

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y
ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE CADMIO.

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICA

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

ALBA MARÍA JUMBO NOGALES
alba.jumbo@epn.edu.ec

Director: César Augusto Costa Vera, PH.D.
cesar.costa@epn.edu.ec

QUITO, ENERO 2019

DECLARACIÓN

Yo Alba María Jumbo Nogales, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.



Alba María Jumbo Nogales

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Alba María Jumbo Nogales, bajo mi supervisión.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large, stylized loop at the top and a smaller, more intricate signature below it.

César Augusto Costa Vera, Ph.D.
Director del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por haber confiado sin dudar en mis capacidades. A mis padres, María y Patricio, por ser el apoyo más grande durante todos estos años de mi vida.

A mi director de tesis, el Dr. César Costa Vera, por su guía a lo largo de esta fantástica experiencia y su apoyo constante en cada etapa de este trabajo.

A la doctora Margarita Sánchez Domínguez, del Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (Monterrey, México), por su invaluable colaboración y consejos para el desarrollo de este trabajo. A Arturo, Javier, Manuel y al resto de compañeros del laboratorio en CIMAV, por su ayuda y enseñanzas durante mi estancia.

A la doctora Tzarara López, del Centro de Investigaciones en Óptica (León, México), por su apoyo durante mi estancia de investigación sobre Puntos cuánticos en celdas solares. A Christopher Rosiles, del equipo de NAFOMA del CIO, por su ayuda con la preparación de las muestras y el análisis con TEM.

A mis profesores y amigos, por haberme compartido sus conocimientos, especialmente a Gabriela Chicango, Camilo Díaz, Santiago Bernal y demás compañeros del laboratorio de Espectroscopía, quienes colaboraron en múltiples aspectos de este trabajo.

DEDICATORIA

A mis padres, quienes han construido las bases de mi formación y jamás frenaron mi curiosidad. Por haber sido mi mayor apoyo al continuar en esta maravillosa aventura.

A mis hermanas: Belén, Nazareth y Sofía, por contagiarme su entusiasmo día a día.

A Pablo, mi “aliado macroscópico” más pertinaz.

A mis abuelitos Armando e Inés.

Índice general

Índice de Figuras	VII
Índice de Tablas	X
Resumen	XIII
Abstract	XIV
1. Introducción	1
2. Fundamento Teórico	4
2.1. Nanopartículas	4
2.1.1. Sulfuro de cadmio	5
2.1.2. Estructura cristalina y propiedades ópticas de nanopartículas de CdS.	5
2.2. Microemulsiones	7
2.2.1. Hidrocarburos	7
2.2.2. Surfactantes	8
2.3. Ecuación de Brus.	8
2.4. Relación de Tauc.	9
2.5. Fluorescencia	10
2.6. Técnicas de caracterización.	11
2.6.1. “Dynamic Light Scattering” (DLS).	11
2.6.2. “Transmission Electron Microscopy” (TEM).	12
2.6.3. “Scanning Electron Microscopy” (SEM).	12
3. Metodología	14
3.1. Síntesis química de nanopartículas de CdS.	14
3.1.1. Sistema AAH (agua-AOT-heptano).	15
3.1.2. Sistema AAHex (agua-AOT-hexano).	15
3.1.3. Sistema SIAT (synperonic-isooctano-agua-tiol).	16
3.1.4. Sistema GA (goma de mezquite-agua).	16
3.2. Caracterización óptica.	18
3.2.1. Caracterización con los espectros de absorbancia.	18
3.2.2. Caracterización con los espectros de fluorescencia.	20
3.2.3. Caracterización con “Dynamic Light Scattering” (DLS).	21

3.3.	Caracterización con microscopía electrónica.	23
3.3.1.	Caracterización con “Transmission Electron Microscopy” (TEM). . .	23
3.3.2.	Caracterización con “Scanning Electron Microscopy” (SEM).	24
4.	Resultados y discusión	25
4.1.	Sistema AAH(agua-AOT-heptano).	25
4.1.1.	Caracterización:	26
4.1.1.1.	Caracterización mediante el análisis de espectros de absor- bancia.	26
4.1.1.2.	Caracterización mediante el análisis de espectros de fluo- rescencia.	28
4.1.1.3.	Caracterización mediante la aplicación de “Dynamic Light Scattering” (DLS).	29
4.1.1.4.	Caracterización mediante el análisis con “Transmission Elec- tron Microscopy” (TEM).	29
4.1.1.5.	Caracterización mediante el análisis con “Scanning Electron Microscopy” (SEM).	30
4.2.	Sistema AAHex (agua-AOT-hexano).	31
4.2.1.	Caracterización:	31
4.2.1.1.	Caracterización mediante el análisis de espectros de absor- bancia.	31
4.2.1.2.	Caracterización mediante el análisis de espectros de fluo- rescencia.	34
4.3.	Sistema SIAT (syncperonic-isooctano-agua-tiol).	35
4.3.1.	Caracterización:	36
4.3.1.1.	Caracterización mediante el análisis de espectros de absor- bancia.	37
4.3.1.2.	Caracterización mediante el análisis de espectros de fluo- rescencia.	38
4.3.1.3.	Caracterización mediante la aplicación de “Dynamic Light Scattering” (DLS).	39
4.3.1.4.	Caracterización mediante el análisis con “Transmission Elec- tron Microscopy” (TEM).	40
4.4.	Sistema GA (goma de mezquite-agua).	41
4.4.1.	Caracterización mediante el análisis de espectros de absorbancia. . .	42
4.4.2.	Caracterización mediante el análisis de espectros de fluorescencia. . .	43
4.4.3.	Caracterización mediante la aplicación de “Dynamic Light Scatte- ring” (DLS).	43
5.	Conclusiones	45
	Bibliografía	46
A.	Espectros de absorbancia	50

Anexos	50
A.1. Sistema AAH(agua-AOT-heptano).	50
A.2. Sistema AAHex (agua-AOT-hexano).	51
A.3. Sistema SIAT (synperonic-isooctano-agua-tiol).	52
A.4. Sistema GA (goma de mezquite-agua).	53
B. Gráficos Tauc	54
B.1. Sistema AAH(agua-AOT-heptano).	54
B.2. Sistema AAHex (agua-AOT-hexano).	55
B.3. Sistema SIAT (synperonic-isooctano-agua-tiol).	56
B.4. Sistema GA (goma de mezquite-agua).	57
C. Espectros de fluorescencia	58
C.1. Sistema AAH(agua-AOT-heptano).	58
C.2. Sistema AAHex (agua-AOT-hexano).	59
C.3. Sistema SIAT (synperonic-isooctano-agua-tiol).	60
C.4. Sistema GA (goma de mezquite-agua).	61
D. Análisis DLS.	62
D.1. Sistema AAH (agua-AOT-heptano).	63
D.2. Sistema SIAT (synperonic-isooctano-agua-tiol).	64
D.3. Sistema GA (goma de mezquite-agua).	68
E. Imágenes SEM y TEM.	69
E.1. Sistema SIAT (synperonic-isooctano-agua-tiol).	69

Índice de figuras

2.1. Estructuras cristalinas presentadas por el sulfuro de cadmio.	5
2.2. Estructura de bandas del CdS que presenta una estructura cristalina hexagonal (wurzita).	6
2.3. Gráfico de Jablonski.	11
3.1. Esquema de síntesis de nanopartículas de CdS en micelas inversas.	17
3.2. Espectro de absorbancia para la muestra de NPs de CdS en heptano y tiol con $\omega = 5$	19
3.3. Gráfico de Tauc para la muestra de NPs de CdS en heptano y tiol con $\omega = 5$	20
3.4. Espectro de fluorescencia y pico de emisión para la muestra de NPs en heptano con $\omega = 5$ y tiol.	21
3.5. Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en heptano y tiol con $\omega = 5$	22
3.6. Micrografías TEM obtenidas para las nanopartículas en heptano y dodecanotiol con $\omega = 5$	23
3.7. Micrografías SEM de las muestras de nanopartículas en heptano con $\omega = 5$ (a) y $\omega = 10$ (b).	24
4.1. Nanopartículas de CdS sintetizadas en heptano, de izquierda a derecha: $\omega = 5$, $\omega = 5$ con 5,7% en peso de dodecanotiol, $\omega = 7$ y $\omega = 10$	25
4.2. Espectros de absorbancia para las muestras de NPs de CdS sintetizadas en heptano con $\omega = 5, 7$ y 10 , se realizó una muestra con $\omega = 5$ y un 5,7% de dodecanotiol.	26
4.3. Espectros de fluorescencia para las muestras de nanopartículas en heptano.	28
4.4. Micrografía TEM y el histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas de CdS en heptano y tiol con $\omega = 5$	30
4.5. Micrografías SEM de las muestras de NPs de CdS sintetizadas en heptano con $\omega = 5$ y $\omega = 10$	30
4.6. NPs sintetizadas con agua, AOT y hexano. De izquierda a derecha: $\omega = 10$, $\omega = 5$, $\omega = 2$ y $\omega = 0$	31
4.7. Espectros de absorbancia de las nanopartículas de CdS en hexano con $\omega = 0$, $\omega = 2$, $\omega = 3$, $\omega = 5$, $\omega = 8$, $\omega = 10$ y $\omega = 13$	32
4.8. Gráfica del tamaño y la energía de la banda prohibida para las nanopartículas sintetizadas en hexano, en función del parámetro ω	34
4.9. Espectro de fluorescencia y pico de emisión, $\omega = 5$	35

4.10. Nanopartículas de CdS sintetizadas en isoctano y dodecanotiol, de izquierda a derecha: 2 M, 1,5 M, 1 M y 0,5 M; todas las muestras poseen un 5,7% en peso de dodecanotiol. Esta foto fue tomada el mismo día de la síntesis de las NPs	36
4.11. Nanopartículas de CdS sintetizadas en isoctano y dodecanotiol, de izquierda a derecha: 2 M, 1,5 M, 1 M y 0,5 M, un día después de su síntesis. En este foto puede verse la precipitación de las NPs de la muestra de 0,5 M.	36
4.12. Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas de CdS en isoctano y tiol, con centración molar de reactivo: 2 M, 1,5 M, 1 M, 0,5 M y 0,25 M.	37
4.13. Espectros de fluorescencia para las nanopartículas sintetizadas con isoctano y tiol.	39
4.14. Micrografías TEM y el histograma de distribución de tamaño, obtenido tras el análisis de la imagen con el software ImageJ, de la muestra de NPs de CdS 0,25 M en isoctano y tiol.	41
4.15. Nanopartículas de CdS sintetizadas con goma de mezquite, de izquierda a derecha: 0,01 M, 0,03 M y 0,05 M.	42
4.16. Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas de CdS con goma de mezquite, con centración molar de reactivo: 0,01 M y 0,03 M.	42
A.1. Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas sintetizadas en heptano y sus respectivos ajustes lineales.	50
A.2. Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas sintetizadas en hexano y sus respectivos ajustes lineales.	51
A.3. Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas realizadas en isoctano y tiol con diferentes concentraciones molares.	52
A.4. Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas realizadas con goma de mezquite.	53
B.1. Gráficos de Tauc realizados para las muestras de nanopartículas de CdS sintetizadas en heptano.	54
B.2. Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas sintetizadas en hexano.	55
B.3. Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas realizadas en isoctano y tiol con diferentes concentraciones molares.	56
B.4. Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas realizadas con goma de mezquite.	57
C.1. Espectros de fluorescencia para las muestras realizadas con agua-AOT-heptano.	58
C.2. Espectros de fluorescencia para las muestras de nanopartículas de CdS sintetizadas en hexano.	59
C.3. Espectros de fluorescencia para las muestras de nanopartículas realizadas en isoctano y tiol con diferentes concentraciones molares.	60

C.4. Espectros de fluorescencia para las muestras de nanopartículas realizadas con goma de mezquite y agua.	61
D.1. Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en heptano y tiol con $\omega=5$. Se obtuvieron dos picos importantes: el primero en 2,523 nm con $\sigma =1,549$ nm y el 99,9 % en volumen, y el segundo pico en 18,185 nm con $\sigma =923,3$ nm con el 0,1 % en volumen.	63
D.2. Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en isooctano a 0,25 M. . .	64
D.3. Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en isooctano y tiol a 0,25 M.	65
D.4. Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en isooctano y tiol a 0,5 M. . .	66
D.5. Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en isooctano y tiol a 1 M. . .	67
D.6. Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en el sistema GA a 0,05 M de concentración de precursor.	68
E.1. Micrografías TEM para la muestra de nanopartículas de CdS a 0,25 M en isooctano y tiol.	69

Índice de tablas

3.1. Tabla sobre los diferentes sistemas de síntesis química utilizados para obtener nanopartículas de CdS.	18
4.1. Longitud de onda de absorción (LOA), energía de la banda prohibida y tamaños calculados a partir de los espectros de absorbancia para las nanopartículas sintetizadas en heptano.	27
4.2. Brecha de energía y tamaños calculados a partir de los gráficos de Tauc y (ec. 3.3) para las nanopartículas sintetizadas en heptano.	27
4.3. Energía de la banda prohibida y tamaños promedio para las nanopartículas sintetizadas en heptano.	28
4.4. Longitud de onda de absorción (LOA), energía de la banda prohibida y tamaños calculados a partir de los espectros de absorbancia para las nanopartículas sintetizadas en heptano.	29
4.5. Radio calculado y radio determinado con DLS en nm.	29
4.6. Longitud de onda de absorción (LOA), energía de la banda prohibida y tamaños calculados a partir de los espectros de absorbancia para las muestras de NPs de CdS sintetizadas en hexano.	32
4.7. Energía de la banda prohibida y tamaños calculados a partir de los gráficos de Tauc para el sistema AAH.	33
4.8. Energía de la banda prohibida y tamaños calculados para las muestras de NPs de CdS en hexano.	33
4.9. Longitud de onda del máximo de emisión y energía asociada para las muestras de nanopartículas sintetizadas en hexano.	35
4.10. Longitud de onda de absorción (LOA), energía de la banda prohibida y tamaños calculados a partir de los espectros de absorbancia para el sistema SIAT.	37
4.11. Energía de la banda prohibida y tamaños calculados a partir de los gráficos de Tauc para el sistema SIAT.	38
4.12. Energía de la banda prohibida y tamaños promedio para las muestras sintetizadas mediante el sistema SIAT.	38
4.13. Longitud de onda asociada al máximo de emisión y energía para las nanopartículas sintetizadas en isoctano y tiol.	39
4.14. Radio obtenido mediante la medición con DLS y radio calculado para las nanopartículas de CdS sintetizadas en isoctano y tiol.	40

4.15. Energía de la banda prohibida y radio calculados para las muestras de NPs de CdS sintetizadas con goma de mezquite.	43
4.16. Longitud de onda asociada al máximo de emisión y energía para las nanopartículas sintetizadas en isooctano y tiol.	43
4.17. Comparación de tamaños para los diferentes sistemas analizados.	44

Resumen

Este documento presenta el estudio realizado sobre nanopartículas (NPs) de sulfuro de cadmio (CdS). El objetivo general fue sintetizar NPs de CdS y determinar condiciones experimentales que permitan controlar su forma y tamaño, y desarrollar la comparación de métodos ópticos de estimación de tamaños. Los métodos ópticos utilizados fueron validados mediante técnicas clásicas como DLS (Dynamic Light Scattering) y micrografía electrónica (SEM y TEM). Se utilizaron cuatro sistemas de síntesis diferentes, todos ellos basados en la formación de micelas inversas (agua en aceite) en microemulsiones. La modificación de propiedades como el límite de absorbancia y fluorescencia de las nanopartículas es importante, debido a que estas las harán aptas para posibles futuras aplicaciones.

Los sistemas de síntesis química utilizados fueron: 1) microemulsión formada con agua, AOT y heptano; 2) microemulsión originada a partir de agua, AOT y hexano; 3) microemulsión constituida mediante synperonic, isoctano, agua y tiol, y 4) microemulsión formada con goma de mezquite y agua. Cada uno de estos sistemas permitieron obtener nanopartículas con diferentes tamaños a partir de la variación de parámetros como la cantidad de agua y surfactante o la dosis de precursor añadida a la microemulsión, durante el proceso de síntesis.

Las estimaciones de tamaños se llevaron a cabo de la siguiente manera: 1) se analizaron los espectros de absorbancia, para calcular la brecha de energía (*band gap*) de la muestra; 2) utilizando este valor en la ecuación de Brus, se determinó el radio de las nanopartículas; 3) los espectros de fluorescencia permitieron conocer la energía de emisión de las NPs y relacionarla con su radio y 4) los tamaños calculados fueron corroborados mediante las técnicas de Dynamic Light Scattering (DLS) y microscopía electrónica: Scanning Electron Microscopy (SEM) y Transmission Electron Microscopy (TEM).

Los sistemas de síntesis aplicados permitieron obtener nanopartículas con tamaños entre 4 y 8 nm, calculados mediante la ecuación de Brus (ec. 3.3). Estas dimensiones varían en función de la relación: (cantidad de agua)/(cantidad de surfactante), en los dos primeros sistemas de síntesis utilizados, y con la concentración molar de los reactivos en los demás sistemas. Los análisis de DLS y microscopía electrónica muestran sistemas multimodales con tamaños poblacionales diversos y presentan dispersiones variadas en el tamaño de nanopartícula.

Abstract

This document presents the study carried out on nanoparticles (NPs) of cadmium sulfide (CdS). The general objective was to synthesize CdS NPs and to determine experimental conditions that allow to control their shape and size, and to develop the comparison of optical methods of size estimation. The optical methods used were validated by classical techniques such as DLS (Dynamic Light Scattering) and electronic micrography (SEM and TEM). Four different synthesis systems were used, all based on the formation of reverse micelles (water in oil) in microemulsions. The modification of properties like the limit of absorbance and fluorescence of the nanoparticles is important, because these will make them suitable for possible future applications.

The chemical synthesis systems used were: 1) microemulsion formed with water, AOT and heptane; 2) microemulsion originating from water, AOT and hexane; 3) microemulsion constituted by synperonic, isooctane, water and thiol, and 4) microemulsion formed with mesquite gum and water. Each of these systems allowed obtaining nanoparticles with different sizes from the variation of parameters such as the amount of water and surfactant or the dose of precursor added to the microemulsion, during the synthesis process.

The size estimates were carried out as follows: 1) the absorbance spectra were analyzed to calculate the energy gap (band gap) of the sample; 2) using this value in the Brus equation, the radius of the nanoparticles was determined; 3) the fluorescence spectra allowed to know the emission energy of the NPs and relate it to their radius and 4) the calculated sizes were corroborated by the techniques of Dynamic Light Scattering (DLS) and electron microscopy: Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

The applied synthesis systems allowed to obtain nanoparticles with sizes between 4 and 8 nm, calculated by the equation of Brus (ec. 3.3). These dimensions vary depending on the ratio: (amount of water) / (amount of surfactant), in the first two synthesis systems used, and with the molar concentration of the reactants in the other systems. The DLS and electron microscopy analyzes show multimodal systems with diverse population sizes and present several dispersions in the nanoparticle size.

Capítulo 1

Introducción

Las nanopartículas (NPs) semiconductoras poseen varias e importantes aplicaciones biológicas y médicas, entre otras, pueden ser usadas en la detección de biomoléculas [1], en análisis inmunológicos, como fluoróforos [2], para la obtención de imágenes de células, como antioxidantes en la remoción de radicales libres del torrente sanguíneo, como agentes de transporte de vacunas y medicinas, en el tratamiento de enfermedades infecciosas, la detección de cáncer y la bio-rehabilitación [3,4]. Además, sus propiedades ópticas y eléctricas son únicas, y pueden controlarse mediante la modificación de su morfología y sus dimensiones [5].

Las NPs de sulfuro de cadmio (CdS) presentan propiedades físicas y químicas únicas, que las hacen útiles en la catálisis fotoquímica, aplicaciones biológicas varias, en sensores de gas y dispositivos optoelectrónicos, ya que sus longitudes de onda de absorción y de emisión están muy bien definidas y son controlables [1]. Su fluorescencia y absorbancia constituyen dos características fundamentales ya que dependen del tamaño de la nanopartícula [6] y su forma [7]. Para aplicaciones tanto biológicas como médicas es conveniente obtener NPs en un medio acuoso, ya que esto puede facilitar su interacción con biomoléculas [1]. Por esta razón, para este trabajo, se han elegido métodos de síntesis de nanopartículas en microesferas de agua. El surfactante es el agente que permite mantener la microemulsión y está constituido por moléculas con cabezas polares y colas no polares. Por ello, se ha estudiado el efecto del surfactante utilizado en el tamaño de nanopartícula obtenido.

Los métodos de síntesis elegidos para llevar a cabo el estudio no son difíciles de reproducir y, en general, el manipular los reactivos necesarios no representa un riesgo para el operario.

Como se comentó en el párrafo anterior, el objetivo de este trabajo es desarrollar y comparar cuatro métodos de síntesis de nanopartículas semiconductoras de sulfuro de cadmio (CdS) en microemulsiones inversas. Las microemulsiones son dispersiones coloidales (sistemas conformados por dos fases [8]) basadas en la coexistencia de dos líquidos inmiscibles (agua en aceite) por la acción de moléculas de un surfactante con propiedades hidrofílicas y lipofílicas balanceadas [9]. Se explorarán las condiciones experimentales del método

buscando lograr el control del tamaño de NPs esféricas de CdS. Las dimensiones de las micromicelas, que a su vez condicionan la cantidad de precursor disponible para la formación de las NPs, están dadas por la cantidad de agua y surfactante presente en la microemulsión.

Con esta metodología es posible explorar el nivel de control en el tamaño de nanopartícula, con la variación de las condiciones experimentales. Para ello se utilizarán tres agentes surfactantes distintos para modificar las dimensiones de las nanopartículas de CdS y se usarán diversas relaciones entre el volumen molar de agua y surfactante presente en la microemulsión [1]. Las dimensiones de la micela inversa que contiene los reactivos dependen directamente de este parámetro. Uno de los medios de síntesis (goma de mezquite-agua) no ha sido reportado aún en la literatura y constituye una novedad en este trabajo.

El trabajo comprende dos partes básicas: la síntesis de las nanopartículas y la caracterización de estas. El primer paso para el desarrollo de este trabajo fue sintetizar químicamente las nanopartículas de CdS en micelas inversas, para esto se usó un agente surfactante que delimitará las esferas de agua, en las cuales se formarán las nanopartículas [5]. Las micelas se hallarán suspendidas en un hidrocarburo. Para controlar el tamaño de las micelas el parámetro $\omega = [\text{Volumen molar de } H_2O] / [\text{Volumen molar de surfactante}]$ fue modificado sistemáticamente [5].

En la segunda fase de este trabajo, las nanopartículas obtenidas mediante la aplicación de los diferentes métodos de síntesis química fueron caracterizadas con distintos métodos ópticos (espectros de absorbancia y fluorescencia y DLS) y microscopía electrónica (SEM y TEM). Como un valor agregado a este trabajo se hace una comparación de las estimaciones independientes de tamaños, obtenidos por los tres métodos ópticos: 1) espectros de absorbancia, 2) espectros de fluorescencia y 3) DLS (Dynamic Light Scattering). Los espectros de absorbancia UV-Vis-NIR se utilizaron para estimar el valor de la banda prohibida de energía [1, 7], tras lo cual, el radio de las NPs a su vez podrá ser calculado reemplazando el valor de la brecha de energía en la ecuación de Brus [2]. Debido a que la síntesis de las NPs en micelas inversas nos permite obtener nanopartículas esféricas [1, 2, 7]. Es posible estimar el tamaño de nanopartícula mediante el modelo de Brus de manera rápida y buscar los parámetros indicados para el control de tamaño durante los procesos de exploración de las condiciones experimentales de la síntesis [1]. Luego, se realizaron mediciones de tamaño de partícula con DLS y microscopía electrónica (SEM y TEM). Los espectros de fluorescencia se analizaron para relacionar dicha propiedad con el tamaño de nanopartícula obtenido.

En el Capítulo 2 de este trabajo se desarrolla el Fundamento teórico, donde se describen las propiedades de las nanopartículas de semiconductor y las microemulsiones. También se detalla la ecuación de Brus, que permitió realizar la estimación de tamaño, y la relación de Tauc, que se usó para la determinación de la brecha de energía. Por último, se presenta un resumen sobre los principios de funcionamiento que rigen a las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras: DLS, SEM y TEM.

La sección de metodología, Capítulo 3 de este documento, detalla cada sistema de síntesis utilizado y cómo se llevó a cabo el análisis de los datos obtenidos para los espectros de absorbancia y fluorescencia, DLS y microscopía electrónica. Los tamaños de nanopartícula calculados mediante la aplicación de modelo de Brus se validaron mediante las técnicas de DLS y microscopía electrónica.

La presentación de los resultados obtenidos del análisis de datos se realiza en la sección de Resultados y discusión, Capítulo 4. También se lleva a cabo la concordancia de todos los análisis relacionados. Se obtuvieron diferentes tamaños de nanopartícula acorde al tipo de surfactante [1], la cantidad relativa de agua presente en la microemulsión [1, 7] y las dosis de reactivo utilizado en la síntesis.

Capítulo 2

Fundamento Teórico

El objetivo principal de este trabajo es sintetizar nanopartículas de CdS y determinar condiciones experimentales que permitan controlar su forma y tamaño. Para cumplirlo se requiere la comprensión de la estructura del material y la influencia del tamaño de nanopartícula en sus propiedades. También se deben conocer y entender los principios de funcionamiento de las técnicas usadas para la caracterización de las muestras.

2.1. Nanopartículas

Las nanoestructuras se presentan en diferentes formas: películas delgadas, alambres o puntos cuánticos [7]. La investigación científica se ha enfocado de forma destacada en el estudio de las nanopartículas de semiconductor, dentro del campo de los nanomateriales [10]. También poseen formas diferentes, pero lo más destacado de este tipo de materiales es que sus propiedades cambian de acuerdo a su tamaño y/o forma [10]. Se ha demostrado que en los semiconductores II-VI y III-V [11], la brecha de energía del material cambia con su tamaño [6]. Los puntos cuánticos o nanopartículas, se consideran estructuras de cero dimensiones (un punto); su tamaño real es de hasta 100 nanómetros.

Las nanopartículas de semiconductor poseen diversas aplicaciones, debido a lo útil de sus propiedades. La mayor de sus ventajas es que son fotoestables [2], lo cual implica que no muestran degradación en la intensidad de luminiscencia con el tiempo. Además, presentan mayor eficiencia de luminiscencia en comparación al material volumétrico [10]. De particular interés son las NPs de CdS de las que se hablará en detalle en los siguientes párrafos.

El tamaño de las NPs es menor al tamaño del excitón de Bohr [6], es por esto que el valor de la brecha de energía aumenta y esto se observa como un corrimiento en el límite de absorción del espectro de absorbancia. Las dispersiones coloidales de nanopartículas de semiconductor pueden tener cambios de color considerables en su fluorescencia, siendo también dependiente del tamaño de nanopartícula [11].

2.1.1. Sulfuro de cadmio

El sulfuro de cadmio es un material semiconductor II-VI y muestra propiedades de conductividad, las cuales tienen su origen en el exceso de átomos de cadmio por la falta de átomos de azufre [12]. Este compuesto no es soluble en agua [11].

El material volumétrico de CdS presenta propiedades definidas, la banda prohibida de energía es de 2,42 eV a temperatura ambiente y su máximo de absorción se halla en una longitud de onda de 515 nm [13].

Las nanopartículas de sulfuro de cadmio tienen propiedades estructurales, químicas y físicas que las hacen únicas [12]. Las propiedades del CdS tales como el punto de fusión, espectro de absorción, la brecha de energía, se ven afectadas por el tamaño de la estructura formada y difieren de las presentadas por el material volumétrico [11]. Por tanto, el control del tamaño de nanopartícula es de gran interés, ya que dichas propiedades podrían controlarse acorde a la función a la que vayan a ser destinadas las nanopartículas. Esto está relacionado con los llamados efectos cuánticos de tamaño [7], los cuales se hallan relacionados directamente a la longitud de onda de absorción [6].

2.1.2. Estructura cristalina y propiedades ópticas de nanopartículas de CdS.

El CdS puede formar tres tipos de estructura cristalina: wurzita, zinc blenda y una fase de roca salina a alta presión [11], como muestra la figura 2.1.

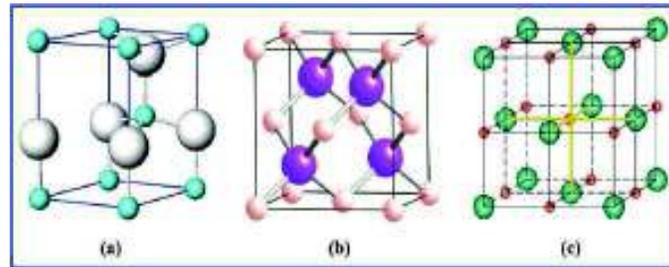


Figura 2.1: **Estructuras cristalinas presentadas por el sulfuro de cadmio.** La imagen (a) corresponde a la wurzita (celda unitaria con empaquetamiento hexagonal compacto), la (b) a zinc blenda (celda unitaria con empaquetamiento cúbico compacto) y la (c) fase de roca salina (celda unitaria con empaquetamiento cúbico compacto). Imagen tomada de [11].

La estructura de wurzita se caracteriza por ser la más estable de las tres fases que presenta el compuesto [13]. Además, es la estructura más fácil de sintetizar y puede ser observada tanto en el material volumétrico como en las nanopartículas de sulfuro de cadmio [12]. La estructura de wurzita presenta empaquetamiento hexagonal compacto, por

la disposición de los átomos en la celda unitaria, la disposición de la capa de átomos es ABABAB [11]. Mientras que la estructura zincblenda y la estructura de roca salina tienen la secuencia de disposición de átomos ABCBCA, ya que ambos son estructuras con empaquetamiento cúbico compacto [11]. En las estructuras wurzita y zinc blenda, cada átomo del primer compuesto está coordinado con cuatro átomos del segundo compuesto [11]. En la estructura de roca salina, cada átomo de una clase se relaciona con seis átomos de la segunda clase en un octaedro, por tanto, cada átomo tiene seis vecinos de clase opuesta [13].

Además, las propiedades electrónicas de las NPs de CdS dependen en gran parte de la estructura de los nanocristales. La estructura cristalina obtenida en las nanopartículas depende de las condiciones de la síntesis [11].

Las múltiples aplicaciones de las nanopartículas de CdS se deben a que sus propiedades optoelectrónicas pueden ser ajustadas a lo que se requiera en cada una de ellas. El estudio de su estructura electrónica [14] y su emisión óptica [15] correspondiente es muy importante al momento de determinar su eficiencia en las aplicaciones a las que se desea incurrir.

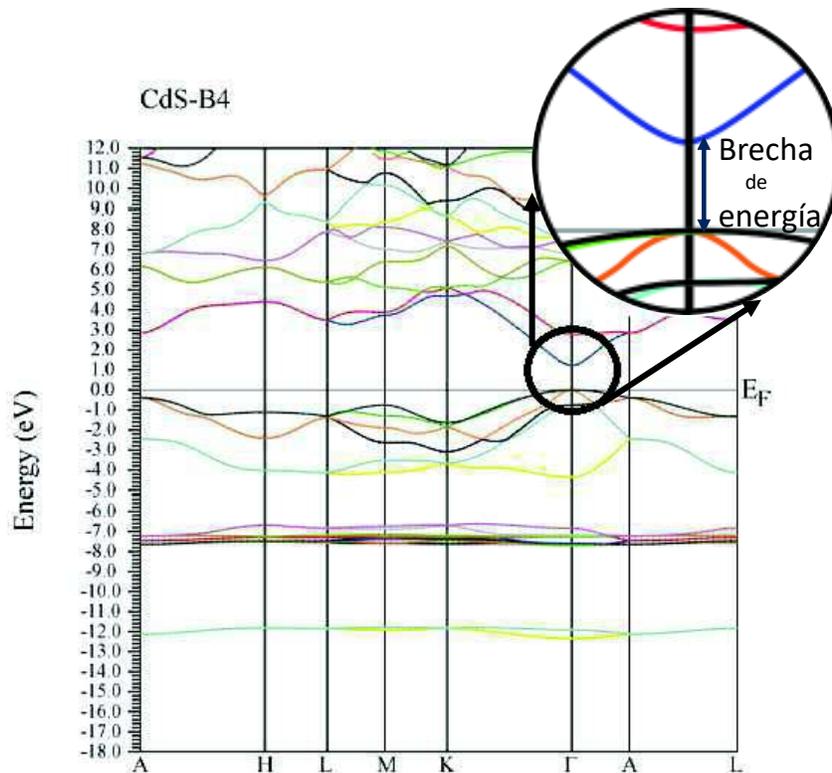


Figura 2.2: Estructura de bandas del CdS que presenta una estructura cristalina hexagonal (wurzita). El gráfico tomado de [14]. En la ampliación presentada se muestra la brecha de energía del CdS volumétrico y se observa la naturaleza de la transición.

La brecha de energía de un material semiconductor puede ser de dos tipos: directo o indirecto. El estado de mínima energía en la banda de conducción y el estado de máxima energía en la banda de valencia caracterizan la brecha de energía mediante el vector “momento” del cristal (\mathbf{k}) [15]. Las NPs de CdS se caracterizan por presentar transición directa [14], como se puede observar en la figura 2.2. Es decir, un electrón puede emitir un fotón directamente al pasar de la banda de conducción a la banda de valencia [15]. En el caso de las transiciones indirectas, el electrón no puede emitir un fotón porque debe pasar por un estado intermedio y realizar una transferencia de energía a la red cristalina [14].

2.2. Microemulsiones

Las microemulsiones son dispersiones coloidales que permiten disolver materiales, de otra forma insolubles [16]. Danielsson y Lindman [17] las definen como “un sistema de agua, aceite y una molécula anfifílica, el cual conforma una solución líquida ópticamente isotrópica y termodinámicamente estable”. Las microemulsiones, comparten ciertos aspectos con las emulsiones: dispersiones de gotas de aceite en agua (o/w) o gotas de agua en aceite (w/o) [16]. El radio de las gotas se halla comprendido entre los 5 y 50 nm [17]. Lo que las diferencia de las emulsiones es su estabilidad termodinámica [16], por tanto, no requieren de grandes aportes de energía o condiciones estrictas para su formación [17].

Una característica de las microemulsiones es su transparencia, la cual las diferencia de las emulsiones que son soluciones turbias [17], y no deben presentar birrefringencia [9]. Además, la formación de algunas microemulsiones depende de factores ambientales tales como la temperatura y presión, si ciertas condiciones no se presentan la disolución realizadas no dará como resultado una microemulsión [17].

Las microemulsiones utilizadas para la obtención de nanopartículas en este trabajo constan de: un hidrocarburo, surfactante y agua.

2.2.1. Hidrocarburos

Los hidrocarburos se definen como moléculas orgánicas que se hallan compuestas por carbono e hidrógeno. Este tipo de materiales son ampliamente usados en la vida diaria, como el propano o el butano. Ya que son buenos combustibles porque sus enlaces covalentes almacenan una gran cantidad de energía, liberada al consumirse las moléculas, reaccionan con oxígeno para formar dióxido de carbono y agua [18].

Existen diferentes tipos de hidrocarburos: alcanos, alquenos y alquinos [18]. Los alcanos poseen átomos de hidrógeno y carbono estructurados en un arreglo de árbol y poseen enlaces simples. Los alquenos se caracterizan por el doble enlace entre los átomos de carbono y los alquinos poseen triple enlace [19]. En este trabajo, se utilizaron hexano y n-heptano, ambos alcanos, como hidrocarburos para la formación de microemulsiones.

2.2.2. Surfactantes

El surfactante posee un papel importante en la formación de las microemulsiones, ya que permite que las burbujas de agua se formen y suspendan en el hidrocarburo. Los surfactantes poseen cabezas polares que encierran el agua y colas no polares que se extienden en el hidrocarburo [9].

Para la síntesis de nanopartículas se utilizaron: “dioctyl sulfosuccinate sodium salt” (AOT), “synperonic” 91/5® y goma de mezquite, los cuales nos permitieron obtener micelas inversas para albergar las NPs de CdS.

El AOT se presenta como una masa blanca muy ligera y pegajosa. Es soluble en agua a 25 °C (14 g por litro), lo cual aumenta a 70 °C. Su solubilidad es mejor cuanto menor polaridad posea el solvente, como el etanol, hexano, heptano y cloroformo [20].

El “synperonic” 91/5® es un líquido transparente y viscoso. La empresa Croda lo describe como: “Un etoxilato de alcohol completamente saturado. Este surfactante no iónico soluble en agua es un agente humectante y detergente eficaz en una amplia variedad de aplicaciones, como en la limpieza doméstica.”

La goma de mezquite es la resina obtenida del árbol de mezquite (*Prosopis*) [21]. Este material es un polisacárido, que pertenece al grupo de las arabinogalactanas proteicas. La goma de mezquite presenta propiedades químicas, macromoleculares y funcionales, gracias a las cuales tiene usos en las industrias alimentaria, farmacéutica, textil, cosmética y vinícola [21]. Beristain et al. (1996) establecen que “Los criterios empleados para estudiar las propiedades funcionales son su habilidad para encapsular aromas, sabores, pesticidas, fármacos (propiedades encapsulantes); su capacidad para enlazar moléculas de agua y grasa (propiedades emulsificantes); su efecto sobre la reología y su textura; capacidad para formar geles y efectos sobre la cristalización.” Por sus propiedades para encapsular se eligió este material para la síntesis de las NPs de CdS.

2.3. Ecuación de Brus.

La observación de la sensibilidad del espectro óptico, de los llamados “cristales cuánticos” o “puntos cuánticos”, al cambio en su tamaño [6] impulsó el estudio de estos materiales. Se requería saber cómo podría entenderse la estructura electrónica de un cristal de semiconductor nanométrico, al haberlo considerado hasta entonces como un fragmento de la red volumétrica.

El cambio en la brecha de energía, por la reducción de las dimensiones de material, se considera un efecto cuántico de tamaño. El aumento de las dimensiones del material implica un cambio en los estados del cristal nanométrico los cuales presentan un corrimiento

al rojo y se fusionan para dar lugar a la absorción óptica [6] del cristal volumétrico. En el espectro de absorbancia de las NPs sintetizadas se observa un corrimiento al azul [11], por la disminución de las dimensiones del cristal.

La ecuación de Brus se plantea a partir de la comparación del comportamiento, de las propiedades espectroscópicas (espectros de fluorescencia y absorbancia) y fotofísicas [6], de los cristales nanométricos de semiconductor con el de las moléculas grandes (como los hidrocarburos policíclicos aromáticos) [6].

Para deducir la ecuación de Brus, el sistema formado por las nanopartículas se describe mediante el modelo de una partícula en una caja [2]. La resolución de la ecuación de Schrödinger, con funciones de onda cuyas condiciones se ajustarían a los parámetros del cristal, conduce a una ecuación que relaciona el desplazamiento espectral de la banda de energía del semiconductor con el tamaño [2], que es la llamada ecuación de Brus (ec. 2.1).

$$E_{brecha}(R) = E_{vol} + (\hbar^2 \pi^2)/(2R)^2(1/m_e + 1/m_h) - (1,8e^2)/\epsilon R \quad (2.1)$$

Donde $E_{brecha}(R)$ representa la energía de la banda prohibida de las nanopartículas en función de su radio, E_{vol} representa el valor de la brecha de energía del material volumétrico, m_e y m_h las masas efectivas del electrón y del hueco en las bandas de conducción y valencia respectivamente, R es el radio de nanopartícula, \hbar la constante de Planck y ϵ el coeficiente dieléctrico.

El segundo término de la ecuación de Brus corresponde a la corrección por confinamiento [6], el tercer término describe la corrección originada por el excitón formado por el electrón y el hueco [6]. Por tanto, a partir de esta ecuación se puede establecer que la energía para crear portadores de carga depende del tamaño del cristal y dicha energía disminuye al aumentar el tamaño de la partícula [2]. Los efectos de cuantización se hacen notorios en el cambio de las propiedades de las nanopartículas con su disminución en el tamaño [1]. Las propiedades de emisión del material se modifican debido a la recombinación del excitón [6].

2.4. Relación de Tauc.

Las transiciones electrónicas que se dan entre la banda de valencia y la banda de conducción en el cristal inician en el límite de absorción [15]. Este límite corresponde a la diferencia de energía mínima entre ambas bandas [15], ver figura 2.2. Las transiciones que se dan entre estas bandas son regidas por la conservación del *cuasi momentum* \mathbf{k} [15], tanto del electrón (transiciones directas) como del sistema electrón-fonón (transiciones indirectas). Por tanto, la brecha de energía que se determina en este trabajo es aquella que depende de la estructura cristalina del material y de los parámetros característicos de la muestra.

La relación de Tauc se basa en la proporcionalidad existente entre el coeficiente de absorción α y la energía de absorción correspondiente al máximo espectral de absorbancia de cada material [15]. La dependencia entre el coeficiente de absorción y la frecuencia establece la relación (ec. 2.2) que permite definir la brecha óptica [15]. Esta se distingue de la brecha eléctrica mediante la dependencia de la temperatura que existe en la conductividad eléctrica [15].

$$\hbar\omega\alpha(\omega) \sim (\hbar\omega - E_{brecha}^{opt})^r \quad (2.2)$$

Donde \hbar es la constante de Planck reducida, ω es la frecuencia de vibración del cristal, $\alpha(\omega)$ es la constante de absorción del material, E_{brecha}^{opt} es la energía de la brecha óptica y r es una constante característica del material [15].

A partir del estudio de la absorción de varios materiales semiconductores, J. Tauc establece los conocidos como gráficos de Tauc para la caracterización óptica de sólidos, que muestran la relación entre la absorbancia del material y la energía (eV). Dichos gráficos están basados en la relación (ec. 2.2). En este trabajo se usan estos gráficos para determinar la energía de la banda prohibida de las muestras sintetizadas.

2.5. Fluorescencia

Una característica destacada de las nanopartículas de CdS es su fluorescencia [7]. Se ha observado que esta cambia con el tamaño de la NP [6], y debido a las aplicaciones que hacen uso de esta propiedad [7], el estudio de la relación de tamaño con la energía de emisión presentada por las NPs sintetizadas constituye una parte importante en este trabajo.

Para determinar la energía de emisión fluorescente de las nanopartículas se utilizó un láser de excitación de 405 nm, luego se calculó la energía correspondiente al máximo de emisión de fluorescencia a través de la siguiente ecuación:

$$E_e = \frac{hc}{\lambda_e} \quad (2.3)$$

Donde E es la energía de emisión, h la constante de Planck, c la velocidad de la luz y λ_e la longitud de onda de emisión.

La fluorescencia se origina por la relajación de un electrón orbital de una molécula, o nanoestructura, hacia su estado base, mediante la emisión de un fotón [22]. Esto se halla ilustrado en la figura 2.3 mostrada a continuación.

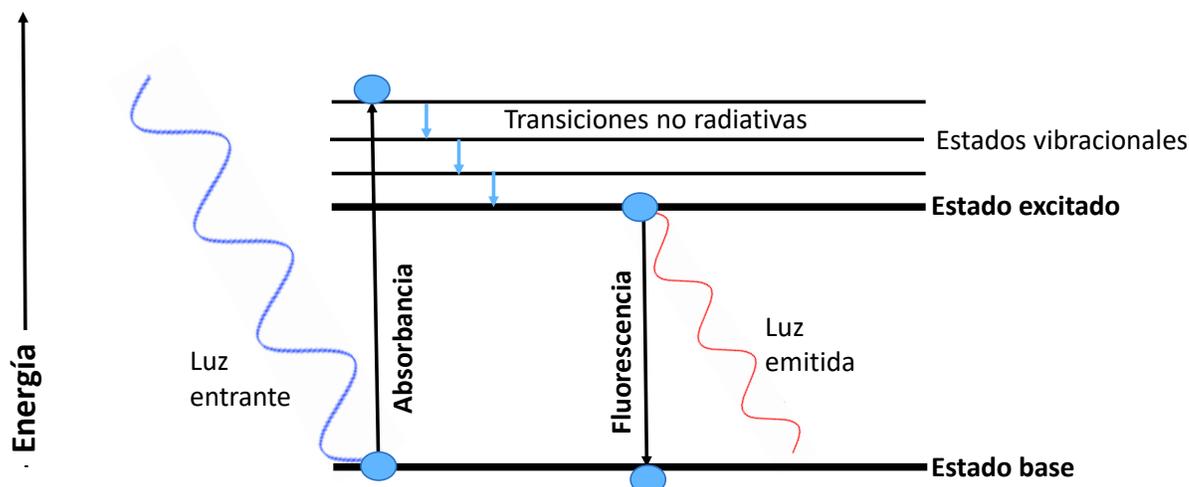


Figura 2.3: Gráfico de Jablonski que muestra el origen de la fluorescencia en la desexcitación de un átomo con la emisión de luz.

2.6. Técnicas de caracterización.

La luz es ampliamente usada en el análisis de propiedades tanto físicas como químicas de la materia. Actualmente existen diversas técnicas de caracterización óptica que usan fotones con energías en el rango de 1,2 meV a 124 eV. Este tipo de técnicas de análisis no suelen ser destructivas y suelen ser de implementación simple. El análisis mediante estas técnicas se basa en la interacción de la luz con la muestra, ya que existirá un intercambio de energía entre las cargas del material y campo electromagnético de la luz [23]. Un ejemplo de estas es el DLS.

Otras técnicas usan electrones para obtener imágenes de la superficie de los objetos de estudio, entre las que destacan TEM y SEM.

A continuación se describen las tres técnicas utilizadas para el análisis de las muestras: 1) DLS, 2) TEM y 3) SEM.

2.6.1. “Dynamic Light Scattering” (DLS).

El análisis por dispersión de luz (DLS, por sus siglas en inglés) es una técnica no invasiva utilizada para la medición del tamaño y la distribución del tamaño de muestras de moléculas y partículas en suspensión [24]. La región típica de tamaño de medición es la submicrométrica, actualmente existen equipos con capacidad de medir tamaños menores a 1nm (Malvern DLS).

Las muestras de partículas tipo emulsiones o moléculas en un dispersante o disueltas en un líquido, constituyen la aplicación principal de esta técnica. El principio del análisis

se basa en el movimiento Browniano de las partículas, ya que la luz láser del equipo es dispersada por este movimiento [24]. Para determinar el tamaño se analiza la intensidad de la luz dispersada [24], ya que las fluctuaciones de intensidad se relacionan con la velocidad de las partículas y sus dimensiones, mediante la relación de Stokes-Einstein [24]. Y reporta de manera estadística las poblaciones de tamaños de las muestras.

2.6.2. “Transmission Electron Microscopy” (TEM).

Max Knoll y Ernst Ruska desarrollaron el primer equipo TEM en 1931. El primer equipo TEM comercial data de 1939. Ernst Ruska fue galardonado con el nobel en física en 1986 por el desarrollo de esta técnica [25].

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica utilizada para el análisis de micro y nano estructuras [25]. El microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) basa su funcionamiento en la transmisión de electrones a través del material de análisis. Se expide un haz de electrones hacia la muestra y se forma una imagen generada por la interacción de los electrones con la muestra [25]. El material de análisis debe tener un grosor menor a 100 nm, o, en el caso de una suspensión, esta se coloca en una rejilla.

La imagen obtenida por el análisis es magnificada y enfocada mediante un dispositivo detector [25].

La resolución de las imágenes de los equipos TEM puede ser mayor que la de un microscopio normal, gracias a que la longitud de onda de Broglie asociada a los electrones es menor [25]. Estos equipos son capaces de detallar estructuras tan finas como una columna de átomos [25]. La investigación de nanoestructuras usa ampliamente esta técnica para analizar las muestras obtenidas y caracterizarlas.

Los equipos de TEM también son utilizados para observar modulaciones en identidades químicas, orientaciones cristalinas, estructuras electrónicas e inducción de desplazamiento de fase [25].

2.6.3. “Scanning Electron Microscopy” (SEM).

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en la generación de señales causada por la interacción de la superficie de un material con un haz de electrones [26]. Este haz de electrones se genera a través una fuente de electrones que suele ser una pistola de electrones con un filamento de Tungsteno caliente [27]. Los electrones pierden energía por dispersión y absorción repetida, el intercambio de energía entre el haz de electrones y la muestra origina el reflejo de electrones de alta energía a través de dispersión elástica, emisión de electrones secundarios por dispersión inelástica y emisión de radiación electromagnética [28]. Mediante el análisis de dichas señales se genera una imagen de la muestra, ya que se revela información sobre la morfología externa, composición química y estructura cristalina del material analizado [28]. Los datos que se obtienen del análisis

corresponden a un área del material, por tanto, en la imagen obtenida pueden apreciarse las variaciones de las propiedades del material a lo largo de su superficie [28]. La muestra se coloca en una cámara de vacío para impedir las interacciones de electrones con el aire [27].

Un equipo SEM puede analizar superficies entre 1 cm y 5 micrómetros de ancho [27]. También puede llevarse a cabo el análisis en regiones seleccionadas de la superficie, que usualmente se hacen para determinar composición química cuantitativa y cualitativa, estructura cristalina y orientación del cristal [27].

Capítulo 3

Metodología

Las nanopartículas fueron sintetizadas químicamente mediante la aplicación de cuatro sistemas distintos. Luego se procedió a caracterizarlas a través de sus espectros de absorbanza y fluorescencia, DLS y microscopía electrónica (SEM y TEM).

3.1. Síntesis química de nanopartículas de CdS.

Las NPs de *CdS* fueron sintetizadas en cuatro sistemas distintos, los reactivos utilizados para ello se detallan a continuación, cabe señalar que todos son en grado para análisis:

- AOT(Sigma-Aldrich ®, Estados Unidos)
- N-heptano(Emsure ®, Estados Unidos)
- Agua destilada (MilliQ, 18 M Ω .cm, EPN, Ecuador)
- Nitrato de cadmio (Sigma-Aldrich ®, Estados Unidos)
- Sulfuro de sodio (Fischer Chemical ®, Estados Unidos)
- Hexano (Merck ®, Estados Unidos)
- Synperonic 91/5 (Croda ®, Reino Unido)
- Isoctano(Sigma-Aldrich ®, Estados Unidos)
- Cloruro de cadmio (Sigma-Aldrich ®, Estados Unidos)
- Goma de mezquite (México)
- 1-dodecanotiol (Merck ®, Estados Unidos)

La caracterización de las muestras se llevó a cabo con los siguientes equipos:

- espectrómetro de fibra óptica Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR
- lámpara de deuterio-tungsteno (200-1000 nm)
- láser BOB LASER ® (China) de 405 nm

- DLS Zetasizer NanoTM Malvern (Reino Unido)
- SEM JEOL microscope JSM-7800F (JEOL Ltd., Tokyo, Japan), 30kV en modo STED
- TEM JEOL JEM-2200FS (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) en modo STEM

3.1.1. Sistema AAH (agua-AOT-heptano).

Este sistema de síntesis se halla descrito en [7] y se utilizó AOT como surfactante, n-heptano como hidrocarburo; agua, sulfuro de sodio y nitrato de cadmio, como reactivos.

1. Se prepararon dos disoluciones a 1 M, de Cd(NO₃)₂ y Na₂S en agua destilada.
2. Se disolvieron 1.67 g de AOT en 65 ml de n-heptano, ya que se requiere una molaridad de AOT en heptano de aproximadamente 0.058 M para la constitución de la microemulsión.
3. Se añadió agua a la solución de AOT y n-heptano. Tomándose en cuenta el parámetro ω , el cual representa la razón molar de agua y surfactante:

$$\omega = \frac{[H_2O]}{[AOT]} \quad (3.1)$$

Por tanto, la cantidad de agua que ha de añadirse está relacionada con el peso de AOT agregado inicialmente al hexano.

4. Se tomaron 10 ml de la microemulsión anterior en un vial y se agregaron 5 μ l de la disolución de Cd(NO₃)₂ a 1 M. La solución fue agitada durante 10 minutos.
5. A la microemulsión anterior se añadieron 5 μ l de la disolución de Na₂S a 1 M.
6. La microemulsión resultante fue agitada durante 10 minutos y se dejó reposar 30 minutos, tras lo cual se pudo apreciar que adquiere un color amarillo claro.

El control del tamaño de la micela varía acorde al valor de ω , por ello se realizaron muestras con $\omega = 5$, $\omega = 7$, $\omega = 10$, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Además, se realizó una muestra especial con $\omega = 5$ y 5,7% en peso de dodecanotiol, para mejorar la estabilidad de la microemulsión.

3.1.2. Sistema AAHex (agua-AOT-hexano).

Este método de síntesis química de nanopartículas implica el uso de AOT como surfactante, hexano como hidrocarburo, agua destilada (18 M Ω .cm), nitrato de cadmio y sulfuro de sodio. Las cantidades detalladas fueron estudiadas y establecidas como las más convenientes para establecer la microemulsión.

1. Se disolvieron 0,26 g de AOT en 10ml de hexano, esta mezcla se agitó por 5 minutos. La molaridad de AOT debe ser de 0.058 M.

2. Se añadió agua, tomando en cuenta que la cantidad de agua añadida va acorde al parámetro ω (ec. 3.1), y se agitó la mezcla por 5 minutos hasta obtener una solución transparente (microemulsión).
3. A 2 ml de microemulsión se añadieron 5 μ l de disolución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ a 1 M en agua, esta fue agitada durante 5 minutos.
- 4) En otro vial, se añadieron 2 ml de microemulsión y 5 μ l de disolución de Na_2S a 1 M en agua y se agitó durante 5 minutos.
- 5) Se vertió la microemulsión con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ sobre la que contenía Na_2S y se agitó durante 10 minutos, hasta obtener una solución cristalina.

Se realizaron siete muestras con $\omega=0$, $\omega=2$, $\omega=3$, $\omega=5$, $\omega=8$, $\omega=10$ y $\omega=13$.

3.1.3. Sistema SIAT (synperonic-isooctano-agua-tiol).

Este método de síntesis química de nanopartículas de CdS implica el uso de synperonic 91/5 como surfactante, isooctano como hidrocarburo, agua destilada (18 M Ω .cm), nitrato de cadmio y sulfuro de sodio. Las cantidades detalladas fueron estudiadas y establecidas como las más convenientes para establecer la microemulsión.

Este sistema es muy sensible a las condiciones ambientales, se requiere llevarlo a cabo a temperaturas superiores a 20 °C.

1. Se pesaron 1,3 g de synperonic 91/5 y se añadieron 3,7 g de isooctano y 0,35 g de dodecanotiol. Se mezclaron en un vial y la mezcla se agitó durante 5 minutos, hasta obtener una solución cristalina.
2. Se añadieron 0,36 g de disolución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ en agua, a la mezcla anterior, y se agitó durante 5 minutos.
3. En un vial de 50 ml se mezclaron 1,3 g de synperonic, 3,7 g de isooctano y 0,36 g de Na_2S disuelto en agua, y la mezcla fue agitada durante 5 minutos.
4. Se añadió la microemulsión con Na_2S sobre la que contiene $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, inmediatamente se pudo observar que cambia de color y se forman las NPs. Luego, se agitó durante 30 minutos.

Se realizaron cuatro muestras con distintas concentraciones de los reactivos: 0,25 M, 0,5 M, 1,5 M y 2 M, para analizar su influencia en el tamaño de las nanopartículas.

3.1.4. Sistema GA (goma de mezquite-agua).

Este método de síntesis de nanopartículas de CdS es novedoso por el uso de la goma de mezquite para la formación de micelas, lo cual no se halla todavía reportado en la literatura. Para llevar a cabo la síntesis se usó goma de mezquite, agua destilada (18 M Ω .cm),

cloruro de cadmio y sulfuro de sodio. En este sistema se variaron las concentraciones molares de las disoluciones de los reactivos para obtener diferentes tamaños. Las cantidades detalladas fueron estudiadas y establecidas como las más convenientes para establecer la microemulsión. Cabe destacar que las condiciones ambientales influyen en la síntesis, ya que si la temperatura ambiente es menor a 20 °C no se obtendrá una microemulsión y se observa turbidez en las muestras.

1. Se disolvió la goma de mezquite en 4 ml de agua destilada, se usó una relación 1:2 de goma de mezquite respecto al peso de $\text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}$, y la mezcla se agita durante una hora y media.
2. A la disolución anterior se añadió CdCl_2 para obtener la concentración molar deseada.
3. Se realizó una disolución de Na_2S a la misma concentración molar que el CdCl_2 en 4 ml de agua y se agitó durante 5 minutos.
4. La disolución de Na_2S se vertió sobre la de CdCl_2 , obteniéndose una solución amarilla-anaranjada y translúcida.

Se realizaron tres muestras con este método: con 0,01 M, 0,03 M y 0,05 M (que sólo fue usada para el análisis con DLS) de concentración de reactivos.

A pesar de que los sistemas de síntesis son diferentes comparten el hecho de ser microemulsiones de agua en aceite, por ello se asume un esquema general de la formación de las NPs que se muestra en la figura 3.1.

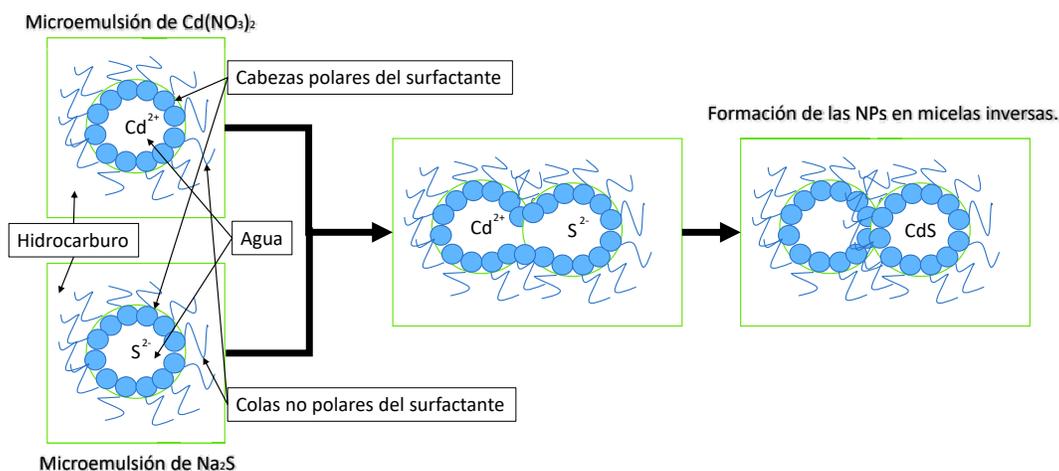


Figura 3.1: **Esquema de síntesis de nanopartículas de CdS en micelas inversas.** Primero se realizan dos microemulsiones: una con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y otra con Na_2S . Ambas microemulsiones se mezclan, por tanto, las micelas se combinan y tiene lugar la formación de NPs de CdS.

A continuación se presenta una tabla comparativa, tabla 3.1 de los sistemas de síntesis utilizados para la obtención de NPs.

Tabla 3.1: **Tabla sobre los diferentes sistemas de síntesis química utilizados para obtener nanopartículas de CdS.** Se utilizaron cuatro sistemas diferentes, cada uno de los cuales se halla compuesto por: un hidrocarburo (a excepción del que tiene goma de mezquite), surfactante y fase acuosa.

Sistema	Hidrocarburo	Surfactante	Precursor (fase acuosa)		Comentarios
AAH	Heptano	AOT	ω	Disoluciones en agua: Cd(NO ₃) ₂ y Na ₂ S a 1M.	En este sistema la variación de tamaño se lleva a cabo mediante la relación: $\frac{(V_{molar\ agua})}{(V_{molar\ surfactante})}$.
			5		
			5+tiol		
			7		
			10		
AAHex	Hexano	AOT	ω	Disoluciones en agua: Cd(NO ₃) ₂ y Na ₂ S a 1M.	En este sistema la variación de tamaño se lleva a cabo mediante la relación: $\frac{(V_{molar\ agua})}{(V_{molar\ surfactante})}$.
			0		
			2		
			2		
			3		
			5		
			8		
			10		
13					
SIAT	Isoctano	Syncperonic+tiol (estabilizante)	Disoluciones en agua: Cd(NO ₃) ₂ y Na ₂ S.	0,25M	En este sistema la variación de tamaño se relaciona con la concentración molar de precursor.
				0,5M	
				1M	
				1,5M	
				2M	
GA	No aplica.	Goma de mezquite (resina.)	Disoluciones en agua: Cl ₂ Cd y Na ₂ S.	0,01M	Este sistema no tiene hidrocarburo.
				0,05M	
				0,3M	

3.2. Caracterización óptica.

Una vez sintetizadas las muestras mediante el método descrito, estas fueron caracterizadas a través de sus espectros de absorbancia y fluorescencia y DLS para la determinación de su tamaño.

3.2.1. Caracterización con los espectros de absorbancia.

Los espectros de absorbancia de las cuatro muestras sintetizadas fueron adquiridos mediante el uso del espectrómetro de fibra óptica y una lámpara de deuterio-tungsteno.

Los espectros de absorbancia de las nanopartículas constituyen una parte de gran importancia en este trabajo. Con estos espectros se determinó la energía límite de absorción. Como se puede observar en la figura 3.2, el espectro presenta tres regiones (R1, R2 y R3) a la derecha del máximo de absorción. Se llevaron a cabo dos ajustes lineales en la primera

región [5] que constituye la parte más recta del espectro, tomando 40 puntos y 20 puntos, respectivamente, para analizar el error en que se incurre. La longitud de onda del límite de absorción está determinada por la intersección de la recta del ajuste lineal y el eje horizontal (línea de base del espectro) [1]. La energía límite de absorción fue calculada mediante la relación:

$$E_{brecha} = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.2)$$

Donde E_{brecha} es la energía del límite de absorción, h es la constante de Plack, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda del límite de absorción.

Una vez conocido el valor de la brecha de energía, se aplicó la ecuación de Brus (ec. 2.1) despejando R para determinar los tamaños de las NPs. Esta ecuación expresa teóricamente la dependencia de la energía de la banda prohibida del semiconductor con el tamaño de nanopartícula [2].

$$R = \frac{-\frac{1,8e^2}{\epsilon} \pm \sqrt{\left(\frac{1,8e^2}{\epsilon}\right)^2 + (E_{brecha} - E_{vol.})\frac{h^2\pi^2}{4}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)}}{2(E_{brecha} - E_{volumetrico})} \quad (3.3)$$

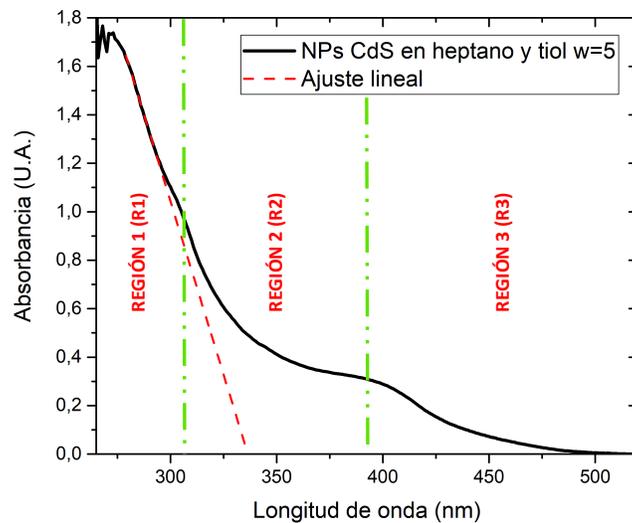


Figura 3.2: **Espectro de absorción para la muestra de NPs de CdS en heptano y tiol con $\omega = 5$.** Se tomaron los puntos de la primera región, tras el pico de absorción para llevar a cabo el ajuste lineal. Mediante el cruce de la recta de ajuste y el eje horizontal se pudo determinar la longitud de onda límite de emisión en 336,98 nm. Con la aplicación de (ec. 3.2) se determinó la brecha de energía para la muestra en $3,679 \pm 0,001$ eV. El radio de nanopartícula se obtuvo a través de la aplicación de (ec. 3.3), que se estimó en $4,329 \pm 0,003$ nm.

Los espectros de absorción de todas las muestras sintetizadas en n-heptano se hallan en los anexos de este trabajo (Apéndice A).

Con los espectros de absorción de las muestras también se realizaron los gráficos de

Tauc, tomando en cuenta la relación entre la absorbancia y $h\nu$:

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta(h\nu - E_{brecha}) \quad (3.4)$$

Donde α es el coeficiente de absorción del material, $h\nu$ la energía del fotón, β es una constante, E_{brecha} representa la energía del *brecha*. Usamos $(\alpha h\nu)^2$ ya que el CdS presenta transiciones permitidas directas [11].

Se graficó *Absorbancia* vs $h\nu$ (eV) y se realizó un ajuste lineal en la región más recta del gráfico, como se muestra en la figura 3.3. Se llevaron a cabo dos ajustes: uno de 40 puntos y otro de 20 puntos, para el estudio del error en que se incurre. El intercepto del ajuste lineal y el eje horizontal (línea base del espectro) nos permitió determinar la brecha de energía.

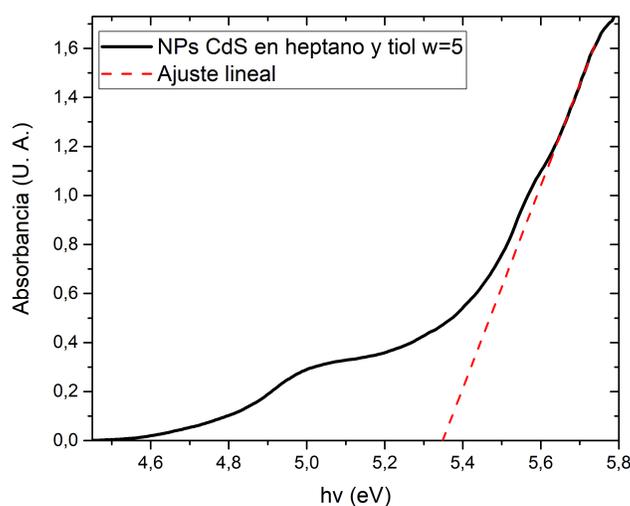


Figura 3.3: Gráfico de Tauc para la muestra de NPs de CdS en heptano y tiol con $\omega = 5$. El gráfico muestra una curva irregular en su mayor parte, por esta razón se tomaron los puntos de la región cercana al máximo para llevar a cabo el ajuste lineal. Mediante el cruce del ajuste lineal y el eje horizontal se pudo determinar la de energía para la muestra en $3,589 \pm 0,001$ eV. Tras aplicar la ecuación (ec. 3.3) se obtuvo un radio de $4,434 \pm 0,001$ nm.

Los gráficos de Tauc de todas las muestras sintetizadas en n-heptano se encuentran en los anexos de este trabajo (Apéndice B).

3.2.2. Caracterización con los espectros de fluorescencia.

Los espectros de fluorescencia se obtuvieron mediante el espectrómetro de fibra óptica y un láser UV (ver figura 3.4).

Se analizaron los espectros de fluorescencia y se determinó el pico de emisión de cada uno de los espectros. Se calculó la energía de emisión para cada muestra mediante la aplicación de la ecuación (ec. 2.3). La incertidumbre en el cálculo de esta energía fue determinada a partir del ancho del pico [29].

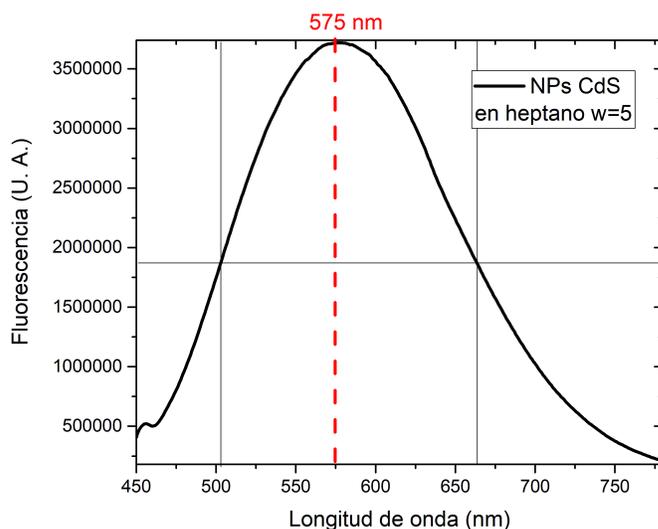


Figura 3.4: **Espectro de fluorescencia y pico de emisión para la muestra de NPs en heptano con $\omega = 5$ y tiol.** El pico de emisión se halla en 575 nm, lo cual corresponde a una energía de emisión de $2.1 \pm 0,16$ eV.

Los espectros de fluorescencia analizados de todas las muestras sintetizadas en n-heptano se hallan en los anexos de este trabajo (Apéndice C).

3.2.3. Caracterización con “Dynamic Light Scattering” (DLS).

El tamaño de las nanopartículas fue determinado mediante el uso del sistema Zetasizer Nano, el cual es capaz de detectar partículas entre $0,3$ nm y $10\mu m$ de diámetro.

Este sistema entrega una hoja de resultados, ver figura (3.5), a la cual se puede acceder en la pestaña *Volume PSD(M)* del programa que provee Malvern para visualizarla. La hoja de resultados obtenida para la muestra de NPs de CdS en heptano y tiol con $\omega=5$ se presenta en la figura 3.5.

En la primera parte de esta hoja constan: nombre de la muestra (el cual ingresa el usuario), nombre del archivo creado, número de medición, índice de refracción del material (en este caso de las nanopartículas de CdS es 1,33), absorción del material (no fue necesario ingresar para el análisis del tamaño), nombre del dispersante, índice de refracción del dispersante (no fue necesario ingresarlo ya que el programa tenía en su base de datos,

tanto al isooctano como al n-heptano), viscosidad y fecha y hora de la medición.

Size Distribution Report by Volume

v2.2



Sample Details

Sample Name: 1M AAH 5.7 tiol 3

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: 2017-10-25.dts

Dispersant Name: Heptane

Record Number: 27

Dispersant RI: 1,390

Material RI: 2,28

Viscosity (cP): 0,3900

Material Absorbtion: 0,000

Measurement Date and Time: miércoles, 25 de octubre ...

System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s): 60

Count Rate (kcps): 363,0

Measurement Position (mm): 4,65

Cell Description: Glass cuvette with square ...

Attenuator: 10

Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 26,72	Peak 1: 5,046	99,6	1,797
Pdl: 0,488	Peak 2: 36,37	0,4	19,46
Intercept: 0,843	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report

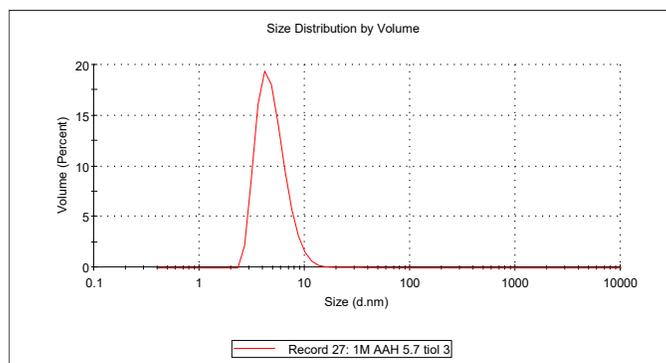


Figura 3.5: Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en heptano y tiol con $\omega=5$. Se obtuvo un pico importante en 5,046 nm con $\sigma = 1,797$ nm y el 99,6% en volumen, y un segundo pico en 36,37 nm con $\sigma = 19,46$ nm con el 0,1% en volumen. Debido a su bajo porcentaje en volumen el segundo pico no puede apreciarse.

En la segunda parte de la hoja se puede encontrar: temperatura, tasa de conteo, descripción de la celda de medición (en este caso se requirió una cubeta de cuarzo cuadrada),

duración de la medición (estuvo entre 60 y 80 segundos en nuestras mediciones), posición de medida y atenuador.

En la tercera parte se presentan los resultados de la medición: diámetro promedio en nm, los tres picos de población más destacado con el diámetro asociado a cada uno, el porcentaje en volumen que representan y la desviación estándar, la calidad del resultado y el gráfico de distribución de tamaño por volumen.

En los anexos (Apéndice D) de este trabajo pueden encontrarse las hojas de resultados de análisis DLS de las muestras de NPs de CdS en heptano con $\omega = 5$.

3.3. Caracterización con microscopía electrónica.

Las muestras se analizaron mediante microscopía electrónica para determinar el tamaño de las nanopartículas y conocer su forma.

3.3.1. Caracterización con “Transmission Electron Microscopy” (TEM).

Las muestras de nanopartículas que fueron analizadas con TEM no fueron sometidas a ningún tipo de tratamiento previo. Se usó una gota de muestra, la cual se dejó secar sobre la rejilla para su análisis. Mediante el uso de un microscopio electrónico de transmisión se tomaron varias imágenes de la muestra de nanopartículas en heptano con $\omega = 5$, ver figuras (3.6a) y (3.6b).

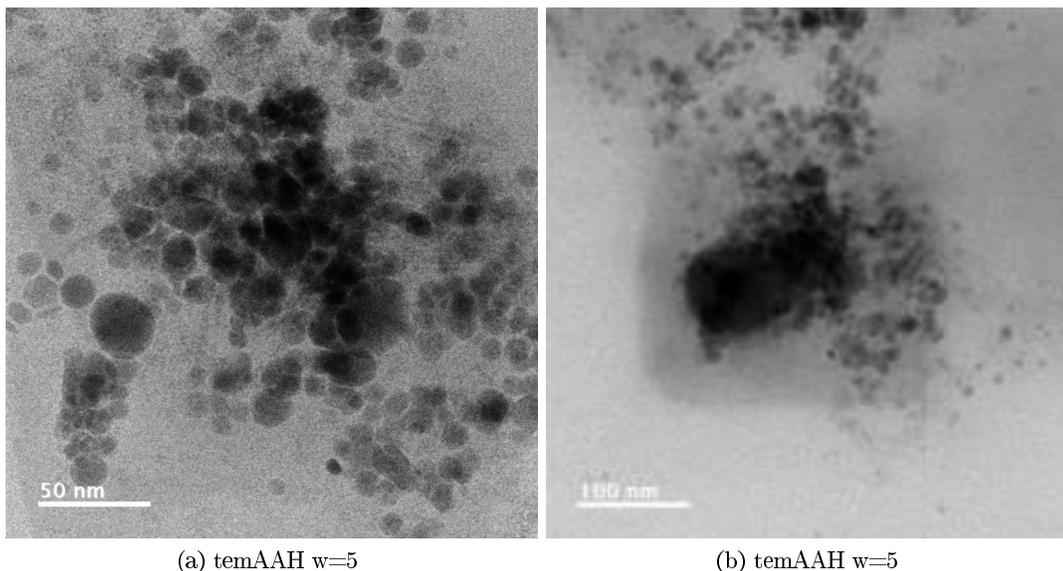


Figura 3.6: **Micrografías TEM obtenidas para las nanopartículas en heptano y dodecanotiol con $\omega = 5$.** Se pueden apreciar, mayoritariamente, estructuras pequeñas y redondas con radio de 4 nm, aproximadamente. También existen estructuras más grandes, con radio de 20 nm, las cuales demuestran que las nanopartículas de CdS tienden a aglomerarse.

3.3.2. Caracterización con “Scanning Electron Microscopy” (SEM).

Las muestras de NPs de CdS en heptano con $\omega = 5$ y $\omega = 10$ fueron sometidas a un tratamiento de lavado de surfactante para su análisis. A 1,5 ml de muestra se añadieron 5 ml de cloroformo y 15 ml de metanol. Esta mezcla fue sometida a centrifugación a 5000 rpm durante 10 minutos. Luego, se obtuvieron 2 ml de nanopartículas en cloroformo tras extraer el sobrenadante. Este procedimiento se realizó dos veces, no fue realizado más veces ya que podía observarse que las nanopartículas se precipitaban y aglomeraban, formando estructuras más grandes y perdiendo sus propiedades. Ambas muestras lavadas se analizaron con microscopía electrónica de barrido, ver figuras (3.7a) y (3.7b). A partir de las cuales, se estima que los tamaños de las nanopartículas están entre 10 y 30 nm, existen estructuras lamelares [30], las cuales podrían estar asociadas a la organización micelar.

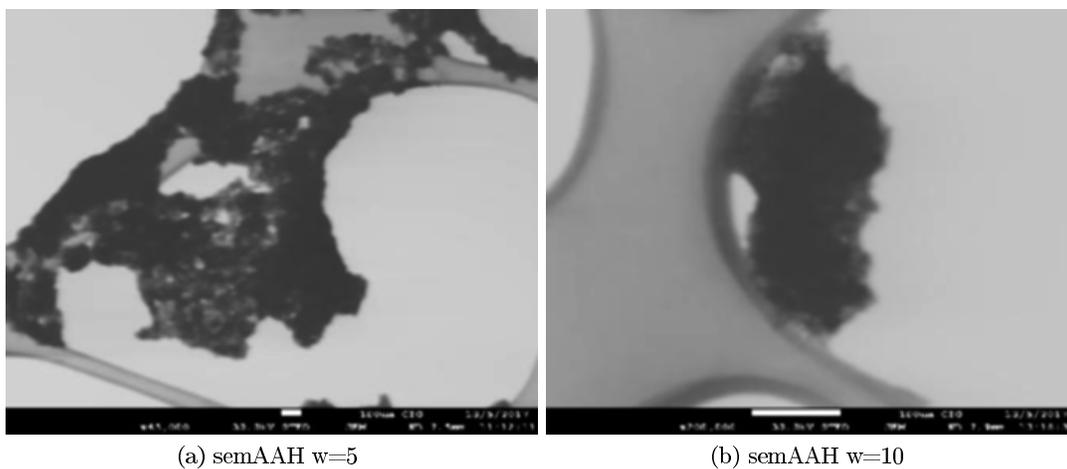


Figura 3.7: Micrografías SEM de las muestras de nanopartículas en heptano con $\omega = 5$ (izquierda) y $\omega = 10$ (derecha). La imágenes resultantes no permiten apreciar bien las estructuras formadas, pero se puede notar que estas se hallan aglomeradas porque se retiró la mayor parte del surfactante.

Capítulo 4

Resultados y discusión

El objetivo de este trabajo fue sintetizar nanopartículas de diferentes tamaños. En esta sección se presentan los resultados obtenidos del análisis de las NPs sintetizadas mediante cuatro métodos. Para evaluar el éxito de cada uno de ellos fue necesario analizar sus espectros de absorbancia y fluorescencia. Las mediciones mediante DLS y microscopía electrónica nos permitieron determinar su tamaño y comparar los valores estimados.

4.1. Sistema AAH(agua-AOT-heptano).

La aplicación del método AAH dio lugar a soluciones transparentes de color amarillo pálido, el cual variaba ligeramente acorde al parámetro ω definido en la ecuación 3.1).

Se realizaron cuatro muestras de nanopartículas mediante este método, estas se muestran en la figura (4.1).



Figura 4.1: Nanopartículas de CdS sintetizadas en heptano, de izquierda a derecha: $\omega = 5$, $\omega = 5$ con 5,7% en peso de dodecanotiol, $\omega = 7$ y $\omega = 10$. Puede observarse que el tono de amarillo de la microemulsión es más concentrado para valores de ω mayores. Además, la muestra con dodecanotiol no presenta una variación de color respecto de la que no posee dicho compuesto.

4.1.1. Caracterización:

Las cuatro muestras de nanopartículas en heptano fueron analizadas mediante sus espectros de absorbancia, fluorescencia, DLS, TEM y SEM.

4.1.1.1. Caracterización mediante el análisis de espectros de absorbancia.

Los espectros de absorbancia se utilizaron para determinar la longitud de onda en el límite de absorción, la brecha de energía de las muestras con la aplicación de la ecuación (ec. 3.2), y el radio mediante la ecuación de Brus (ec. 3.3). La comparación de los espectros de absorbancia de las muestras realizadas mediante este sistema se presenta en la figura (4.2).

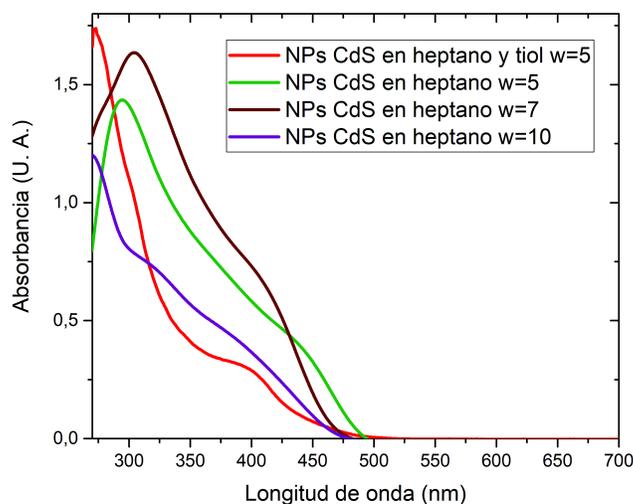


Figura 4.2: Espectros de absorbancia para las muestras de NPs de CdS sintetizadas en heptano con $\omega = 5, 7$ y 10 , se realizó una muestra con $\omega = 5$ y un 5,7% de dodecanotiol.

Se puede apreciar la diferencia en los espectros de absorción conforme al valor de ω . La longitud de onda límite de absorción (LOA) para la muestra con $\omega = 5$ es mayor que la de la muestra con $\omega = 7$. Pero la muestra con $\omega = 10$ posee una LOA mucho menor a las anteriores, lo cual implica una brecha de energía mayor. La muestra con menor longitud de onda límite es aquella en la que se usó dodecanotiol. Este compuesto se agregó con la intención de realizar una microemulsión más estable, lo cual se logró en este caso. Los datos obtenidos mediante el análisis de los espectros de absorbancia de las muestras se hallan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Longitud de onda de absorción (LOA), energía de la banda prohibida y tamaños calculados a partir de los espectros de absorbancia para las nanopartículas sintetizadas en heptano.

ω	LOA (nm)	Brecha de energía (eV)	Radio (nm)
5	406,92± 0,02	3,05± 1,8x10 ⁻⁴	5,33± 4x10 ⁻³
5-5.7% tiol	336,98± 0,06	3,6± 6,6x10 ⁻⁴	4,32± 3,5x10 ⁻³
7	429,07± 0,005	2,9± 3,1x10 ⁻⁵	5,74± 1,1x10 ⁻³
10	337,25± 0,02	3,7± 2,3x10 ⁻⁴	4,33± 1,2x10 ⁻³

Los resultados presentados en la tabla 4.1 muestran que las NPs sintetizadas con $\omega = 5$ tienen un radio ligeramente menor a las sintetizadas con $\omega = 7$. Pero la muestra con $\omega = 10$ presenta un radio mucho menor a las anteriores. La muestra especial con dodecanotiol es la que menor radio de nanopartícula presenta, aunque es aproximadamente igual al de la muestra con $\omega = 7$. Por tanto, es conveniente usar tiol para estabilizar las muestras, ya que impide que el material se aglomere y las estructuras formadas son más pequeñas: existe casi un nanómetro de diferencia entre ambas.

El material volumétrico tiene el límite de absorción en 515 nm [4]. Para las nanopartículas se observó que los límites se hallan a menores longitudes de onda, lo cual indica la existencia del “blue shift” [5], el cual está de acuerdo con lo reportado por la literatura. El “blue shift” determina la disminución de la longitud de onda en el límite de absorción para las nanopartículas, respecto del material bulk, con la disminución de su tamaño.

Los espectros de absorbancia de todas las muestras se hallan en los anexos de este trabajo.

Con los espectros de absorbancia también se realizaron los gráficos de Tauc, tomando en cuenta la relación entre la absorbancia y $h\nu$; la intersección del ajuste lineal y el eje horizontal nos permite determinar la brecha de energía.

La tabla 4.2 resume los resultados obtenidos en el cálculo del tamaño mediante el uso de la relación de Tauc.

Tabla 4.2: Brecha de energía y tamaños calculados a partir de los gráficos de Tauc y (ec. 3.3) para las nanopartículas sintetizadas en heptano.

ω	Brecha de energía (eV)	Radio (nm)
5	2,81± 1,2x10 ⁻⁴	5,98± 1,8x10 ⁻⁴
5 5.7 tiol	3,59± 9,9x10 ⁻⁴	4,43± 1,4x10 ⁻³
7	2,67± 1,7x10 ⁻⁵	6,57± 2,4x10 ⁻⁵
10	3,54± 1,4x10 ⁻⁴	4,49± 2,04x10 ⁻⁴

La diferencia entre los valores de tamaños calculados con ambos métodos no es muy grande, no llega a ser 1 nm. Para dar un valor global del cálculo del tamaño se tomó

un promedio de los dos valores obtenidos, tanto para la brecha de energía como para el tamaño, lo cual se presenta en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Energía de la banda prohibida y tamaños promedio para las nanopartículas sintetizadas en heptano.

ω	Brecha de energía (eV)	Radio (nm)
5	$2,93 \pm 3,08 \times 10^{-4}$	$5,66 \pm 4,15 \times 10^{-3}$
5.7 tiol	$3,63 \pm 0,002$	$4,38 \pm 4,98 \times 10^{-3}$
7	$2,78 \pm 4,8 \times 10^{-5}$	$6,16 \pm 1,21 \times 10^{-3}$
10	$3,61 \pm 3,76 \times 10^{-4}$	$4,41 \pm 1,47 \times 10^{-4}$

4.1.1.2. Caracterización mediante el análisis de espectros de fluorescencia.

Los espectros de fluorescencia fueron analizados para obtener el máximo de fluorescencia y, a partir de la longitud de onda correspondiente, determinar la energía de emisión. Se presentan espectros de fluorescencia en la figura (4.3). Los picos de emisión para las muestras de NPs en heptano se hallan entre 614 y 625 nm, lo cual es consistente con su emisión en el amarillo.

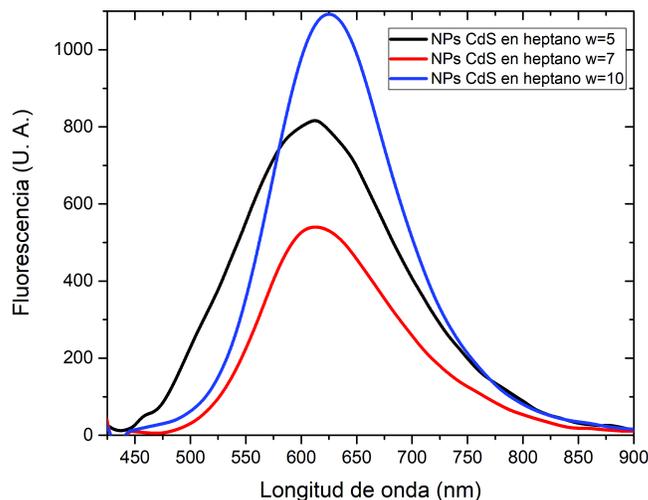


Figura 4.3: **Espectros de fluorescencia para las muestras de nanopartículas en heptano.** El máximo de emisión con menor longitud de onda es el de la muestra con $\omega = 5$ y el de mayor longitud de onda es el de la muestra con $\omega = 10$. La longitud de onda del pico de emisión crece con el valor de ω .

Las energías de emisión calculadas se hallan resumidas en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Longitud de onda de absorción (LOA), energía de la banda prohibida y tamaños calculados a partir de los espectros de absorbancia para las nanopartículas sintetizadas en heptano.

ω	Pico (nm)	Energía emisión (eV)
5	614,5	$2,02 \pm 0,15$
5 5.7 tiol	575	$2,1 \pm 0,16$
7	612,72	$2,03 \pm 0,18$
10	625,3	$1,98 \pm 0,19$

La mayor energía de emisión se da en la muestra de nanopartículas de CdS en heptano y tiol con $\omega = 5$, la cual es de 2,1 eV. Es decir, la muestra con nanopartículas de menor radio calculado es la que posee mayor energía de emisión. Si analizamos las muestras que no poseen dodecanotiol, la energía de emisión es mayor para la muestra con $\omega = 7$. La muestra con $\omega = 5$ posee una energía aproximadamente igual a la anterior. Y las nanopartículas sintetizadas con $\omega = 10$ presentan una energía de emisión menor.

4.1.1.3. Caracterización mediante la aplicación de “Dynamic Light Scattering” (DLS).

La muestra de NPs de CdS en heptano y tiol con $\omega = 5$ fue analizada con DLS. A continuación se expone en la tabla 4.5 el tamaño calculado y el obtenido con DLS.

Tabla 4.5: Radio calculado y radio determinado con DLS en nm.

ω	Radio calculado (nm)	Radio DLS(nm)
5 con 5,7% tiol	$4,38 \pm 4,98 \times 10^{-3}$	$2,523 \sigma=0.9907$

Hay una diferencia de 1,8 nm entre ambos resultados, siendo el tamaño obtenido con DLS el de menor valor. Debido a que el análisis mediante DLS es muy susceptible a vibraciones y a que los otros valores fueron obtenidos mediante el uso de la teoría de Brus, se utilizó el análisis mediante microscopía para ratificar el valor de tamaño. Los espectros de absorbancias (longitud de onda límite de absorción) y fluorescencia (energía de emisión) nos permitieron corroborar que el tamaño de partícula de esta muestra es menor a 5 nm. Este valor es menor a los obtenidos en las muestras que se realizaron sin dodecanotiol, por tanto, agregar este compuesto ayudó en el propósito de obtener nanopartículas más pequeñas.

4.1.1.4. Caracterización mediante el análisis con “Transmission Electron Microscopy” (TEM).

Las imágenes obtenidas con TEM (ver figura 4.4) fueron analizadas con el software ImageJ, para poder determinar las poblaciones de nanopartículas y sus tamaños. A continuación se presenta la imagen analizada y el histograma obtenido.

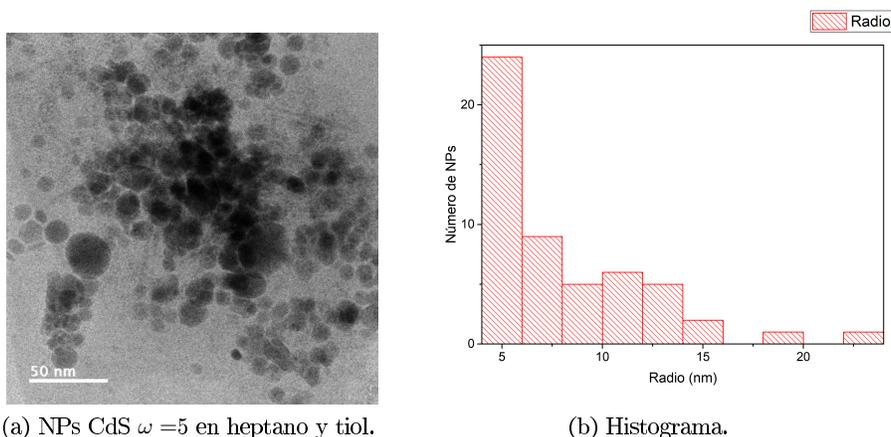


Figura 4.4: Micrografía TEM y el histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas de CdS en heptano y tiol con $\omega = 5$.

Se puede apreciar una gran población de nanopartículas con tamaños entre 4 y 6 nm. Hay una pequeña población de estructuras con radio mayor a 30 nm, que son aquellas que se aglomeraron. Las estructuras presentan un radio entre 4 y 6 nm en su gran mayoría, debido a esto podemos aseverar que conseguimos sintetizar puntos cuánticos en una microemulsión estable. Además, gracias a este resultado podemos concluir que el tamaño obtenido mediante DLS no es tan acertado como el calculado mediante la ecuación de Brus a partir de los espectros de absorbancia.

4.1.1.5. Caracterización mediante el análisis con “Scanning Electron Microscopy” (SEM).

Las imágenes de las muestras adquiridas mediante el microscopio electrónico de barrido para las muestras sintetizadas en heptano con $\omega = 5$ y $\omega = 10$ (ver figura 4.5), no tienen la calidad suficiente como para poder analizarlas. Se estima que los tamaños de las nanopartículas están entre 10 y 30 nm. Además, las nanopartículas se hallan formando estructuras lamelares, estructuras autoensambladas de moléculas anfífilas [30]. Este tipo de estructuras podrían estar asociadas a la organización micelar de la muestra.

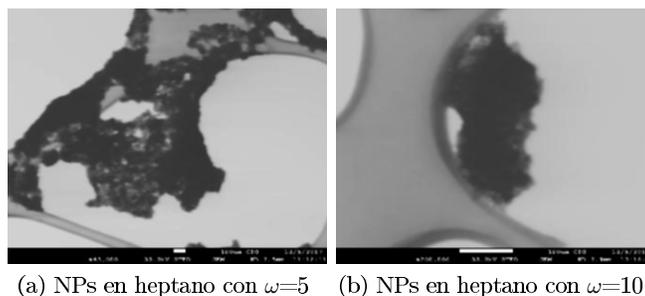


Figura 4.5: Micrografías SEM de las muestras de NPs de CdS sintetizadas en heptano con $\omega = 5$ y $\omega = 10$.

No se puede apreciar una diferencia de tamaño en las nanopartículas debido a que la resolución del equipo no era la adecuada para este tipo de muestra.

4.2. Sistema AAHex (agua-AOT-hexano).

La aplicación del método AAHex nos permitió obtener nanopartículas en una microemulsión. Las soluciones obtenidas poseían un color amarillo pálido, mucho menos intenso que el presentado por las muestras obtenidas en el sistema AAH (ver figura 4.6).



Figura 4.6: NPs sintetizadas con agua, AOT y hexano. De izquierda a derecha: $w = 10$, $w = 5$, $w = 2$ y $w = 0$.

El color de la microemulsión es más intenso a mayor valor del parámetro w , se puede apreciar claramente la variación del amarillo de las muestras.

4.2.1. Caracterización:

Para analizar las muestras obtenidas en hexano se estudiaron sus espectros de absorbancia y fluorescencia.

4.2.1.1. Caracterización mediante el análisis de espectros de absorbancia.

Los espectros de absorbancia obtenidos del análisis de las siete muestras sintetizadas en hexano se presentan en la figura (4.7).

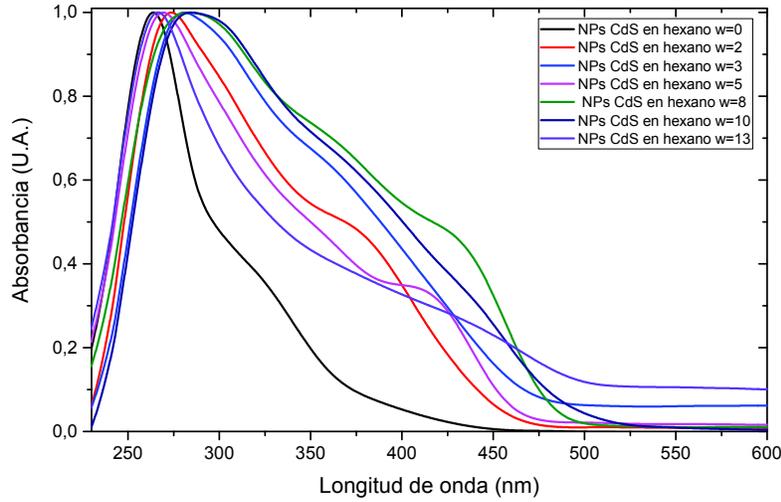


Figura 4.7: Espectros de absorción de las nanopartículas de CdS en hexano con $\omega = 0$, $\omega = 2$, $\omega = 3$, $\omega = 5$, $\omega = 8$, $\omega = 10$ y $\omega = 13$.

En la gráfica se aprecia la variación de la longitud de onda en el límite de absorción en función del valor del parámetro ω asociado a cada una. Para tener una visión más clara de esto se pueden revisar las gráficas de los espectros de absorción con sus respectivos ajustes lineales en la figura A.2 que se presenta en el apéndice A. La menor longitud de onda es la de la muestra con $\omega = 0$, lo cual implica que tendrá la mayor brecha de energía. La muestra con $\omega = 8$ presenta la mayor longitud de onda límite, por tanto, el valor de la brecha de energía asociada con esas nanopartículas será la menor de todas. Existe una tendencia de la brecha de energía a decrecer conforme el valor de ω aumenta.

La tabla 4.6 muestra los valores de la brecha de energía y tamaños calculados para las muestras mediante los espectros de absorción.

Tabla 4.6: Longitud de onda de absorción (LOA), energía de la banda prohibida y tamaños calculados a partir de los espectros de absorción para las muestras de NPs de CdS sintetizadas en hexano.

ω	LOA (nm)	Brecha de energía (eV)	Radio (nm)
0	$311,33 \pm 0,01$	$3,98 \pm 1,5 \times 10^{-4}$	$4,03 \pm 5,310^{-4}$
2	$417,83 \pm 0,018$	$2,97 \pm 1,2910^{-4}$	$5,53 \pm 3,610^{-3}$
3	$442,4 \pm 0,005$	$2,8 \pm 3,510^{-5}$	$6,03 \pm 2,0210^{-3}$
5	$407,45 \pm 0,001$	$3,04 \pm 9,829410^{-6}$	$5,35 \pm 2,110^{-4}$
8	$459,12 \pm 0,003$	$2,7 \pm 2,0510^{-5}$	$6,43 \pm 2,210^{-3}$
10	$452,66 \pm 0,006$	$2,74 \pm 3,6385110^{-5}$	$6,27 \pm 3,0210^{-3}$
13	$422,16 \pm 0,007$	$2,94 \pm 5,2994110^{-5}$	$5,61 \pm 1,6810^{-3}$

La relación de Tauc nos permitió determinar la energía de la banda prohibida para cada una de las muestras de NPs en hexano. Se determinaron los tamaños mediante el uso de la ecuación de Brus (ec. 3.3), los valores determinados a través de este análisis se presentan en la tabla 4.7.

Tabla 4.7: Energía de la banda prohibida y tamaños calculados a partir de los gráficos de Tauc para el sistema AAH.

ω	Brecha de energía (eV)	Radio (nm)
0	$3,89 \pm 6,7 \times 10^{-4}$	$4,11 \pm 9,7 \times 10^{-4}$
2	$2,68 \pm 1,1 \times 10^{-5}$	$6,51 \pm 1,6 \times 10^{-5}$
3	$2,56 \pm 2,4 \times 10^{-5}$	$7,17 \pm 3,5 \times 10^{-5}$
5	$2,66 \pm 1,05 \times 10^{-4}$	$6,6 \pm 1,5 \times 10^{-4}$
8	$2,56 \pm 3,2 \times 10^{-5}$	$7,2 \pm 4,6 \times 10^{-5}$
10	$2,5 \pm 2,1 \times 10^{-5}$	$7,66 \pm 3,04 \times 10^{-5}$
13	$2,52 \pm 4,03 \times 10^{-5}$	$7,45 \pm 5,8 \times 10^{-5}$

Para dar un valor global de la aplicación de ambos métodos se tomó el promedio tanto para la energía de la banda prohibida como para el radio, esto se presenta en la tabla 4.8.

Tabla 4.8: Energía de la banda prohibida y tamaños calculados para las muestras de NPs de CdS en hexano.

ω	Brecha de energía (eV)	Radio (nm)
0	$3,94 \pm 8,29 \times 10^{-4}$	$4,07 \pm 1,5 \times 10^{-3}$
2	$2,83 \pm 1,4 \times 10^{-4}$	$6,02 \pm 3,67 \times 10^{-3}$
3	$2,68 \pm 5,98 \times 10^{-5}$	$6,6 \pm 2,06 \times 10^{-3}$
5	$2,85 \pm 1,15 \times 10^{-4}$	$5,97 \pm 3,61 \times 10^{-4}$
8	$2,63 \pm 5,31 \times 10^{-5}$	$6,81 \pm 2,26 \times 10^{-3}$
10	$2,62 \pm 5,74 \times 10^{-5}$	$6,96 \pm 3,05 \times 10^{-3}$
13	$2,73 \pm 1,87 \times 10^{-4}$	$6,53 \pm 1,87 \times 10^{-3}$

Las muestras sintetizadas mediante este sistema presentan tamaños entre 4 y 7 nm aproximadamente. El radio de nanopartícula tiende a crecer con el valor de ω y el valor de la brecha de energía decrece conforme ω aumenta. Pero esta tendencia se presenta en dos partes ya que el tamaño de la muestra con $\omega=3$ es mayor que el calculado para la muestra $\omega=5$, siendo esta última 0.62 nm menor. Además, la muestra con $\omega=13$ también presenta un tamaño calculado 0.432 nm menor que la de $\omega=10$. Este método no arroja una variación de tamaño uniforme, pero permite un cierto control de este y se logró obtener nanopartículas en todas las muestras sintetizadas. La variación de tamaño conlleva un cambio en la energía de la banda prohibida de las nanopartículas, este se presenta junto a la variación de tamaño en la figura 4.8.

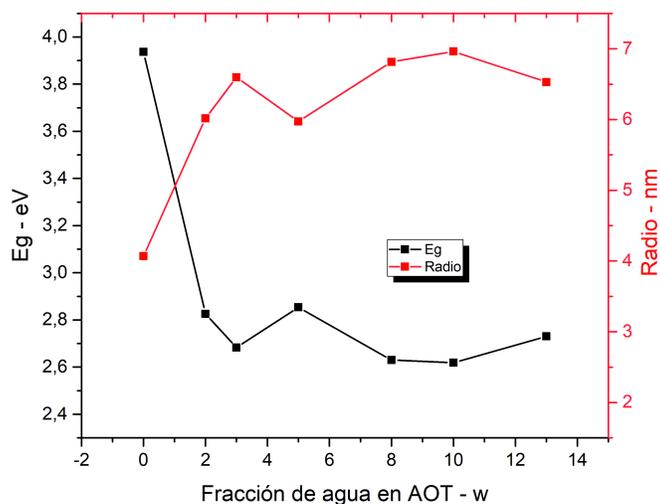


Figura 4.8: Gráfica del tamaño y la energía de la banda prohibida para las nanopartículas sintetizadas en hexano, en función del parámetro w .

4.2.1.2. Caracterización mediante el análisis de espectros de fluorescencia.

Los espectros de fluorescencia revelan diferentes longitudes de onda para el máximo de emisión, lo cual se puede apreciar en la figura (4.9). La longitud de onda de emisión máxima tiende a aumentar su valor con el incremento del parámetro w . Las longitudes de onda de emisión para las muestras de NPs de CdS en hexano se hallan entre 588 y 679 nm, su emisión se da entre el amarillo (570-590 nm) para las muestras con menor w y el rojo (620-750) para aquellas con mayor valor de w .

La mayor energía de emisión la posee la muestra con $w=0$ y la menor, aquella con $w=8$. Las energías de emisión de las muestras con $w=8$ y $w=13$ poseen energías de emisión aproximadamente iguales. En el análisis de tamaños se puede notar que los tamaños de estas muestras se diferencian en 0,28 nm. Esto corrobora los resultados obtenidos en el análisis de los espectros de absorbancia.

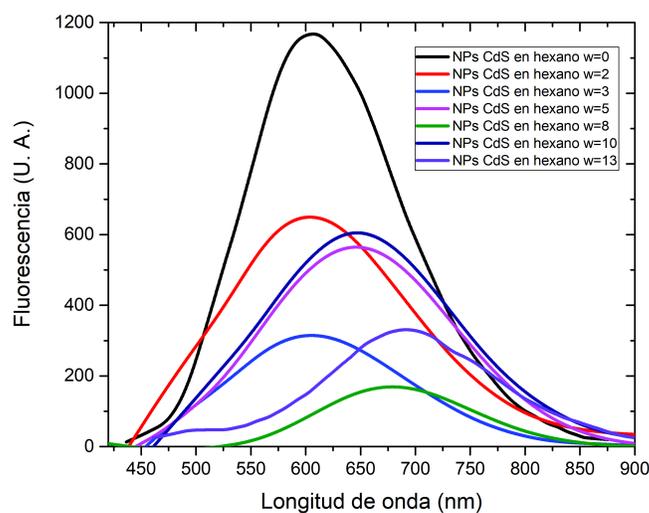


Figura 4.9: Espectro de fluorescencia y pico de emisión, $\omega = 5$.

La tabla 4.9 resume los valores de energías de emisión calculados a partir del análisis de los espectros de fluorescencia de las muestras sintetizadas a través de este sistema.

Tabla 4.9: Longitud de onda del máximo de emisión y energía asociada para las muestras de nanopartículas sintetizadas en hexano.

ω	Pico (nm)	Energía de emisión (eV)
0	588,485	$2,11 \pm 0,14$
2	603,68	$2,06 \pm 0,12$
3	605,21	$2,05 \pm 0,13$
5	652,05	$1,9 \pm 0,13$
8	679,2	$1,83 \pm 0,14$
10	625,145	$1,99 \pm 0,11$
13	669,325	$1,85 \pm 0,13$

Este sistema de síntesis de nanopartículas no pudo ser analizado con DLS o microscopía electrónica debido al restringido acceso a dichos equipos.

4.3. Sistema SIAT (syncperonic-isooctano-agua-tiol).

Mediante la aplicación de este sistema se obtuvieron cinco muestras; en la figura (4.10) se presentan cuatro de ellas. En este caso se varió la concentración molar de precursor en la fase acuosa utilizada en la síntesis de las nanopartículas.

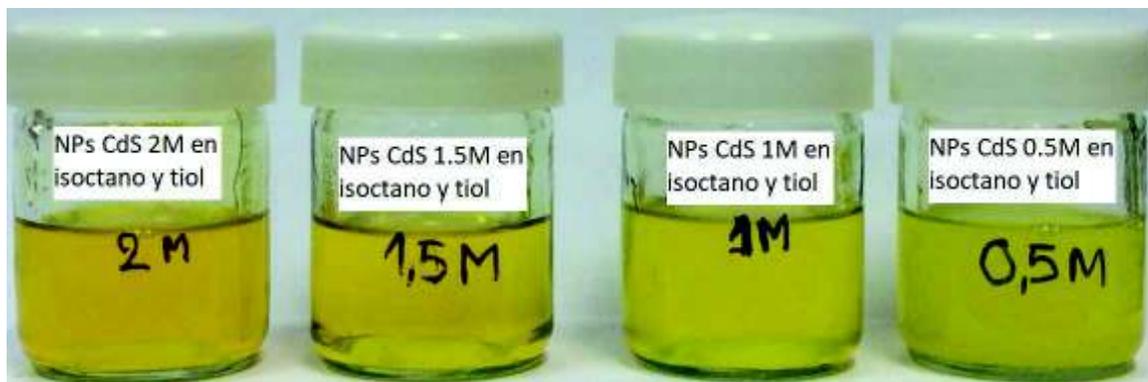


Figura 4.10: Nanopartículas de CdS sintetizadas en isooctano y dodecanotiol, de izquierda a derecha: 2 M, 1,5 M, 1 M y 0,5 M; todas las muestras poseen un 5,7% en peso de dodecanotiol. Esta foto fue tomada el mismo día de la síntesis de las NPs

Las NPs tienden a precipitarse en una microemulsión poco estable, por ello se tomó una foto de las muestras al día siguiente de su síntesis para poder compararlas y determinar su estabilidad. Mediante esta comparación se pudo establecer que la muestra con concentración molar de reactivo del 1,5 M y la de 2 M son las más estables. Las nanopartículas de la muestra de 0,5 M al siguiente día de su síntesis, se precipitaron (ver figura 4.11).

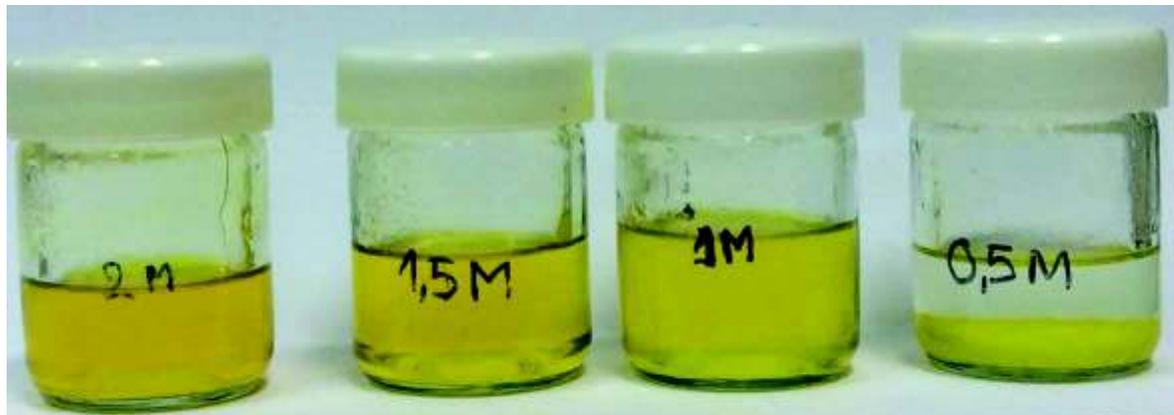


Figura 4.11: Nanopartículas de CdS sintetizadas en isooctano y dodecanotiol, de izquierda a derecha: 2 M, 1,5 M, 1 M y 0,5 M, un día después de su síntesis. En este foto puede verse la precipitación de las NPs de la muestra de 0,5 M.

4.3.1. Caracterización:

Los espectros de las muestras se tomaron el mismo día de su síntesis, ya que se desconocía la estabilidad de las muestras.

4.3.1.1. Caracterización mediante el análisis de espectros de absorbanca.

Los espectros de absorbanca de las muestras revelan un cambio en la longitud del límite de absorción con la concentración molar del reactivo, esto se presenta en la figura (4.12).

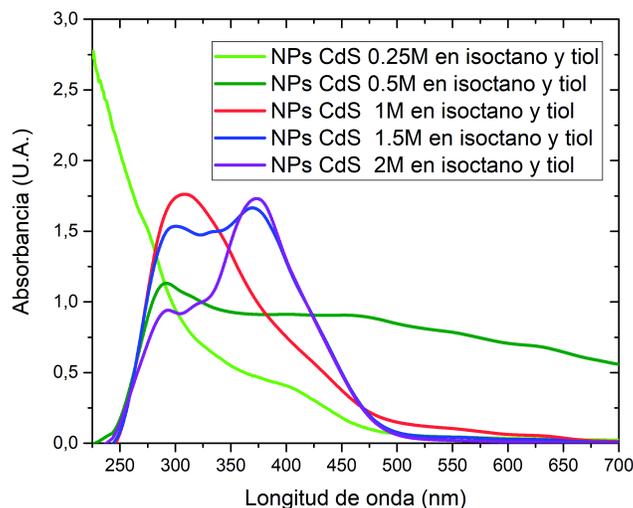


Figura 4.12: Espectros de absorbanca para las muestras de nanopartículas de CdS en isoctano y tiol, con concentración molar de reactivo: 2 M, 1,5 M, 1 M, 0,5 M y 0,25 M.

La longitud de onda del límite de absorción se incrementa con la mayor concentración molar de reactivo. La mayor longitud de onda registrada es para la muestra con 0,5 M. Esta muestra fue la menos estable, por tanto, su longitud de onda límite se explica con la aglomeración de partículas, que acabaron por precipitarse.

La tabla 4.10 resume los valores de la longitud de onda del límite de absorción y tamaños calculados para las muestras realizadas con este sistema.

Tabla 4.10: Longitud de onda de absorción (LOA), energía de la banda prohibida y tamaños calculados a partir de los espectros de absorbanca para el sistema SIAT.

Concentración	LOA (nm)	Brecha de energía (eV)	Radio (nm)
0,25 M	329,39± 0,05	3,76± 5,710 ⁻⁴	4,24± 2,6x10 ⁻³
0,25 M sin tiol	366,5± 0,28	3,38± 0,002	4,71± 0,02
0,5 M	503,27± 0,04	2,46± 2,110 ⁻⁴	7,97± 0,9
1 M	431,44± 0,005	2,87± 3,610 ⁻⁵	5,79± 1,410 ⁻³
1,5 M	468,99± 0,03	2,64± 1,910 ⁻⁴	6,7± 0,03
2 M	458,54± 0,03	2,7± 1,610 ⁻⁴	6,42± 0,01

Mediante los gráficos de Tauc se determinó la energía de la banda prohibida de cada muestra para las nanopartículas sintetizadas en isooctano y tiol. La tabla 4.11 resume los datos calculados para las muestras sintetizadas mediante este sistema.

Tabla 4.11: Energía de la banda prohibida y tamaños calculados a partir de los gráficos de Tauc para el sistema SIAT.

Concentración	Brecha de energía (eV)	Radio (nm)
0,25 M	$3,42 \pm 4,96 \times 10^{-4}$	$4,66 \pm 7,16 \times 10^{-3}$
0,25 M (sin tiol)	$2,8 \pm 4,96 \times 10^{-4}$	$6,02 \pm 7,15 \times 10^{-3}$
0,5 M	$1,37 \pm 2,1 \times 10^{-4}$	
1 M	$2,73 \pm 7,9 \times 10^{-5}$	$6,32 \pm 1,1 \times 10^{-4}$
1,5 M	$2,58 \pm 5,3 \times 10^{-5}$	$7,05 \pm 7,7 \times 10^{-5}$
2 M	$2,64 \pm 5,1 \times 10^{-5}$	$6,72 \pm 7,4 \times 10^{-5}$

La muestra sintetizada sin tiol posee nanopartículas de un radio mucho mayor al de aquella muestra realizada con dodecanotiol, ya que ambas poseen la misma concentración de reactivo. El uso de dodecanotiol en la síntesis de nanopartículas influye en el tamaño de estas. La muestra con concentración molar de reactivo de 0,5 M no poseía nanopartículas, se formaron estructuras con dimensiones mayores. La energía de la banda prohibida calculada es de $1,37 \pm 2,1 \times 10^{-4}$, la cual es menor a la energía del material volumétrico. Por tanto, no fue posible aplicar la ecuación de Brus (ec. 2.1).

Los tamaños y valores de la brecha de energía de las muestras promedio, calculados a partir de los valores obtenidos mediante el análisis de los espectros de absorción y los gráficos de Tauc, se hallan en la tabla 4.12.

Tabla 4.12: Energía de la banda prohibida y tamaños promedio para las muestras sintetizadas mediante el sistema SIAT.

Concentración	Brecha de energía (eV)	Radio (nm)
0,25 M	$3,59 \pm 0,001$	$4,45 \pm 3,41 \times 10^{-3}$
0,25 M (sin tiol)	$3,09 \pm 0,003$	$5,37 \pm 0,002$
0,5 M	$1,91 \pm 4,27 \times 10^{-4}$	
1 M	$2,8 \pm 1,15 \times 10^{-4}$	$6,06 \pm 1,6 \times 10^{-3}$
1,5 M	$2,61 \pm 2,45 \times 10^{-4}$	$6,88 \pm 0,03$
2 M	$2,67 \pm 2,18 \times 10^{-5}$	$6,57 \pm 0,01$

4.3.1.2. Caracterización mediante el análisis de espectros de fluorescencia.

Los espectros de fluorescencia de las muestras de nanopartículas sintetizadas en isooctano y tiol muestran máximos de emisión que varían acorde al aumento de la concentración molar del reactivo usada, como se observa en la figura (4.13).

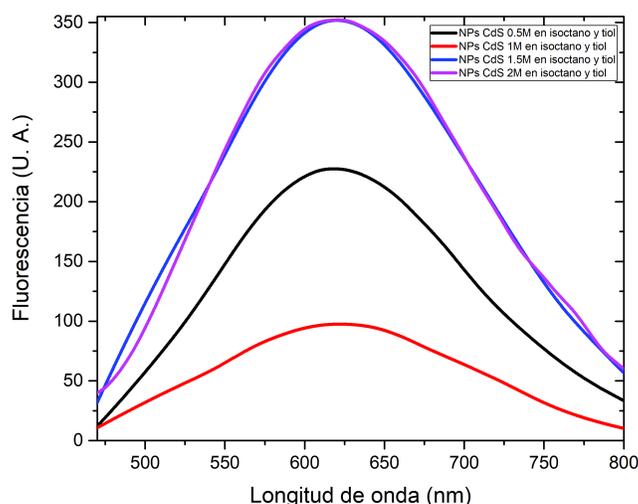


Figura 4.13: Espectros de fluorescencia para las nanopartículas sintetizadas con isoctano y tiol.

Los espectros de fluorescencia de las muestras con 1,5 M y 2 M son muy parecidos, si se revisa la tabla 4.13 se puede corroborar que los tamaños son aproximadamente iguales.

Tabla 4.13: Longitud de onda asociada al máximo de emisión y energía para las nanopartículas sintetizadas en isoctano y tiol.

Concentración	Máximo (nm)	Energía de emisión (eV)
0,25 M	567	$2,19 \pm 0,14$
0,5 M	620,6	$2 \pm 0,13$
1 M	622,6	$1,99 \pm 0,12$
1,5 M	620,9	$2 \pm 0,12$
2 M	618,9	$2,01 \pm 0,12$

La energía de emisión para las nanopartículas de las muestras sintetizadas en isoctano y tiol es parecida para todas las muestras y se halla entre 1,99 y 2,19 eV.

4.3.1.3. Caracterización mediante la aplicación de “Dynamic Light Scattering” (DLS).

Las nanopartículas sintetizadas mediante el sistema SIAT poseen diferentes tamaños acorde a la concentración molar del reactivo usada en la síntesis. Se realizaron mediciones de tamaño para las muestras con 0,25 M, 0,5 M y 1 M. Los datos obtenidos del análisis se resumen en la tabla 4.14. Las hojas de resultados del análisis mediante DLS pueden consultarse en el apéndice D en la sección 2, donde se hallan las figuras D.2 (para la muestra con 0,25M con tiol), D.3 (0,25M sin tiol), D.4 (a 0,5M) y D.5 (muestra a 1M).

Tabla 4.14: Radio obtenido mediante la medición con DLS y radio calculado para las nanopartículas de CdS sintetizadas en isoctano y tiol.

Concentración	Radio DLS (nm)	Radio calculado (nm)
0,25 M	22,065 $\sigma = 35,91$	$4,2 \pm 2,6 \times 10^{-3}$
0,25 M (sin tiol)	25,37 $\sigma = 14,99$	$4,71 \pm 0,02$
0,5 M	17,02 $\sigma = 11,48$	
1 M	19,67 $\sigma = 15$	$4,01 \pm 1,1 \times 10^{-4}$

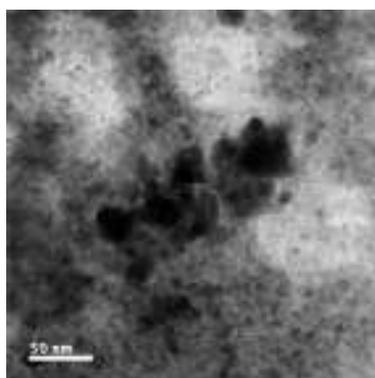
La diferencia entre el tamaño calculado y el obtenido mediante DLS es de 18.06 nm en promedio, la cual puede deberse a las limitaciones que presentan los análisis de este tipo tales como la presencia de vibraciones o de dispersión de luz múltiple que afectan a los resultados obtenidos. Los análisis realizados con TEM presentados en la siguiente subsección nos permitieron corroborar los tamaños calculados.

El radio de la muestra sin tiol es 3 nm mayor que el obtenido para la muestra con tiol, aunque la desviación estándar de esta última es el doble, por tanto, la población no está tan bien definida. Se obtuvo el menor radio de nanopartícula en la muestra con 0,5 M, cuyo espectro de absorbancia indicaba la inexistencia de nanopartículas. Cabe destacar que las muestras eran diferentes. La muestra analizada con DLS se sintetizó en México y la otra se reprodujo en Ecuador, las condiciones ambientales influyen considerablemente en el resultado de la muestra. Para la síntesis de nanopartículas mediante el uso de este sistema se requiere una temperatura ambiental entre 20 °C y 30 °C ya que de lo contrario no se obtendrá una micromulsión. Las nanopartículas requieren de esta micromulsión para su formación, si esta no se forma se obtendrá material volumétrico de CdS en lugar de NPs.

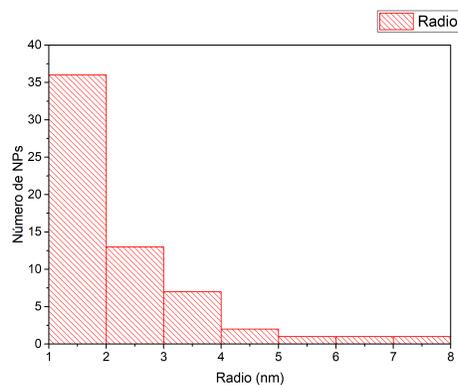
4.3.1.4. Caracterización mediante el análisis con “Transmission Electron Microscopy” (TEM).

La muestra de nanopartículas realizada utilizando el sistema SIA para 0,25M de concentración de precursor y tiol fue analizada mediante microscopía de transmisión electrónica. La figura E.1 presenta la imagen obtenida en la figura 4.14a y el histograma resultante del análisis de dicha imagen en la figura 4.14b.

Las imágenes obtenidas a través del microscopio electrónico de transmisión (ver anexos figura E.1) muestran nanoestructuras, que como en el caso del sistema AAH también están aglomeradas en ciertas regiones.



(a) NPs de CdS 0,25 M en isoctano y tiol.



(b) Histograma.

Figura 4.14: Micrografías TEM y el histograma de distribución de tamaño, obtenido tras el análisis de la imagen con el software ImageJ, de la muestra de NPs de CdS 0,25 M en isoctano y tiol.

El análisis de la imagen obtenida para la muestra de 0,25M de concentración de precursor y tiol nos permite conocer que existe una gran población de nanopartículas con tamaños entre 1 y 2 nm. Existen también en la muestra nanopartículas con radios entre 2 y 8 nm, pero el histograma nos permite visualizar la concentración de NPs con radios menores a 3 nm en ella. Este resultado es alrededor de 2 nm menor de lo calculado mediante la ecuación de Brus, pero es un valor más cercano a lo establecido mediante los análisis con DLS que determinaron un tamaño de 4,2 nm para esta muestra. A partir de la cercanía de los resultados obtenidos mediante TEM podemos establecer que las nanopartículas sintetizadas tienen un radio en el rango de 2 a 4,2 nm, corroborando de esta forma también lo acertado de los cálculos llevados a cabo.

4.4. Sistema GA (goma de mezquite-agua).

La síntesis de nanopartículas con goma de mezquite dio como resultado muestras de un color anaranjado. Este color era notablemente más intenso para las muestras con concentración 0,03 M y 0,05 M. Las microemulsiones obtenidas pueden apreciarse en la figura (4.15).

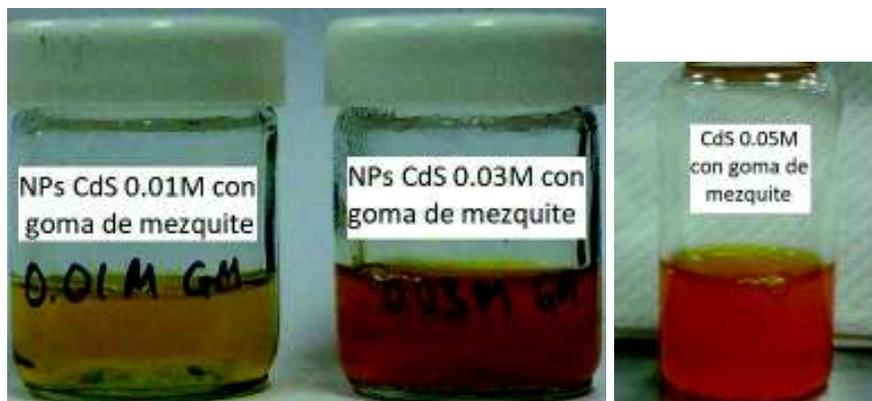


Figura 4.15: Nanopartículas de CdS sintetizadas con goma de mezquite, de izquierda a derecha: 0,01 M, 0,03 M y 0,05 M.

4.4.1. Caracterización mediante el análisis de espectros de absorbancia.

Los espectros de absorbancia de las muestras se presentan en la figura (4.16).

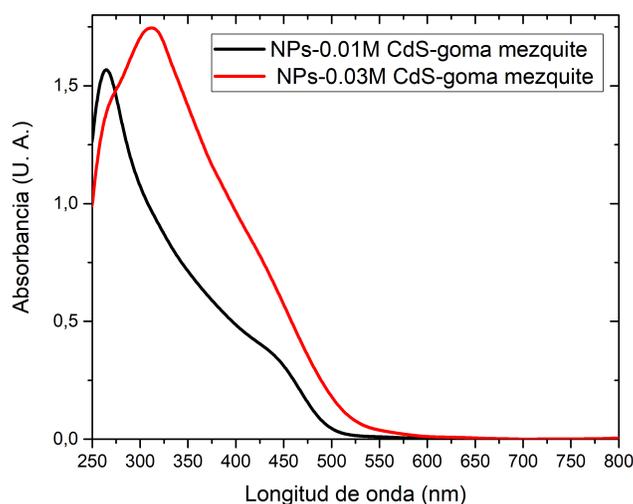


Figura 4.16: Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas de CdS con goma de mezquite, con concentración molar de reactivo: 0,01 M y 0,03 M.

Las brechas de energía y tamaños determinados mediante los espectros de absorbancia y los gráficos de Tauc fueron promediados para presentar un valor asociado a cada muestra de nanopartículas, se presentan en la tabla 4.15. La muestra con concentración 0,01 M posee un mayor valor de brecha de energía.

Tabla 4.15: Energía de la banda prohibida y radio calculados para las muestras de NPs de CdS sintetizadas con goma de mezquite.

Concentración	Brecha de energía (eV)	Radio (nm)
0,01 M	$3,38 \pm 1,93 \times 10^{-4}$	$4,73 \pm 7,52 \times 10^{-4}$
0,03 M	$2,47 \pm 2,56 \times 10^{-5}$	$8,15 \pm 0,007$

Los ajustes lineales llevados a cabo para las muestras sintetizadas mediante este sistema se pueden consultar en los anexos A sección 4.

4.4.2. Caracterización mediante el análisis de espectros de fluorescencia.

Los datos obtenidos a partir del análisis de los espectros de fluorescencia de las muestras se presentan en la tabla 4.16.

Tabla 4.16: Longitud de onda asociada al máximo de emisión y energía para las nanopartículas sintetizadas en isoctano y tiol.

Concentración	Máximo (nm)	Energía de emisión (eV)
0,01 M	688,52	$1,8 \pm 0,11$
0,03 M	533,1	$2,33 \pm 0,11$
0,05 M	512,84	$2,42 \pm 0,74$

Las energías de emisión aumentan con la concentración molar de las muestras de nanopartículas de CdS, pero la muestra de 0,05 M presenta un espectro de fluorescencia con dos picos de emisión (ver anexos, figura C.4c). Esto se asocia a dos poblaciones de nanopartículas que contribuyen a la energía de emisión. En la tabla sólo se muestra el valor del primer máximo de emisión de la muestra con 0,05 M.

4.4.3. Caracterización mediante la aplicación de “Dynamic Light Scattering” (DLS).

Los análisis obtenidos a partir de la aplicación de esta técnica a la muestra de 0,05M se hallan en hoja de resultados presentada en los anexos D sección 3 de este trabajo. El análisis con DLS de la muestra con 0,05 M nos presenta dos poblaciones de nanopartículas: una de 10,40 nm (31 % en volumen) y otra de 33,9 nm (69 % en volumen) de radio. El gráfico Porcentaje de Volumen vs tamaño se asemeja al espectro de fluorescencia de esta muestra. Esto corrobora la existencia de estas dos poblaciones de nanopartículas.

Las nanopartículas sintetizadas mediante este sistema no pudieron ser analizadas mediante microscopía debido al restringido acceso a estos equipos.

Para finalizar este capítulo se procederá a comparar los tamaños obtenidos para todas las muestras, para ello estos se han clasificado en la tabla 4.17 acorde al sistema implementado y el análisis realizado.

Tabla 4.17: Comparación de tamaños para los diferentes sistemas analizados. Se presentan los rangos de tamaño (radio en nm) de nanopartícula obtenidos para los sistemas AAH, AAHex, SIA y GA, los cuales fueron determinados a través de la ecuación de Brus, y las técnicas experimentales DLS y TEM.

Sistema	Ecuación de Brus	DLS	TEM
AAH	$4,38 \pm 4,98 \times 10^{-3}$ a $6,16 \pm 1,21 \times 10^{-3}$ nm	$2,52 \pm 0,99$ nm	5 a 15 nm
AAHex	$4,07 \pm 1,5 \times 10^{-3}$ a $6,96 \pm 3,05 \times 10^{-3}$ nm	No realizados.	
SIA	$4,45 \pm 3,41 \times 10^{-3}$ a $6,88 \pm 0,03$ nm	17,02 a 25,37 nm	2 a 8 nm
GA	$4,73 \pm 7,52 \times 10^{-4}$ a $8,15 \pm 0,007$ nm	10,40 a 33,9 nm	No realizado.

Los datos presentados muestran que a través del cálculo mediante la ecuación de Brus el tamaño mínimo de nanopartícula obtenido es de aproximadamente 4 nm para todos los sistemas. Además se puede notar que los análisis mediante DLS para los sistemas SIA y GA determinan rangos de tamaño que son casi tres veces mayores que los calculados. Para el sistema AAH el resultado del análisis de DLS y el calculado con la ecuación de Brus no presentan una diferencia tan grande. Los resultados del análisis con TEM se ajustan mejor a los obtenidos mediante los cálculos.

Los métodos experimentales como DLS y TEM nos permiten discernir diferentes poblaciones de nanopartículas, lo cual no puede ser estudiado a través de la ecuación de Brus, que nos arroja un sólo valor de tamaño. Conocemos que las nanopartículas de CdS tienden a aglomerarse [1], por tanto, es natural obtener una pequeña cantidad de nanopartículas con tamaños mucho mayores al que presenta la población mayoritaria.

Para determinar el método que permite un mejor control de tamaño se debe analizar también la estabilidad de la microemulsión, por tanto, los sistemas AAH y AAHex se presentan como los mejores candidatos. Esto debido a que ambas micremulsiones no son tan sensibles al cambio en la temperatura ambiente y las nanopartículas estuvieron en suspensión alrededor de seis meses sin sufrir precipitación. Pero el sistema AAHex no pudo ser analizado con DLS o TEM, lo cual permitiría establecer cuál nos permitiría corroborar el control de tamaño y estudiar los tamaños de población presentes.

Capítulo 5

Conclusiones

Se sintetizaron químicamente nanopartículas de sulfuro de cadmio mediante el método de micelas inversas. Se utilizaron cuatro sistemas de síntesis diferentes, cada uno de los cuales consta de un hidrocarburo en el cual se hallan suspendidas las micelas, un surfactante que delimita las micelas y provee de un medio para la formación de nanopartículas en agua. La verificación de la obtención de nanopartículas de CdS se realizó mediante la comparación de los espectros de absorbancia y fluorescencia con lo reportado por la literatura. Para ir más allá se planificó realizar análisis de difracción de rayos X a las muestras pero la cantidad de nanopartículas sintetizadas fue insuficiente para llevarlos a cabo.

Los sistemas agua-AOT-heptano y agua-AOT-hexano permitieron obtener nanopartículas en microemulsiones estables, cuyas propiedades se conservan por más de cuatro meses. Los tamaños de nanopartícula obtenidos fueron de 4 a 6 nm, los cuales se corroboraron mediante análisis DLS y TEM.

Mediante la aplicación del sistema synperonic-isooctano-agua-tiol se obtuvieron nanopartículas con tamaños estimados entre 4 y 6 nm, los cuales se intentaron corroborar con análisis de DLS y TEM. Los resultados obtenidos mediante DLS tienen una gran diferencia con aquellos arrojados por TEM y los cálculos mediante la ecuación de Brus. Cabe recalcar que este sistema es el más sensible a las condiciones ambientales de síntesis, las temperaturas por debajo de 25 °C no permiten la obtención de nanopartículas, ya que estas tienden a aglomerarse hasta precipitarse.

En el método goma de mezquite-agua se prescindió del uso de un hidrocarburo. Este método dió buenos resultados ya que las microemulsiones resultantes son estables y las nanopartículas conservan sus propiedades hasta un mes después de su síntesis. Este método es muy fácil de llevar a cabo, pero las condiciones ambientales, como temperatura y presión atmosférica, influyen notablemente en la microemulsión. Además, este sistema permite obtener nanopartículas en un medio no tóxico para los organismos biológicos.

El cálculo de tamaño mediante la ecuación de Brus (ec. 2.1) constituye una estimación recomendable de tamaño de nanopartícula para muestras con poblaciones bien definidas.

Esto puede concluirse debido a que los tamaños obtenidos teóricamente son bastante cercanos a los determinados mediante microscopía. No es un método exacto para el cálculo de tamaños pero ante el difícil acceso a los equipos de microscopía constituye una buena herramienta para su estimación.

El espectro de fluorescencia fue analizado y se pudo comprobar que la energía de emisión fue mayor para aquellas muestras con menor radio.

Cabe destacar que en los análisis de DLS, TEM y SEM se destaca la formación de varias poblaciones de nanopartículas con tamaños diferentes. Las muestras más estables poseen poblaciones más definidas, como la de la muestra de NPs de CdS en heptano y tiol con $\omega=5$. Dichos análisis no pudieron llevarse a cabo para todas las muestras debido al restringido acceso a estos equipos.

En las muestras sintetizadas en los sistemas con agua-AOT-heptano y agua-AOT-hexano se pudo establecer cierto control en el tamaño mediante el parámetro ω (relación entre la cantidad de agua añadida en la síntesis de la muestra y la de surfactante). Existe una tendencia al aumento del radio de nanopartícula con mayores valores de ω . Por tanto, el tamaño de micela es proporcional al de las nanopartículas que se hallan en su interior. En los sistemas synperonic-isooctano-agua-tiol y goma-agua, se pudieron obtener diferentes tamaños para distintas concentraciones molares de reactivo.

Las muestras sintetizadas con AOT son más estables que las sintetizadas con goma de mezquite o synperonic. Por tanto, se obtuvieron muestras con poblaciones más definidas y cuya conservación de propiedades de las nanopartículas en la microemulsión es mejor.

Se comprobó que la estimación de la energía de la banda prohibida mediante el límite de absorción, es bastante buena, dado que los tamaños determinados mediante DLS, TEM y SEM se aproximan a los calculados con dichos valores de energía, a excepción de las muestras realizadas en el sistema SIA. En el sistema AAH se obtuvo un control del 58-64% en el radio de nanopartícula y para el sistema SIAT fue de 20-62%. Este último resultado ilustra un bajo control que corresponde a la diferencia de resultados obtenida con DLS y los tamaños calculados mediante la ecuación de Brus. El cálculo de estos porcentajes se realizó en base a los resultados de los análisis con SEM, TEM y DLS que se llevaron a cabo. El límite de absorción tiende a desplazarse hacia región del espectro de la luz del azul. Mediante los espectros de absorbancia se pudo establecer el *blue shift* originado por la disminución del tamaño de la muestra.

Los métodos de síntesis utilizados permitieron obtener NPs de CdS y variar su tamaño permitiendo ejercer cierto control sobre este, lo cual nos permite concluir que son buenos acorde al objetivo planteado. Los métodos ópticos utilizados en la caracterización arrojaron resultados bastante buenos y cabe destacar que son fáciles de conseguir y de ejecutar.

Bibliografía

- [1] G. A. Martínez-Castañón, J. P. Loyola-Rodríguez, J. F. Reyes-Macías, N. Niño-Martínez, and Facundo Ruiz. Synthesis and optical properties of functionalized CdS nanoparticles with different sizes. *Superficies y vacío*, 23:01 – 04, 12 2010.
- [2] Beatriz Hernández Juárez. Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones. 2011.
- [3] Anca Dumbrava, C Badea, G Prodan, and Victor Ciupina. Synthesis and characterization of cadmium sulfide obtained at room temperature. 7:111 – 118, 01 2010.
- [4] Kalpana Dalei. Synthesis and characterization of cadmium sulphide nanoparticles and its utilization in removal of cadmium from aqueous solution. 2014.
- [5] Sharma P.K. Chauhan Pratima Singh, Vineet. Synthesis of cds nanoparticles with enhanced optical properties. 62:43 – 52, 01 2011.
- [6] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus. The quantum mechanics of larger semiconductor clusters ("quantum dots"). *Annual Review of Physical Chemistry*, 41(1):477–496, 1990.
- [7] Jeffery L. Coffey, Robin R. Chandler, and Shelli R. Bigham. Spectroscopic analysis of semiconductor colloids: An experiment in materials science for the advanced inorganic or physical chemistry laboratory. *Journal of Chemical Education*, 70(1):A7, 1993.
- [8] Carolina Aubery, Conxita Solans, and Margarita Sanchez-Dominguez. Tuning high aqueous phase uptake in nonionic water-in-oil microemulsions for the synthesis of mn–zn ferrite nanoparticles: Phase behavior, characterization, and nanoparticle synthesis. *Langmuir*, 27(23):14005–14013, 2011. PMID: 22039992.
- [9] Margarita Sanchez-Dominguez, Kelly Pemartin, and Magali Boutonnet. Preparation of inorganic nanoparticles in oil-in-water microemulsions: A soft and versatile approach. 17:297–305, 10 2012.
- [10] M. Bangal, S. Ashtaputre, S. Marathe, A. Ethiraj, N. Hebalkar, S. W. Gosavi, J. Urban, and S. K. Kulkarni. Semiconductor nanoparticles. *Hyperfine Interactions*, 160(1):81–94, Jan 2005.
- [11] Nida Qutub. *CADMIUM SULPHIDE NANOPARTICLES*. PhD thesis, A.M.U., India, 2013.

- [12] Krishna Prasad Acharya. *PHOTOCURRENT SPECTROSCOPY OF CdS/PLASTIC, CdS/GLASS, AND ZnTe/GaAs HETERO-PAIRS FORMED WITH PULSED-LASER DEPOSITION*. PhD thesis, Graduate College of Bowling Green State University, 2009.
- [13] R. Bhattacharya and S. Saha. Growth of cds nanoparticles by chemical method and its characterization. *Pramana*, 71(1):187–192, Jul 2008.
- [14] Yun-Mui Yiu, M W. Murphy, Lijia Liu, Y Hu, and T K. Sham. Experimental and theoretical xanes of cds_xse_{1-x} nanostructures. 1590, 02 2014.
- [15] J. Tauc. *Optical Properties of Amorphous Semiconductors*, pages 159–220. Springer US, Boston, MA, 1974.
- [16] B. Lindman I. Danielsson. Applications and Use of Microemulsions. *Colloids and Surfaces*, 3:391–392, 11 1981.
- [17] Kai Lun LEE. Applications and use of microemulsions. 11 2010.
- [18] Khan Academy. Carbon and hydrocarbons. url<https://www.khanacademy.org/science/biology/properties-of-carbon/carbon/a/carbon-and-hydrocarbons>, 2018.
- [19] CHEM UIUC. Hydrocarbons. url<http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem2/A10/1.html>, 2018.
- [20] Merck. Dioctyl sulfosuccinate sodium salt. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/323586?lang=en®ion=EC>, 2018.
- [21] Yolanda López-Franco, Francisco Goycoolea, Miguel Valdez, and Ana Calderon de la Barca. Goma de mezquite: una alternativa de uso industrial. 31, 01 2006.
- [22] Joseph R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, pages 159–220. Plenum Publishers, 1999.
- [23] Julio A. N. T. Soares. *Introduction to Optical Characterization of Materials*, pages 43–92. Springer New York, New York, NY, 2014.
- [24] B. Chu. *Dynamic Light Scattering*, pages 335–372. Springer Netherlands, Dordrecht, 2008.
- [25] David B. Williams and C. Barry Carter. *The Transmission Electron Microscope*, pages 3–17. Springer US, Boston, MA, 1996.
- [26] Martin Baumeister and Thomas Kohnen. *Scanning Electron Microscopy*, pages 1581–1582. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018.
- [27] Ludwig Reimer. *Electron Scattering and Diffusion*, pages 57–127. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1985.
- [28] D. E. Newbury. *Image Formation in the Scanning Electron Microscope*, pages 95–148. Springer US, Boston, MA, 1975.

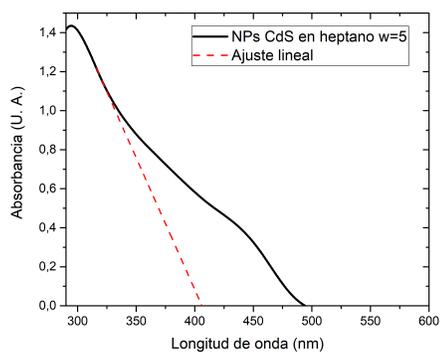
- [29] J. C. Miller and J. N. Miller. pages 15–76. ELLIS HORWOOD, Chichester, England, 1988.
- [30] Ramón Alfonso Íñiguez Palomares. *Propiedades Físicas de Membranas Fluidas*. PhD thesis, Ciencia de Materiales, Universidad de Sonora, 2012.

Apéndice A

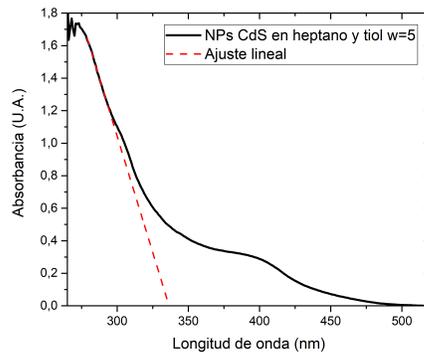
Espectros de absorbancia

Los espectros de absorbancia analizados para el cálculo de los tamaños se hallan presentados a continuación, organizados por método de síntesis.

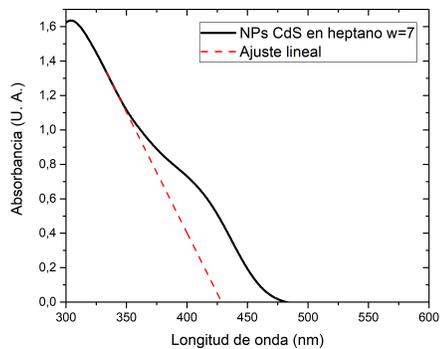
A.1. Sistema AAH(agua-AOT-heptano).



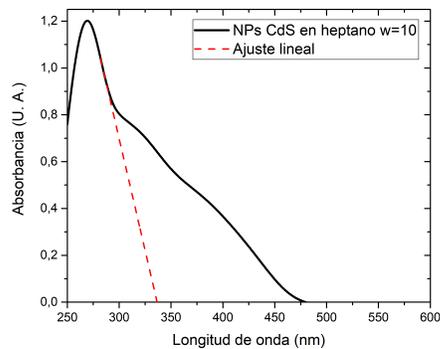
(a) AAH w=5



(b) AAH w=5 5.7 tiol



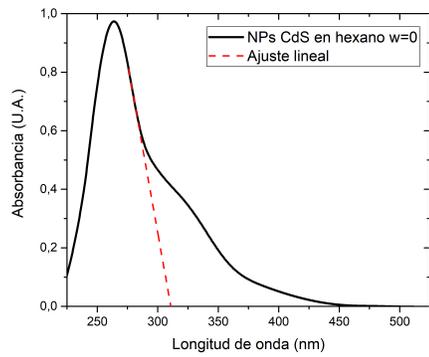
(c) AAH w=7



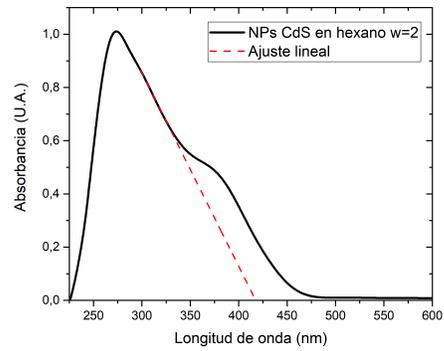
(d) AAH w=10

Figura A.1: Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas sintetizadas en heptano y sus respectivos ajustes lineales.

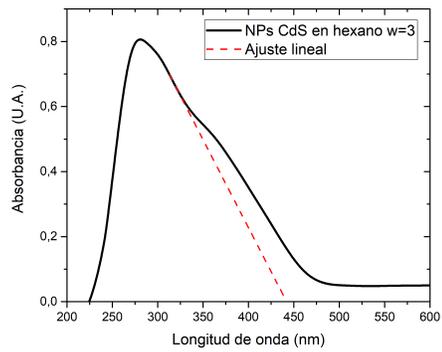
A.2. Sistema AAHex (agua-AOT-hexano).



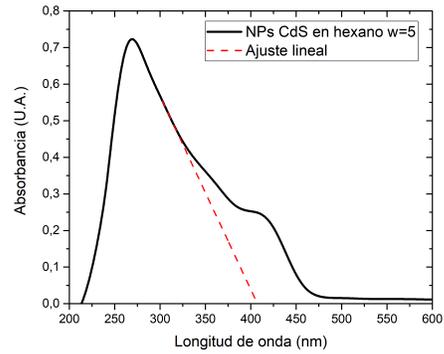
(a) AAHex w=0



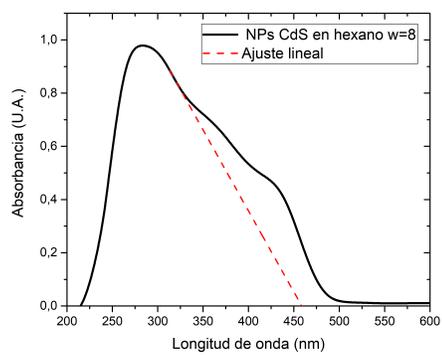
(b) AAHex w=2



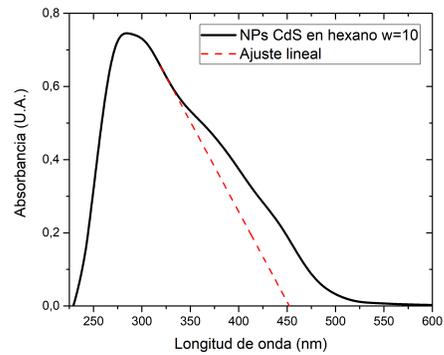
(c) AAHex w=3



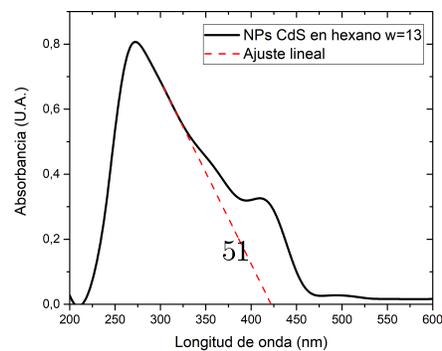
(d) AAHex w=5



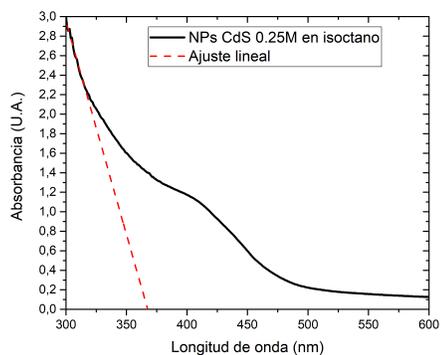
(e) AAHex w=8



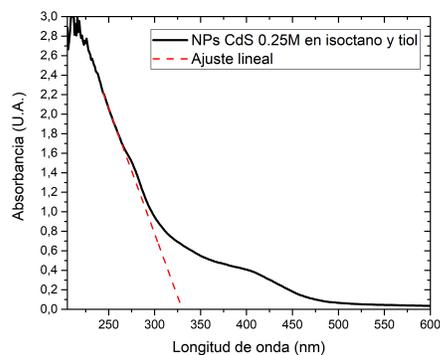
(f) AAHex w=10



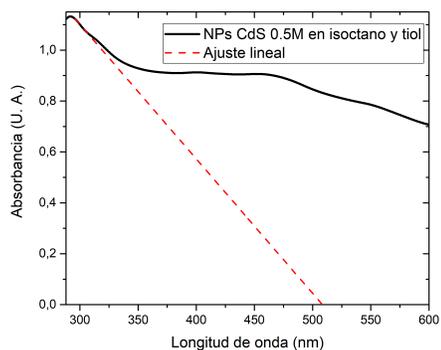
A.3. Sistema SIAT (synperonic-isooctano-agua-tiol).



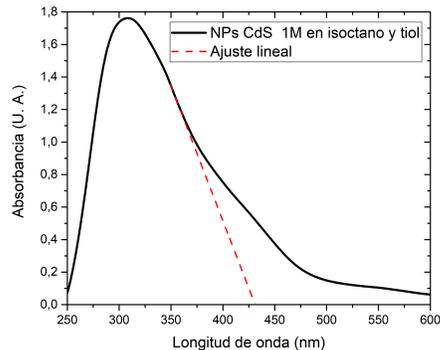
(a) SIA a 0,25 M



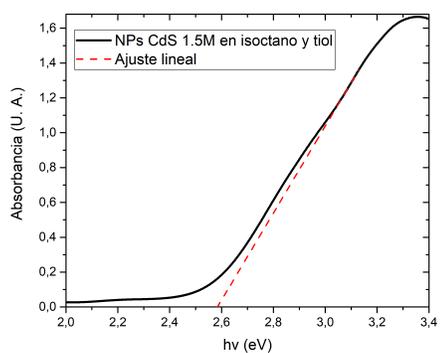
(b) SIAT a 0,25 M



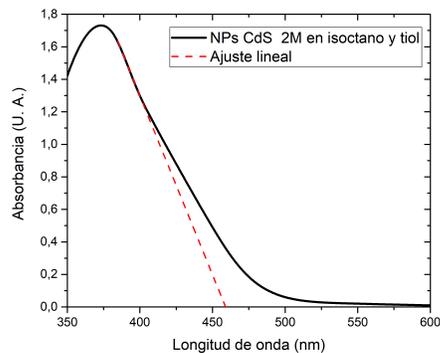
(c) SIAT a 0,5 M



(d) SIAT a 1 M



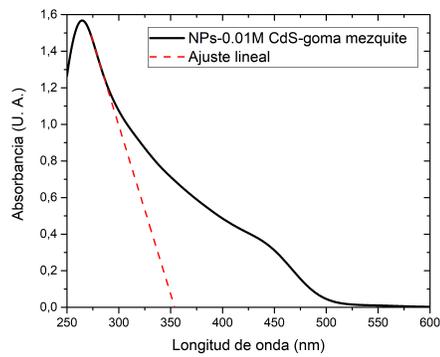
(e) SIAT a 1,5 M



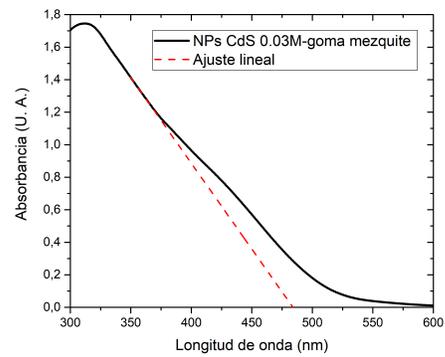
(f) SIAT a 2 M

Figura A.3: Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas realizadas en isooctano y tliol con diferentes concentraciones molares.

A.4. Sistema GA (goma de mezquite-agua).



(a) GA 0,01 M



(b) GA 0,03 M

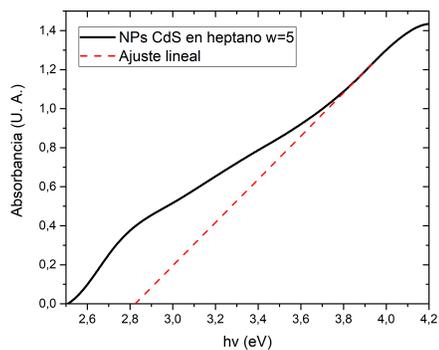
Figura A.4: Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas realizadas con goma de mezquite.

Apéndice B

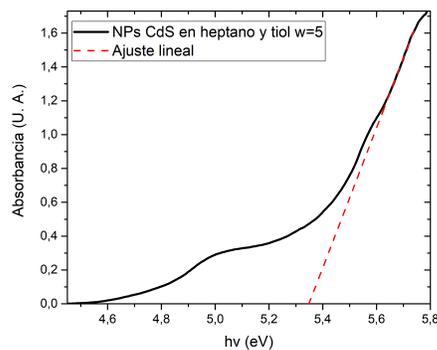
Gráficos Tauc

Los gráficos de Tauc realizados para el cálculo de la brecha de energía se muestran a continuación, organizados por método de síntesis.

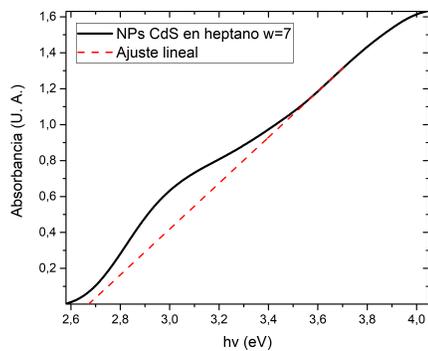
B.1. Sistema AAH(agua-AOT-heptano).



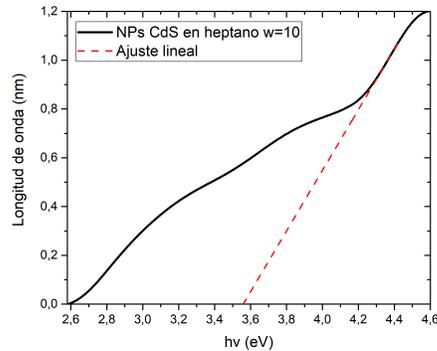
(a) AAH w=5



(b) AAH w=5 5.7 tiol



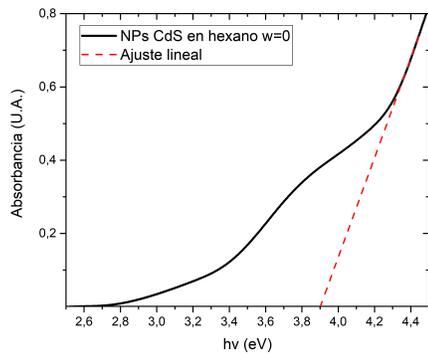
(c) AAH w=7



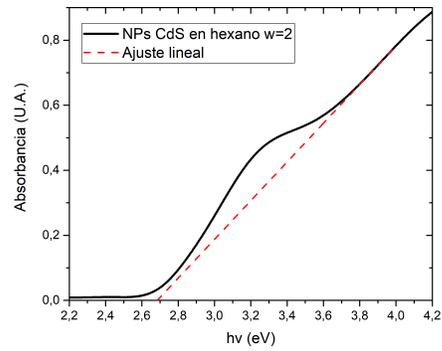
(d) AAH w=10

Figura B.1: Gráficos de Tauc realizados para las muestras de nanopartículas de CdS sintetizadas en heptano.

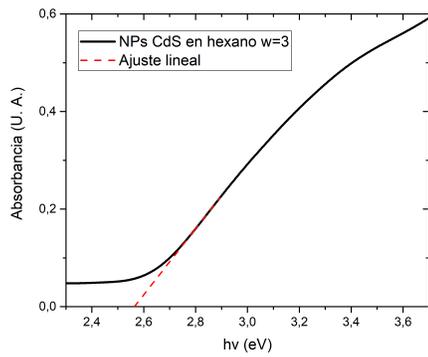
B.2. Sistema AAHex (agua-AOT-hexano).



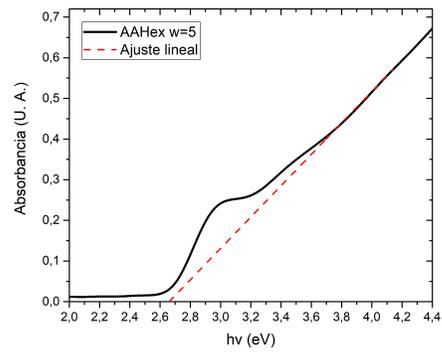
(a) AAHex w=0



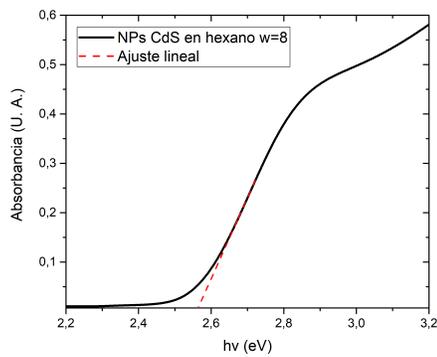
(b) AAHex w=2



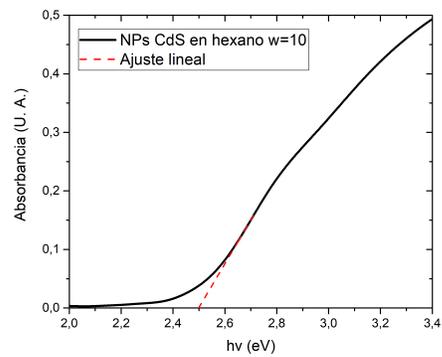
(c) AAHex w=3



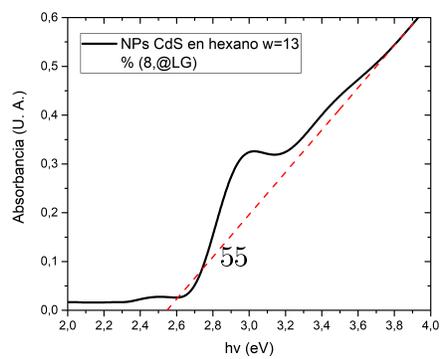
(d) AAHex w=5



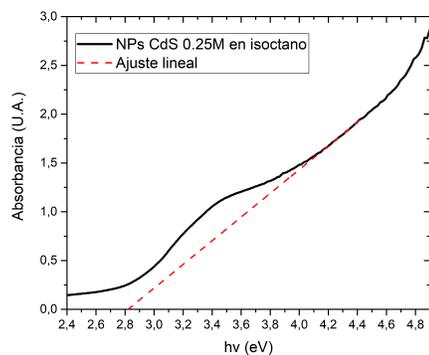
(e) AAHex w=8



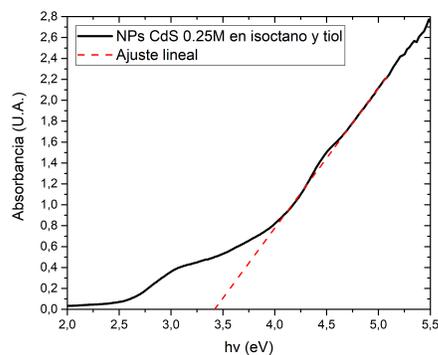
(f) AAHex w=10



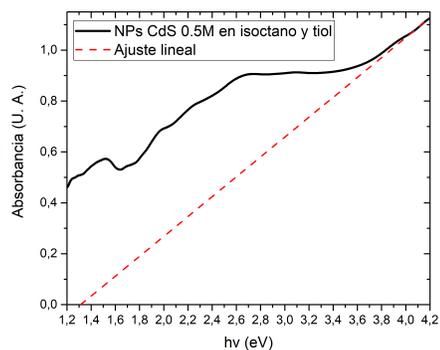
B.3. Sistema SIAT (synperonic-isooctano-agua-tiol).



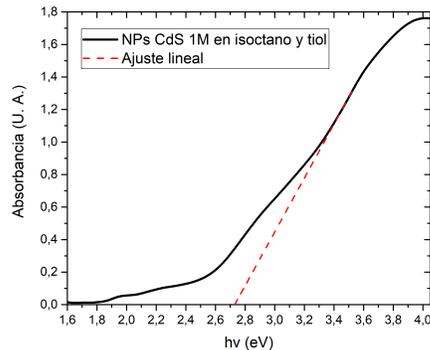
(a) SIA 0,25 M



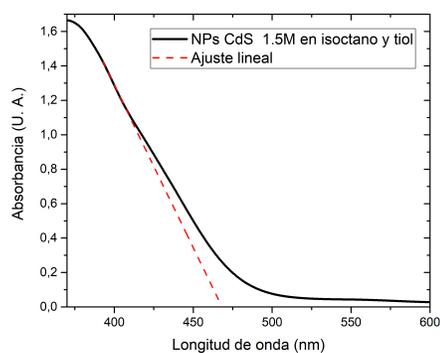
(b) SIAT 0,25 M



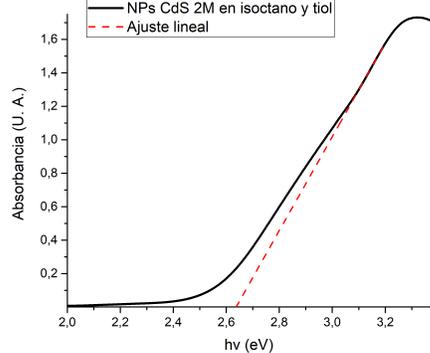
(c) SIAT 0,5 M



(d) SIAT 1 M



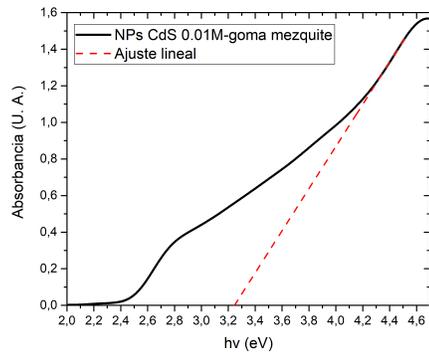
(e) SIAT 1,5 M



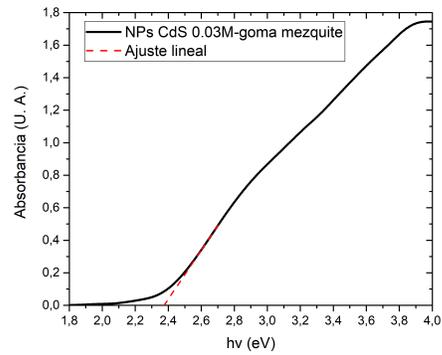
(f) SIAT 2 M

Figura B.3: Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas realizadas en isooctano y tiol con diferentes concentraciones molares.

B.4. Sistema GA (goma de mezquite-agua).



(a) GA 0,01 M



(b) GA 0,03 M

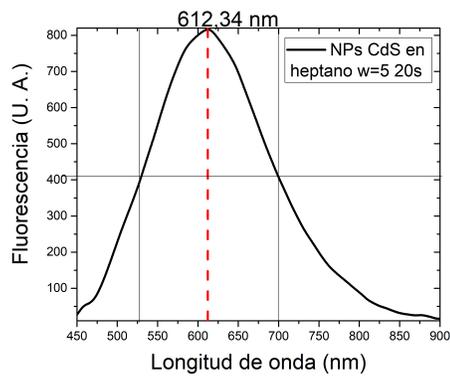
Figura B.4: Espectros de absorbancia para las muestras de nanopartículas realizadas con goma de mezquite.

Apéndice C

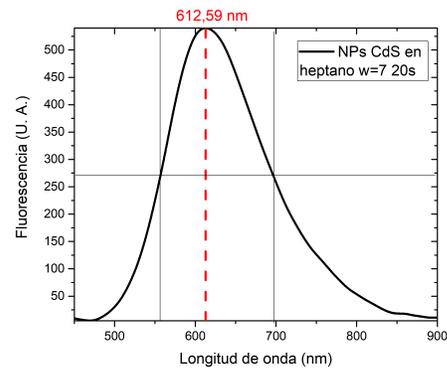
Espectros de fluorescencia

Los espectros de fluorescencia analizados para el cálculo de la energía de emisión se hallan a continuación, organizados por método de síntesis.

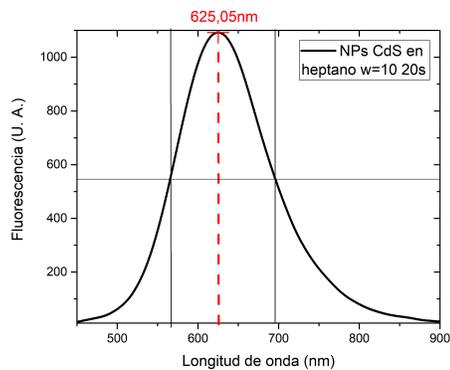
C.1. Sistema AAH(agua-AOT-heptano).



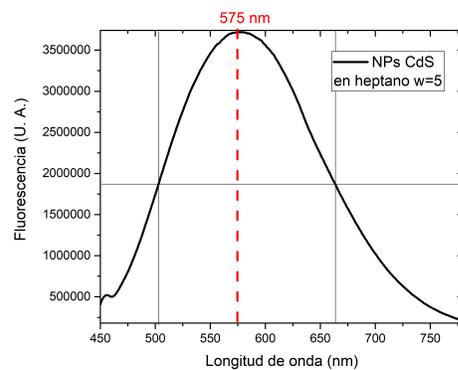
(a) Muestra con $\omega=5$



(b) Muestra con $\omega=7$



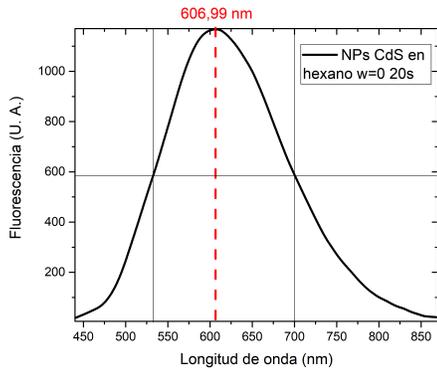
(c) Muestra con $\omega=10$



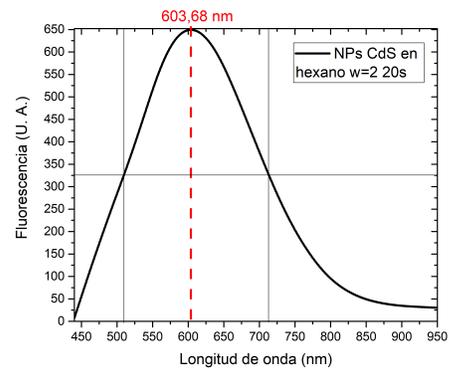
(d) Muestra con $\omega=5$ y 5,7% de tiol

Figura C.1: Espectros de fluorescencia para las muestras realizadas con agua-AOT-heptano.

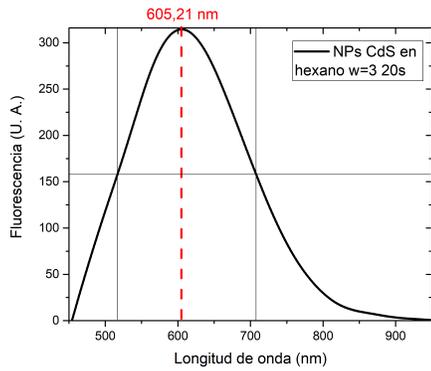
C.2. Sistema AAHex (agua-AOT-hexano).



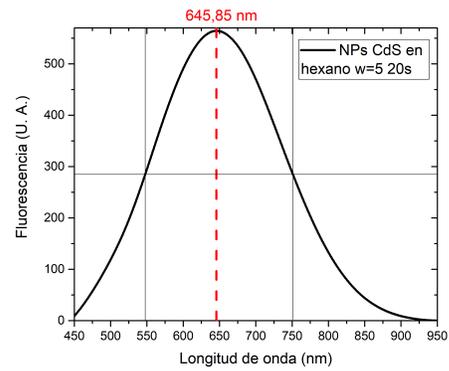
(a) Muestra con $\omega=0$



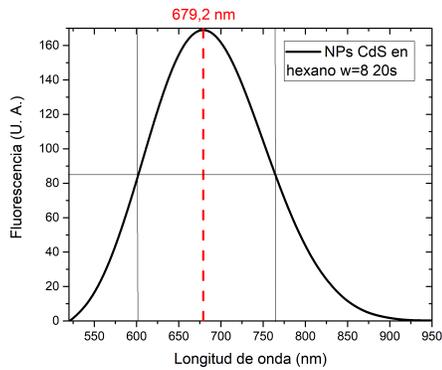
(b) Muestra con $\omega=2$



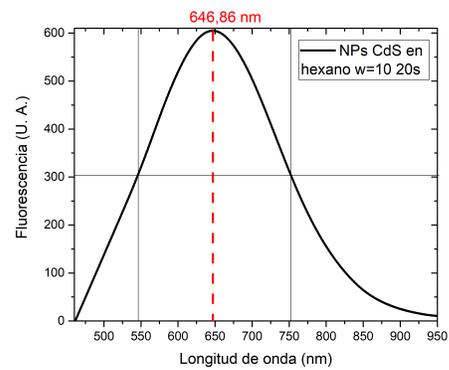
(c) Muestra con $\omega=3$



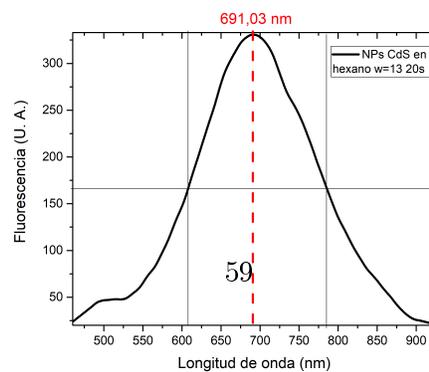
(d) Muestra con $\omega=5$



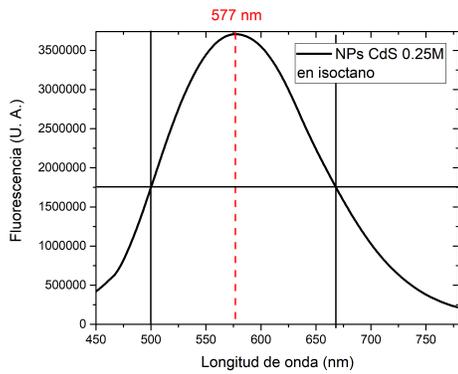
(e) Muestra con $\omega=8$



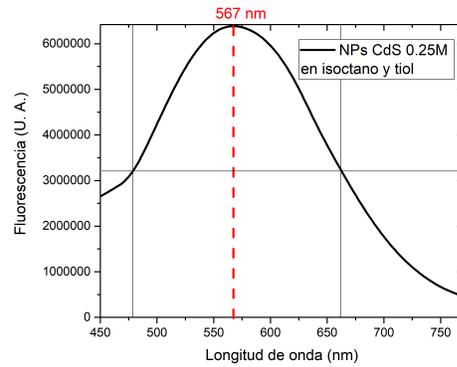
(f) Muestra con $\omega=10$



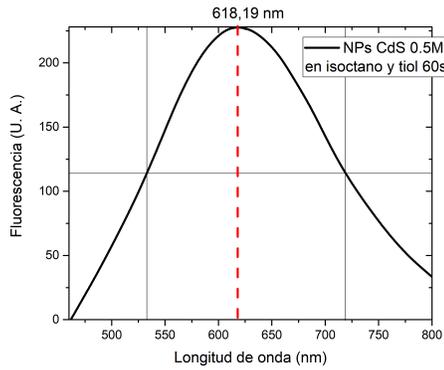
C.3. Sistema SIAT (synperonic-isooctano-agua-tiol).



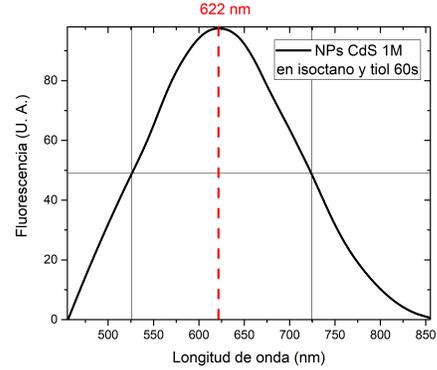
(a) Muestra a 0,25 M sin tiol.



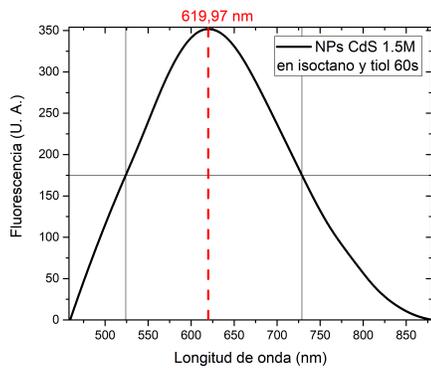
(b) Muestra a 0,25 M.



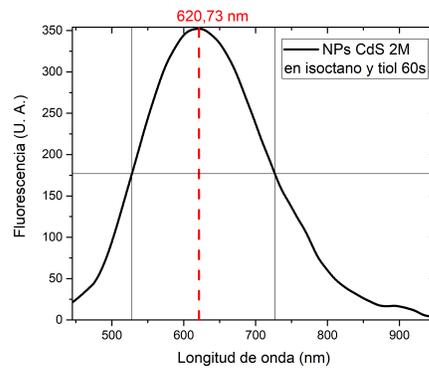
(c) Muestra a 0,5 M.



(d) Muestra a 1 M.



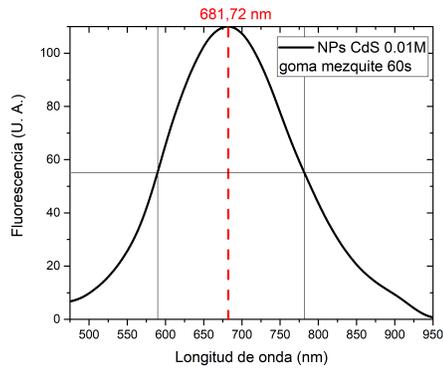
(e) Muestra a 1,5 M.



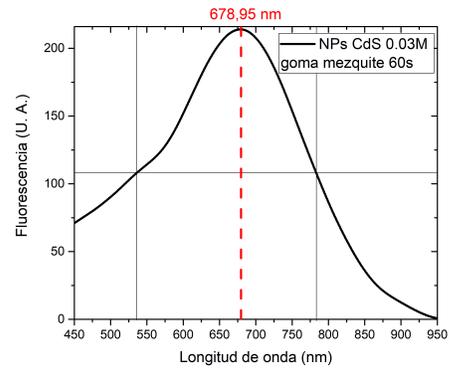
(f) Muestra a 2 M.

Figura C.3: Espectros de fluorescencia para las muestras de nanopartículas realizadas en isooctano y tiol con diferentes concentraciones molares.

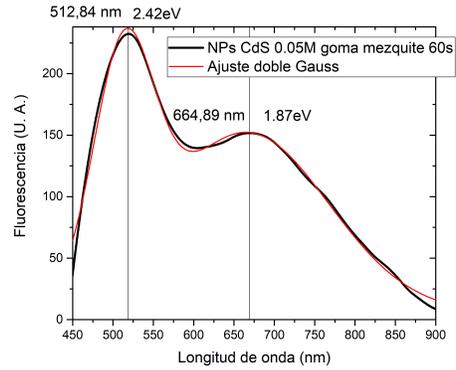
C.4. Sistema GA (goma de mezquite-agua).



(a) Muestra a 0,01M.



(b) Muestra a 0,03M.



(c) Muestra a 0,05M.

Figura C.4: Espectros de fluorescencia para las muestras de nanopartículas realizadas con goma de mezquite y agua.

Apéndice D

Análisis DLS.

Las hojas de resultados obtenidas en el análisis de muestras se encuentran en esta sección, organizadas por método de síntesis.

Se analizaron mediante DLS diferentes muestras de nanopartículas para determinar el tamaño de estas. El análisis con DLS nos permite conocer el porcentaje en volumen del tamaño y la desviación estándar de la medición. Los resultados se hallan tabulados en el Capítulo 4, Resultados y discusión.

D.1. Sistema AAH (agua-AOT-heptano).

Size Distribution Report by Volume v2.2



Sample Details

Sample Name: 1M AAH 5.7 tiol 3
SOP Name: mansettings.nano
General Notes:

File Name: 2017-10-25.dts **Dispersant Name:** Heptane
Record Number: 27 **Dispersant RI:** 1,390
Material RI: 2,28 **Viscosity (cP):** 0,3900
Material Absorbtion: 0,000 **Measurement Date and Time:** miércoles, 25 de octubre ...

System

Temperature (°C): 25,0 **Duration Used (s):** 60
Count Rate (kcps): 363,0 **Measurement Position (mm):** 4,65
Cell Description: Glass cuvette with square ... **Attenuator:** 10

Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 26,72	Peak 1: 5,046	99,6	1,797
Pdl: 0,488	Peak 2: 36,37	0,4	19,46
Intercept: 0,843	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report

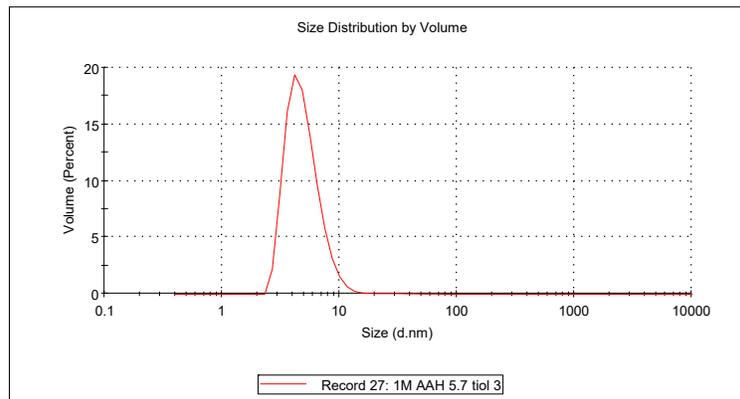


Figura D.1: Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en heptano y tiol con $\omega=5$. Se obtuvieron dos picos importantes: el primero en 2,523 nm con $\sigma = 1,549$ nm y el 99,9 % en volumen, y el segundo pico en 18,185 nm con $\sigma = 923,3$ nm con el 0,1 % en volumen.

D.2. Sistema SIAT (synperonic-isoctano-agua-tiol).

Size Distribution Report by Volume v2.2



Sample Details

Sample Name: 0.25M SIA 2
SOP Name: mansettings.nano
General Notes:

File Name: 2017-10-25.dts Dispersant Name: Iso-octano
Record Number: 14 Dispersant RI: 1,391
Material RI: 2,28 Viscosity (cP): 0,4730
Material Absorbtion: 0,000 Measurement Date and Time: miércoles, 25 de octubre ...

System

Temperature (°C): 24,9 Duration Used (s): 70
Count Rate (kcps): 233,7 Measurement Position (mm): 4,65
Cell Description: Glass cuvette with square ... Attenuator: 7

Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 114,6	Peak 1: 62,16	96,6	19,05
Pdl: 0,560	Peak 2: 1305	1,2	448,6
Intercept: 0,961	Peak 3: 4528	2,2	1086

Result quality **Good**

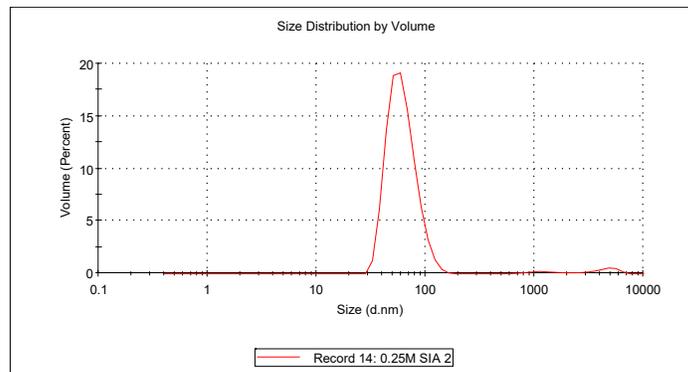


Figura D.2: Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en isoctano a 0,25 M.

Size Distribution Report by Volume

v2.2



Sample Details

Sample Name: 0.25M iso 5.85 tiol 1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: 2017-10-25.dts

Dispersant Name: Iso-octano

Record Number: 19

Dispersant RI: 1,391

Material RI: 2,28

Viscosity (cP): 0,4730

Material Absorbtion: 0,000

Measurement Date and Time: miércoles, 25 de octubre ...

System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s): 80

Count Rate (kcps): 127,5

Measurement Position (mm): 0,85

Cell Description: Glass cuvette with square ...

Attenuator: 8

Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 112,6	Peak 1: 44,13	99,8	35,91
Pdl: 0,358	Peak 2: 5435	0,2	642,5
Intercept: 0,947	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Good**

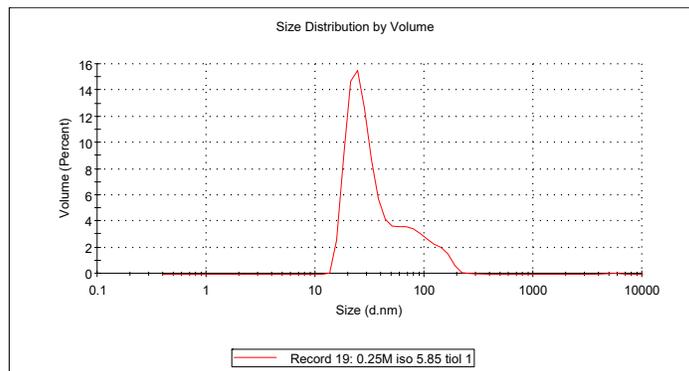


Figura D.3: Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en isooctano y tiol a 0,25 M.

Size Distribution Report by Volume

v2.2



Sample Details

Sample Name: NPs SAI 0.5M 3.06tiol diluido 3

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: 0.2 mL de NPs SAI 0.5M 3.06tio + 3 mL de Blanco SAI 3.08tiol

File Name: 2018-01-30.dts

Dispersant Name: Iso-octano

Record Number: 3

Dispersant RI: 1,391

Material RI: 2,28

Viscosity (cP): 0,4730

Material Absorbion: 0,000

Measurement Date and Time: martes, 30 de enero de 201...

System

Temperature (°C): 25,1

Duration Used (s): 70

Count Rate (kcps): 244,6

Measurement Position (mm): 1,25

Cell Description: Disposable sizing cuvette

Attenuator: 7

Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 113,7	Peak 1: 34,03	98,5	11,48
Pdl: 0,868	Peak 2: 1503	1,1	669,9
Intercept: 0,956	Peak 3: 4385	0,4	976,7

Result quality : **Refer to quality report**

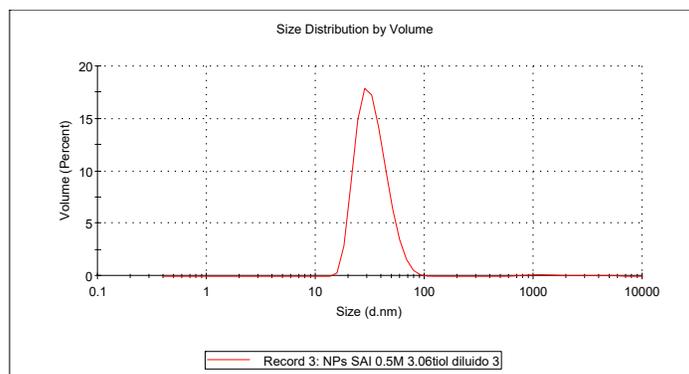


Figura D.4: Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en isoctano y tiol a 0,5 M.

Size Distribution Report by Volume

v2.2



Sample Details

Sample Name: 1M SIA 3

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: 2017-10-25.dts

Dispersant Name: Iso-octano

Record Number: 18

Dispersant RI: 1,391

Material RI: 2,28

Viscosity (cP): 0,4730

Material Absorbtion: 0,000

Measurement Date and Time: miércoles, 25 de octubre ...

System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s): 80

Count Rate (kcps): 126,3

Measurement Position (mm): 4,65

Cell Description: Glass cuvette with square ...

Attenuator: 7

Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 60,06	Peak 1: 39,33	99,7	15,00
Pdl: 0,352	Peak 2: 1250	0,3	547,8
Intercept: 0,966	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Good**

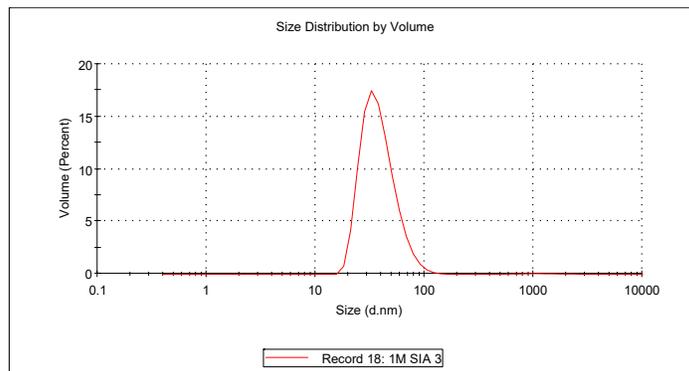


Figura D.5: Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en isoctano y tiol a 1 M.

D.3. Sistema GA (goma de mezquite-agua).

Size Distribution Report by Volume v2.2



Sample Details

Sample Name: NPs de CdS en goma de mezquite 3

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: 2018-01-30.dts Dispersant Name: Water
Record Number: 6 Dispersant RI: 1,330
Material RI: 2,28 Viscosity (cP): 0,8872
Material Absorbtion: 0,000 Measurement Date and Time: martes, 30 de enero de 201...

System

Temperature (°C): 25,0 Duration Used (s): 60
Count Rate (kcps): 324,1 Measurement Position (mm): 1,25
Cell Description: Disposable sizing cuvette Attenuator: 4

Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 114,6	Peak 1: 20,80	31,0	4,609
Pdl: 0,233	Peak 2: 67,79	69,0	39,87
Intercept: 0,955	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality: **Good**

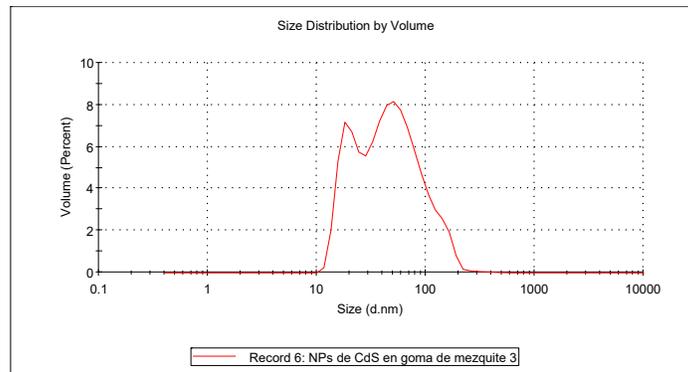


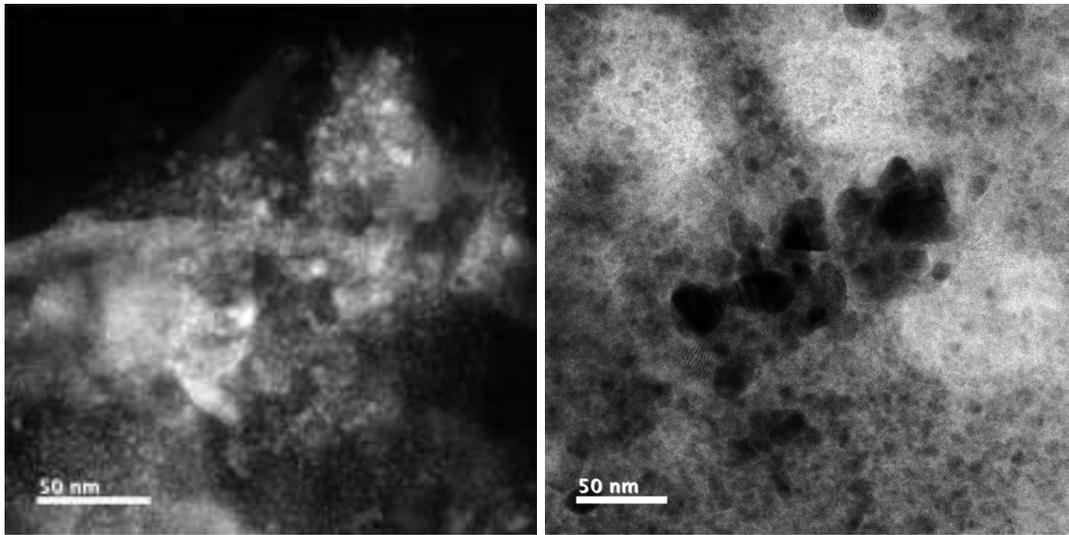
Figura D.6: Hoja de resultados para la muestra de NPs de CdS en el sistema GA a 0,05 M de concentración de precursor.

Apéndice E

Imágenes SEM y TEM.

E.1. Sistema SIAT (synperonic-isooctano-agua-tiol).

Las nanopartículas de CdS con 0,25 M en isooctano y tiol fueron analizadas mediante TEM, para lo cual no fueron sometidas a ningún tipo de preparación previa. Se usó una gota de muestra, la cual se dejó secar antes del análisis.



(a) temSIAT 025M

(b) temSIAT 025M

Figura E.1: Se aprecia en la primera imagen estructuras pequeñas y redondas de unos 5-10 nm de radio. En la segunda imagen se ven más aglomeradas, formando una estructura mayor.