantes en la superficie de la partícula. Dicha fuerza está en función del tamaño del aglomerado y de la intensidad del campo eléctrico externo.

Bajo una intensidad de campo eléctrico externo de 900 mV cm^{-1} , los aglomerados se deforman en mayor medida por lo que su velocidad electroforética disminuye y, por lo tanto, los aglomerados de menor tamaño son los que alcanzan a depositarse en el sustrato de aluminio.

En base a las imágenes de SEM de los depósitos de CdS, podemos afirmar que el efecto de la intensidad del campo eléctrico externo sobre la fuerza de deformación es mayor que el efecto del tamaño del aglomerado.

4. Conclusiones

Las nanoestructuras formadas bajo un campo eléctrico de 600 mV cm^{-1} presentan una morfología elongada, en contraste con las nanoestructuras obtenidas a 900 mV cm^{-1} , las cuales son de morfología esférica; dicha diferencia se manifiesta debido a la deformación que presentan los aglomerados durante su trayecto hacia el electrodo, la cual aumenta al incrementar la intensidad del campo eléctrico externo y el tamaño del aglomerado.

5. Referencias

- [1] J. H. Masliyah, y S. Bhattacharjee, *Electrokinetic and colloid transport phenomena*, Wiley, Hoboken, 2006.
- [2] F. Durst, *Fluid mechanics: An introduction to the theory of fluid flows*, Springer, Berlin, 2008.
- [3] A. R. Boccacini, J. A. Roether, B. J. C. Thomas, M. S. P. Shaffer, E. Chavez, E. Stoll, y E. J. Minay, The electrophoretic deposition of inorganic nanoscaled materials, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 114(2006), pp. 1-14.
- [4] L. Besra, y M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Progress in Materials Science* 52(2007), pp. 1-61.
- [5] I. Corni, M. P. Ryan, y A. R. Boccacini, Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology, *Journal of the European Ceramic Society* 28(2008), pp. 1353-1367.
- [6] J. S. Jang, K. Y. Yoon, X. Xiao, F. R. F. Fan, y A. J. Bard, Development of a potential Fe_2O_3 -based photocatalyst thin film for water oxidation by scanning electrochemical microscopy: Effects of $\text{Ag-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite and Sn doping, *Chem. Mater.* 21(2009), pp. 4803-4810.
- [7] M. E. Itkis, A. Yu, y R. C. Haddon, Single-walled carbon nanotube thin film emitter-detector integrated optoelectronic device, *Nano Lett.* 8(2008), pp. 2224-2228.
- [8] S. Das, A. K. Mukhopadhyay, S. Datta, y D. Basu, Prospects of microwave processing: An overview, *Bull. Mater. Sci.* 32(2009), pp. 1-13.
- [9] T. Serrano, I. Gómez, R. Colás, y J. Cavazos, Synthesis of CdS nanocrystals stabilized with sodium citrate, *Colloids and Surfaces A* 338(2009), pp. 20-24.
- [10] J. Cho, K. Konopka, K. Roźniatowski, E. García, M. S. P. Shaffer, y A. R. Boccacini, Characterisation of carbon nanotube films deposited by electrophoretic deposition, *Carbon* 47(2009), pp. 58-67.
- [11] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, y X. Peng, Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals, *Chem. Mater.* 15(2003), pp. 2854-2860.