



Síntesis de nanopartículas de CdS por vía hidrotermal

E. Montes Ramírez¹, J. Guzmán Mendoza¹, J. R. Gonzalez², P. Santiago-Jacinto³, G. Rodríguez-Gattorno¹ y E. Reguera¹

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional,
Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

²Laboratorio de Análisis Estructural del Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales Universidad de la Habana
Ciudad de la Habana, Cuba

³Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

Resumen

En este trabajo se reportan las propiedades derivadas de la caracterización de nanopartículas [NPs] de CdS estabilizadas con Acido 3-Mercaptopropinico [AMP], por síntesis vía hidrotermal a una temperatura de 180°C, variando el tiempo de reacción, entre 20 a 160 minutos. En estas condiciones de reacción, se observa una fina distribución de tamaños, según indica el pico excitónico del espectro de UV-Vis. Al regular la temperatura de reacción se puede tener un control sobre el tamaño promedio de más NPs sintetizadas.

Introducción

En décadas recientes se ha demostrado la estrecha relación entre el tamaño de las NPs y propiedades tales como punto de fusión, calor específico, comportamiento óptico, magnético, etc. [1]. Las NPs semiconductoras han sido especialmente interés, debido a las propiedades ópticas y eléctricas que presentan en función de su tamaño. Las propiedades que presentan estos materiales hacen de interés su estudio para aplicaciones en la industria electrónica, o como nos interesa en nuestro caso, como marcadores fluorescentes bioquímicos [2]. Se han reportado excelentes propiedades ópticas en relación al tamaño en las NPs de CdS, lo cual hace de especial interés el desarrollo y estudio de las mismas, por métodos más sustentables [5].

Procedimiento Experimental

La síntesis por vía hidrotermal de las NPs de CdS, se llevará a cabo con el método Guo como se reporta en la literatura [4-5] con algunas variantes. Utilizando como precursores CdCl₂, [AMP] como estabilizador de superficie de las NPs, Na₂S y NaOH para ajustar el PH de la disolución. La relación de concentración entre los precursores [CdCl₂][AMP][Na₂S] utilizada es 1:2,4:0.5 con el fin de obtener una fina distribución de tamaños [4,5]. En 10ml de agua desionizada se agregan 0.0027g de CdCl₂ y 3.15μl de AMP, y procedemos a darle una agitación para homogeneizar la solución, por medio de un agitador ultrasónico por 15 minutos; a continuación se ajusta el PH a 8.9 añadiendo gota a gota la solución 1M de NaOH. La solución obtenida es purgada con N₂ durante 30 minutos con el fin de remover el O₂ y los sulfuros de hidrogeno disueltos. A la par se prepara una solución de Na₂S (0.03M), de la cual se añaden inmediatamente después a la solución de CdCl₂ + AMP después de ser purgada con N₂. Posteriormente se coloca dentro de una autoclave de acero

inoxidable, con un recipiente de teflón, la cual se mantiene a temperatura de reacción de 180°C dentro de una mufla, variando el tiempo de reacción (20 a 160 min). Terminado este tiempo, es enfriada con agua a temperatura ambiente y las dispersiones coloidales son mantenidas en embases opacos para su posterior caracterización.

Resultados y Análisis

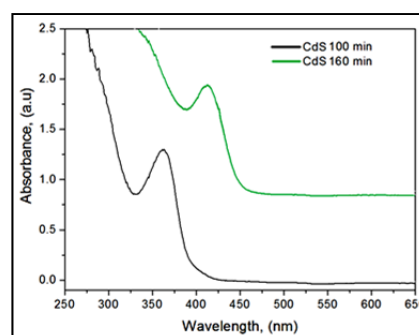


Fig. 1 Espectro de absorción de NPs de CdS estabilizadas con AMP, síntesis por vía hidrotermal a 180°C a diferentes tiempos de reacción.

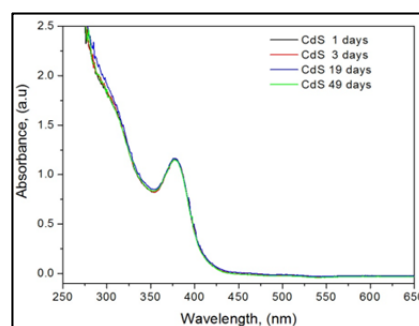


Fig. 2 Variación en los espectros de absorción de las NPs de CdS (síntesis por vía hidrotermal a 180°C, 120min), en relación al tiempo.

La Figura 1 muestra los espectros de absorción de UV-Vis de las NPs de CdS a dos diferentes tiempos de síntesis (100 -160 min), se observan un desplazamiento del pico excitónico a mayores longitudes de onda en tiempo de reacción largos. La Figura 2 muestra que durante el almacenamiento no existen desplazamientos del pico.



Es posible determinar, como primer acercamiento, el tamaño de partícula por medio de los espectros de UV-Vis como ya se ha reportado por medio de un polinomio en función de la absorbancia [6].

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

	100 min	120 min	160 min
λ	384 nm	405 nm	442 nm
D	2.90 nm	3.55 nm	4.93 nm

Tabla 1 Tamaño promedio de las NPs de CdS, en relación al tiempo de reacción, empleando la $\lambda_{1/2}$ de los espectros de absorción.

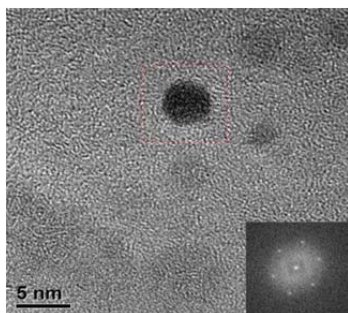


Fig. 3 Micrografía de HRTEM de NPs de CdS. Recuadro b: FFT de la partícula de CdS.

Los tamaños de partícula que nos arroja empleando la expresión en función de la $\lambda_{1/2}$ de los espectros de absorción varían entre valores de 3 a 5 nm. En la Fig. 3 se muestra la micrografía de HRTEM, hecha a las NPs de CdS y podemos observar partículas dispersas con un diámetro aproximado de 5 nm.

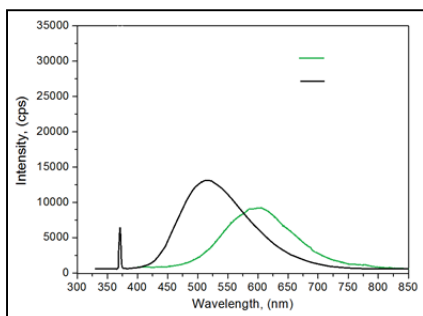


Fig. 4 Espectro de Fotoluminiscencia de las NPs de CdS (80 min con $\lambda_{exc}=370$ nm, 120 min con $\lambda_{exc}=390$ nm) obtenidas por vía hidrotermal a 180 oC con diferentes tiempo de reacción.

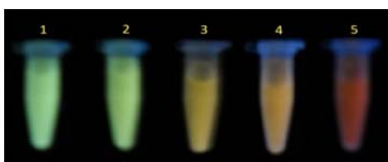


Fig. 5 La fotografía muestra NPs de CdS obtenidas por vía hidrotermal a 180°C con diferentes tiempos de reacción (1=80 min, 2=100 min, 3=120min, 4=140 min, 5=160min). Las muestras son excitadas con una lámpara UV de 365nm de longitud de onda y 4 Watt de potencia.

En la Fig. 4, se muestra los espectros de emisión de 2 de las muestras a diferentes tiempos de reacción, y se observa un desplazamiento al rojo en el máximo de emisión en relación a mayor tiempo de reacción, en la Fig. 5 en la cual tenemos las 5 muestras excitadas a una misma λ , se ve de manera más clara el desplazamiento a mayores longitudes de onda en relación al tiempo de síntesis.

Conclusiones

Existe una fuerte relación en el tiempo de reacción, con el tamaño promedio de las NPs, así como de sus propiedades ópticas, como se observa en los datos arrojados por las técnicas de caracterización.

En el caso de los máximos de absorción de los espectros de UV-Vis se aprecia desplazamientos al rojo a mayor tiempo de reacción, pero una vez en etapa de almacenamiento no existen desplazamientos del pico, lo que nos muestra una estabilidad de las NPs debido al AMP.

En la micrografía de HRTEM, tenemos que el tamaño de partícula observado, corresponde al determinado con los espectros de UV-Vis.

De igual manera podemos observar un desplazamiento al rojo en el máximo de emisión en relación a mayor tiempo de reacción.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo a la SIP-IPN a través del proyecto SIP-2010057.

Referencias

- [1] A. P. Alivisatos. "Perspectives on the Physical Chemistry of semiconductor Nanocrystals" J. Phys Chem. 100, 13226-13239. (1996)
- [2] C.N.R. Müller & Co "The chemistry of Nanomaterials" Chapter 2, 15-17 (2004)
- [3] Wang F., Beng W. Zhang Y., Fan X. & Wang M. "Luminicent nanomaterials for biological labeling" Nanotechnology, 17 R1-R13, (2006)
- [4] Guo J. & Co "Systematic Study of the Photoluminescence Dependence of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals on the Reaction Conditions" J. Phys. Chem. B 109, 17467-17473, (2005)
- [5] J.R. González & Co "Nanopartículas de CdS Estabilizadas con AMP: Síntesis hidrotermal" R. C. Química V.XX No1, 77-83 (2008)
- [6] W. William Yu & Co, "Experimental Determination of Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals" Chem Mater 15, 2854-2860. (2003)