

Síntesis de nanopartículas de ZnS vía microondas

Alejandro Vázquez Dimas^A, Israel Alejandro López Hernández^B,
Idalia Gómez De La Fuente^B, Juan Antonio Aguilar Garib^A

^A Programa de Doctorado en Ingeniería de Materiales. FIME-UANL

^B Facultad de Ciencias Químicas, UANL

mgomez@fcq.uanl.mx

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis de nanopartículas de ZnS a partir de ZnSO₄, utilizando un horno de microondas convencional de 1650 W en pruebas de 60 segundos. Los productos obtenidos se analizaron mediante espectrofotometría UV-vis, difracción de rayos-X, FT-IR, luminiscencia y microscopía electrónica de transmisión. Los resultados muestran la obtención de nanopartículas de ZnS con un tamaño aproximado de 15 nm y una morfología hexagonal, observándose además, propiedades de fotoluminiscencia en las dispersiones obtenidas.



PALABRAS CLAVE

Nanopartículas, ZnS, microondas, ZnSO₄, tiocetamida, luminiscencia.

ABSTRACT

The results of synthesis of ZnS nanoparticles from ZnSO₄ employing a conventional microwave oven of 1650 W in tests of 60 seconds are shown. The obtained products were characterized by means of UV-Vis spectrophotometry, X-ray diffraction, FT-IR, luminescence and transmission electron microscopy. The results confirmed the presence of ZnS nanoparticles of 15 nm with hexagonal morphology, luminescence properties were also noticeable.

KEYWORDS

ZnS, nanoparticles, microwaves, ZnSO₄, tiocetamida, luminescence.

INTRODUCCIÓN

Debido a que las propiedades electromagnéticas presentan una dependencia estrecha con el tamaño de la partícula y la morfología del material, una de las principales líneas de investigación que ha tomado auge en los últimos años ha sido la síntesis de materiales en escala nanométrica, los cuales son la base de nuevas tecnologías en el área de los semiconductores y propiedades óptoelectrónicas.

Entre las nanopartículas semiconductoras que es posible producir se encuentran el CdS¹, CdSe², CdTe³, ZnS⁴, ZnSe⁵. De entre ellos el ZnS es uno de los más utilizados en dispositivos ópticos debido a su alto índice de refracción y alta transmisión en el rango del visible⁶, además de que su uso representa un menor impacto ambiental.

Existen distintas rutas reportadas para la síntesis de nanopartículas de semiconductores, siendo las más utilizadas la evaporación térmica^{7,8} solvotermal,^{9,10} y microondas^{11,12}, (MW). Cada una de ellas tiene sus propias características: la evaporación térmica consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar, se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría y se requiere un control preciso de las condiciones de trabajo para modificar la morfología de la capa depositada; la síntesis solvotermal es una técnica en la cual la reacción ocurre en un recipiente a presión en la que los solventes se calientan a alta temperatura, sin embargo los tiempos de reacción son largos; mientras que se argumenta que la técnica de irradiación con MW permite una dispersión estrecha de tamaños de partícula, aunque aun se requiere tener un control más preciso en el tamaño y morfología como en las otras técnicas.

La propuesta de irradiación por microondas es similar a la técnica solvotermal pero llevándola a cabo a presión atmosférica y suministrando la energía para el calentamiento con microondas. La temperatura es menor que en el caso solvotermal porque está regida por la presión, pero se supone que como la energía va al seno de la solución la reacción será más rápida.

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis de nanopartículas de ZnS en dispersión acuosa, las cuales se obtuvieron utilizando un horno de microondas.

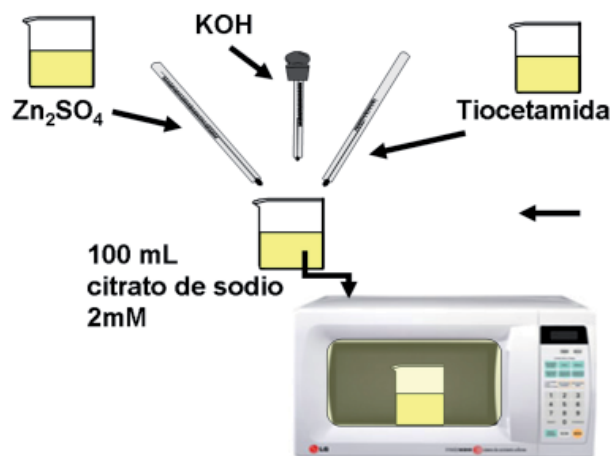


Fig. 1. Esquema del procedimiento para obtener ZnS.

EXPERIMENTACIÓN

Síntesis

Se prepararon dos soluciones 30 mM de $ZnSO_4$, y tiocetamida y a partir de su mezcla estequiométrica que posteriormente se diluyó con agua destilada, agregando citrato de sodio para obtener una

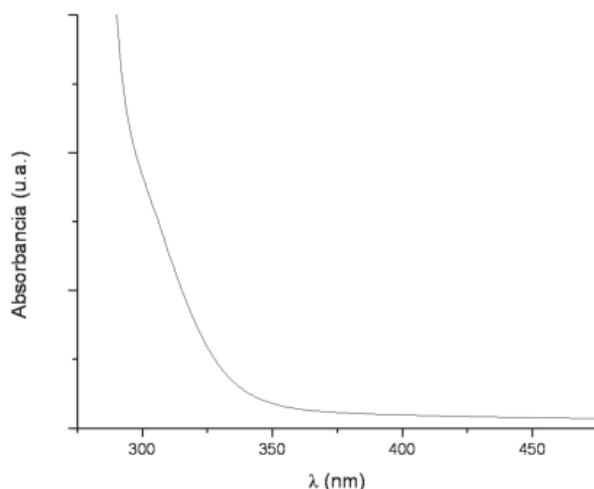


Fig. 2. Espectros de absorción para las dispersiones sintetizadas bajo las distintas condiciones.

concentración de 2mM, se ajustó el pH a 8 con una solución saturada de KOH. La mezcla fue expuesta a microondas de 2.45 GHz y 1650 W de potencia nominal durante 60 segundos (figura 1).

CARACTERIZACIÓN

Las dispersiones obtenidas se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis, luminiscencia, FT-IR y difracción de rayos-X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se presenta el espectro de absorción para la dispersión después de 60 segundos de exposición. Se puede apreciar que prácticamente no muestra absorbancia a energías menores que la de la banda prohibida (E_g), mientras que por encima de ésta la absorbancia crece de manera casi exponencial. El valor calculado de E_g a partir de dicho espectro es de alrededor de 3.6 eV, lo cual concuerda con el valor reportado para el ZnS ¹³. No se observan efectos de confinamiento cuántico, lo cual sugiere tamaños superiores a los 10 nm¹⁴.

En la figura 3 se muestra el espectro de fotoluminiscencia para las partículas obtenidas. Se encontró un pico máximo de emisión cerca de los 395 nm y un pico máximo de excitación a los 350 nm. Estos valores sugieren que se trata de ZnS, lo cual se puede confirmar mediante difracción de rayos X (figura 4). Se presentan señales que corresponden al ZnS en fase cúbica (JCPDS 75-1534), y con esta información complementaria se puede afirmar que es ZnS.

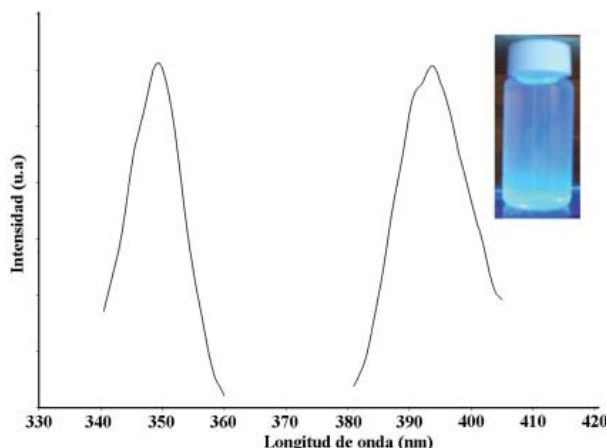


Fig. 3. Espectro de luminiscencia para la dispersión obtenida, el recuadro presenta a la dispersión bajo irradiación de luz UV de 305 nm de longitud.

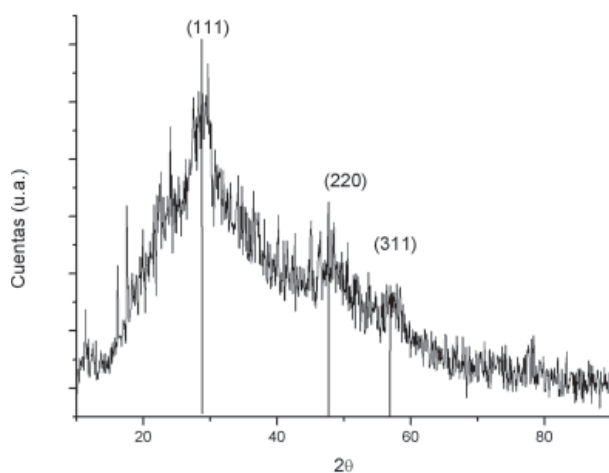


Fig. 4. Difractograma del ZnS sintetizado.

Además el espectro infrarrojo de la muestra (figura 5) corresponde al del ZnS, aunque se aprecian bandas de absorción entre 1700 y 1000 cm^{-1} que corresponden a citrato de sodio absorbido por el sólido.

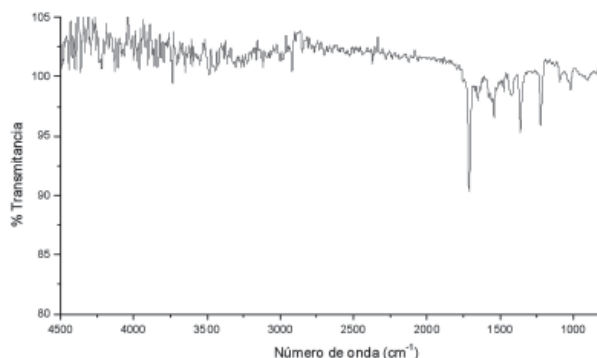


Fig. 5. Espectro infrarrojo de la muestra de ZnS.

El ancho y el ruido observado en las señales se pueden considerar característicos de sistemas nanométricos, sin embargo se requiere una prueba adicional, en este caso observar y medir el tamaño de las partículas mediante microscopía electrónica de transmisión, la figura 6 muestra aglomerados de nanopartículas de ZnS, con tamaños individuales promedio de 15 nm y morfología hexagonal (figura 7). Los tamaños de las partículas son consistentes con lo esperado a partir de los espectros de UV-Vis.

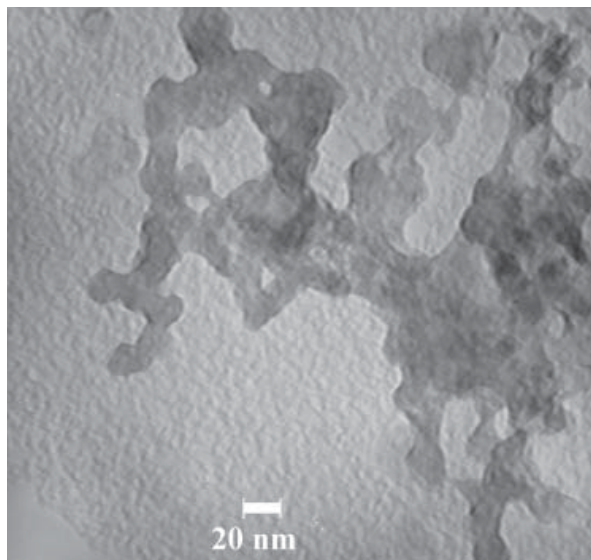


Fig. 6. Micrografía del ZnS obtenido.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten confirmar que la síntesis de nanopartículas de ZnS por medio de microondas es posible, las partículas en dispersión acuosa exhibieron

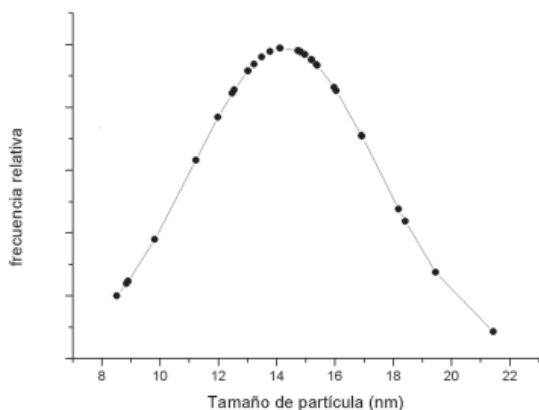


Fig. 7. Distribución de tamaño de las partículas obtenidas.

propiedades de fotoluminiscencia dando una coloración verde azulada al ser irradiadas con luz UV de 305 nm.

Por medio de difracción de rayos X se confirmó la presencia de ZnS en fase cúbica, mientras que la observación mediante TEM permite estimar que dichas partículas presentan tamaños aproximados de 15 nanómetros y morfología hexagonal.

Es posible especular a partir de los resultados que los valores son semejantes a los que se obtendrían mediante síntesis solvotermal, pero en menor tiempo.

AGRADECIMIENTOS

A los laboratorios de Vía Húmeda y Sol-Gel de la Facultad de Ciencias Químicas y al Laboratorio del Programa de Doctorado en Ingeniería de Materiales de la FIME.

BIBLIOGRAFÍA

1. K. Yong, Y. Sahoo, M. T. Swihart, P. N. Prasad. Shape Control of CdS Nanocrystals in One-Pot Synthesis. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, 2447-2458.
2. G. Zlateva, Z. Zhelev, R. Bakalova, I. Kanno. Precise Size Control and Synchronized Synthesis of Six Colors of CdSe Quantum Dots in a Slow-Increasing Temperature Gradient. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 6212-6214.
3. R. Osovsky, V. Kloper, J. Kolny-Olesiak, A. Sashchiuk, E. Lifshitz. Optical Properties of

CdTe Nanocrystal Quantum Dots, Grown in the Presence of CdO Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, 10841-10847.

4. J. Ziegler, A. Merkulov, M. Grabolle, U. Resch-Genger, T. Nann. High-Quality ZnS Shells for CdSe Nanoparticles: Rapid Microwave Synthesis. *Langmuir* 2007, 23, 7751-7759.
5. H. Zhong, Z. Wei, M. Ye, Y. Yan, Y. Zhou, Y. Ding, C. Yang, Y. Li. Monodispersed ZnSe Colloidal Microspheres: Preparation, Characterization, and Their 2D Arrays *Langmuir*. 2007, 23, 9008-9013.
6. Y. Zhao. Low-Temperature Synthesis of Hexagonal (Wurtzite) ZnS Nanocrystals. *JACS Communications*, 2004, 126, 6874-6875.
7. S. Kar, S. Chaudhuri. Controlled Synthesis and Photoluminescence Properties of ZnS Nanowires and Nanoribbons. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 3298-3302.
8. Y. Zhu, Y. Bando, D. Xue, D. Golberg. Nanocable-Aligned ZnS Tetrapod Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 16196-16197.
9. Q. Zhao, Z. Zhang, X. Bai. Size-selective Synthesis of Zinc Sulfide Hierarchical Structures and Their Photocatalytic Activity. *Crystal Growth & Design*. 2006, 0, 1-6.
10. X. Chen, H. Xu, F. Zhao, W. Lin, G. Lin, Y. Fu. Kinetically Controlled Synthesis of Wurtzite ZnS Nanorods through Mild Thermolysis of a Covalent Organic-Inorganic Network. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 3100-3106.
11. M. Chu, X. Shen, G. Liu. Microwave Irradiation Method for the Synthesis of Water-Soluble CdSe Nanoparticles with Narrow Photoluminescent Emission in Aqueous Solution. *Nanotechnology*. 2006, 17, 444-449.
12. S. Martínez, T. Serrano, M. I. Gómez, M. Hinojosa. Nanopartículas de CdS Obtenidas por Microondas. *Ingenierías*. 2006, 9, 26-31.
13. T. Trindade. Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives. *Review. Chem. Mater.* 2001, 13, 3843-3858.
14. A. P. Alivisatos. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 13226-13239.