



Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de NiS Mediante Procedimiento de Química Suave

Amanda Carrillo Castillo^{a*}, *María de la luz Mota González*^b, *Rubén Guzmán Sucedo*^a,
Santos Jesús Castillo^c

^a Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Cd. Juárez, México

^b CONACYT- Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Cd. Juárez, México

^c Universidad de Sonora, Hermosillo, México

*Corresponding author: amanda.carrillo@uacj.mx

Abstract— In this research, the synthesis and characterization of nickel sulphide (NiS) semiconductor nanoparticles (Nps) in solution is reported, the effect of glycine as complexing agent at different concentration was studied. The nanoparticles solutions were annealing 24 hours before characterization. From the characterization it was possible to define composition, optical properties as well as the distribution of nanoparticle size and morphology. The Nps exhibit spherical shape with sizes approximate of 80 nm as observed by SEM. The crystalline structure determined for the synthesized nanoparticles was orthorhombic. The nanoparticles in solution were also electrically characterized by electrical conductance measurements where the values obtained are between 431 and 765 uS, as the concentration of glycine increases the conductance decreases. The band gap determinate was 2.7 -2.9 eV, this reduced when the nanoparticles were prepared at low complexing agent. The functionality and applicability of the synthesis and processing reported here offers an alternative in the development of semiconductor materials to apply in semiconductor devices.

Keywords— NiS NPs, semiconductors, glycine, complexing agent, soft chemistry

Resumen— En la presente investigación se reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas (Nps) semiconductoras de sulfuro de níquel (NiS) en solución con características semiconductoras, el efecto de utilizar glicina como agente complejante a diferente concentración fue estudiado. Las nanopartículas sintetizadas en solución fueron envejecidas 24 horas antes de su caracterización. De esta manera fue posible definir su composición, propiedades ópticas, distribución y morfología. Las nanopartículas de NiS presentaron forma esférica con tamaño aproximado de 80 nm, esto mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La estructura cristalina determinada fue ortorrómbica. Las nanopartículas en solución fueron caracterizadas eléctricamente con mediciones de conductancia, obteniendo valores de entre 431 y 765 uS, donde conforme la concentración de glicina incrementa la conductancia disminuye. La energía de banda prohibida calculada de las nanopartículas fue entre 2.7-2.9 eV, el cual, es menor a baja concentración del agente complejante. Las nanopartículas obtenidas en esta investigación mediante el procedimiento propuesto ofrecen una alternativa de desarrollar materiales activos por procedimientos de bajo costo para su aplicación en dispositivos semiconductores.

Palabras Claves—NiS, Nanopartículas, Semiconductores, Glicina, Agente complejante, Química suave.

I. INTRODUCCIÓN

EN los últimos años, investigadores han sumado esfuerzos para centrarse en el desarrollo de sulfuros de metales de transición, debido a sus excelentes propiedades químicas, ópticas, microestructurales, eléctricas y magnéticas, para ser aplicados en distintas áreas como es en salud, energías y electrónica, en general en dispositivos semiconductores [1- 3].

En particular el sulfuro de níquel (NiS) ha sido de gran interés debido a sus propiedades, es un semiconductor con una baja resistividad (~ 1.8 Ω a temperatura ambiente), puede presentar varias morfologías y nanoestructuras, las cuales se han investigado en diversas aplicaciones como súper capacitores, catalizadores y sensores electroquímicos, además el NiS presenta alta actividad redox y sencilla fabricación a bajo costo [4-5]. De esta manera es posible sintetizar este material en forma de nanoestructura por medio de

procesos denominados en solución o de “química suave”, donde la principal ventaja de esta tecnología es el control en la estequiometría durante la síntesis relacionado con las propiedades finales del mismo, así como con los parámetros de reacción o síntesis, dentro de los cuales pueden ser cortos tiempos de reacción y bajas temperaturas de procesado, incluso a síntesis controladas a temperatura ambiente [6-7]. Esta investigación plantea una nueva ruta de síntesis para el desarrollo de nanopartículas de NiS, obteniendo estas en solución base agua a temperatura ambiente y estudiando el efecto del agente complejante sobre las propiedades finales de los materiales obtenidos.

METODOLOGÍA

Reactivos

Acetato de níquel II: $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Aldrich 98.0 %), Glicina: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Sigma Aldrich 98.5 %), Tiourea: $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (Sigma Aldrich 99.0 %), ciudad de origen de los reactivos Toluca, Estado de México, México.

Preparación de precursores

Se prepararon soluciones de acetato de níquel y de tiourea a una concentración de 0.025 M y de glicina al 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.4 M, y 0.6 M.

Síntesis de las nanopartículas NiS

Las síntesis de las nanopartículas de NiS fue en solución base agua a temperatura ambiente (27 °C) y asistido mediante agitación mecánica o ultrasónica con frecuencia de 40 kHz, los tiempos se definen en el siguiente procedimiento.

Para preparar las nanopartículas se colocaron en tubos corning 5 ml de solución de glicina posteriormente se agregaron 5 ml de acetato de níquel y se colocó en agitación por 2 minutos, cumplido los 2 minutos se agregaron 5 ml de tiourea y se colocó la solución nuevamente en agitación por 2 minutos y por último se agregaron nuevamente 5 ml glicina. Se colocó nuevamente en agitación por 2 minutos. Finalmente, las soluciones se dejaron envejecer por 24 horas.

Caracterización

La caracterización química de las nanopartículas se realizó empleando un espectrofotómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier: Thermo Scientific Ls10, y mediante un espectrofotómetro de Ultravioleta-visible de doble haz: 6850 Jenway. Con el resultado de las mediciones mediante espectroscopía de Ultravioleta-visible y

aplicando el método de Tauc la energía de banda prohibida de las soluciones de nanopartículas fue calculada [8].

Para estudiar su morfología se empleó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM- 7000F, el tamaño de las nanopartículas fue obtenido con el procesamiento de las imágenes en el Software ImageJ 1.37c. Para determinar la estructura cristalina se utilizó un difractor de rayos X marca Xpert Pro Panalytical D42877. La conductancia eléctrica de las soluciones de nanopartículas fue medida con el empleo un medidor multiparamétrico marca HANNA HI 2550.

II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación de enlaces químicos de los sistemas de nanopartículas en solución fue estudiada mediante espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier y su relación con el planteamiento del mecanismo de reacción propuesto.

En la Fig. 1 se presenta el mecanismo de reacción propuesto para las síntesis de nanopartículas de NiS y en la Fig. 2 se muestran los espectros de FTIR de las soluciones de nanopartículas obtenidas a diferente concentración de glicina.

Acorde al mecanismo de reacción presentado en la Fig. 1 es posible identificar los grupos funcionales principales de los productos sintetizados, esto mediante el espectro de infrarrojo obtenido para cada solución de nanopartículas (Fig. 2) encontrando similitud en las señales presentadas, con diferencias en intensidades y ligeros corrimientos, siendo más intensas en las nanopartículas de NiS sintetizadas a mayor concentración de glicina.

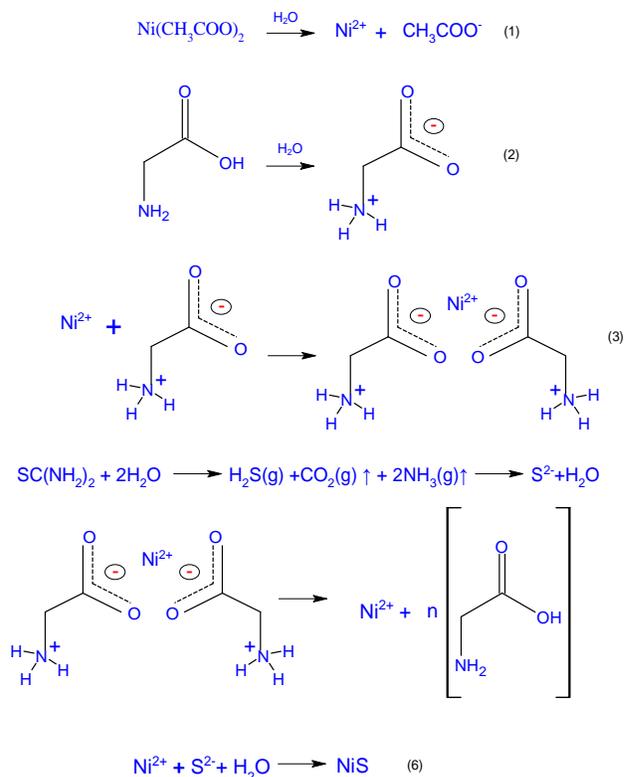


Fig. 1. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de NiS.

A 3363 y 1432 cm^{-1} se presentan la vibración de tensión y deformación para la interacción O-H y un solapamiento con la señal también de tensión del NH_3 , estos dos grupos funcionales acorde a su presencia en el agente complejante glicina y su anión, así como la primera presente en el precursor metálico (reacciones 1, 2 y 5 del mecanismo). La función principal del agente complejante es estabilizar el catión metálico de Ni representado en reacción 1 del mecanismo, la complejación es representada en las reacciones 2 y 3 del mecanismo, por lo que es posible apreciar un corrimiento ligero de los espectros hacia el infrarrojo lejano al aumentar la concentración de este, lo que indica la formación de nuevos enlaces químicos o interacciones, en este caso favoreciendo así la formación del producto esperado NiS (reacción 6 del mecanismo). Este corrimiento se señala en el primer óvalo mostrado en el grupo de espectros de infrarrojo. Además, la señal a 2211 cm^{-1} correspondiente a la vibración de torsión de $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ producto de la hidrólisis de la tiourea (reacción 4 del mecanismo), como resultado del incremento de la concentración del agente complejante en la solución, además se aprecia un ligero incremento en la intensidad de

esta señal provocado por este efecto, lo que pudiera señalar una completa hidrólisis de este precursor fuente de azufre. La vibración en 1752 cm^{-1} corresponde al grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ del agente complejante, la cual es intensamente mayor en las soluciones con mayor concentración de glicina lo que pudiera indicar una completa hidrólisis del compuesto, como ya se indicó anteriormente, resultando en una mayor complejación del catión metálico de Ni y mayor control estequiométrico en la síntesis. Las vibraciones en 1638, 1379 y 1220 cm^{-1} , se encuentran presentes en los 5 espectros de FTIR correspondientes a las 5 soluciones de nanopartículas de NiS y corresponden a las vibraciones de deformación de N-H, de torsión C-O y C-N, grupos funcionales presentes en el agente complejante. El último además presente en el precursor de azufre la tiourea, provocando entonces un solapamiento, por lo que es posible apreciar que esta señal es más intensa en las soluciones con mayor concentración de glicina, lo que pudiera determinar nuevamente que esta condición favorece la hidrólisis de tiourea como fue expresado en la señal de 2111 cm^{-1} [9].

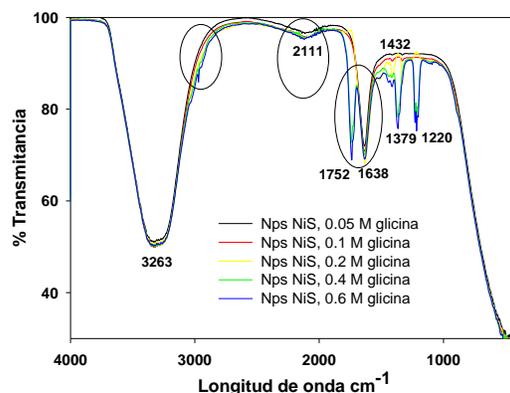


Fig. 2. Espectro de FTIR: Nanopartículas de NiS obtenidas a diferentes concentraciones de glicina.

En la Fig. 3 se presentan los espectros de absorbancia de UVVIS de las soluciones de nanopartículas de NiS. Según lo reportado por otros autores el NiS se expresa entre los 355 a 550 nm [10]. En los resultados obtenidos se puede observar que el NiS desarrollado por el proceso presentado en esta investigación se expresa dentro de este rango, mostrando un corrimiento hacia azul por efecto del incremento de la concentración del agente complejante, donde el máximo de absorción de la muestra a menor concentración de este aparece en los 391 nm, mientras que la

muestra con concentración mayor se desplaza a los 384 nm. El efecto óptico observado aquí se puede deber a efectos cuánticos provocados por el incremento de la concentración del agente complejante, resultando también en una mayor concentración de nanopartículas mostrado en valores de absorbancia mayores, así como una mejor distribución de estas [11].

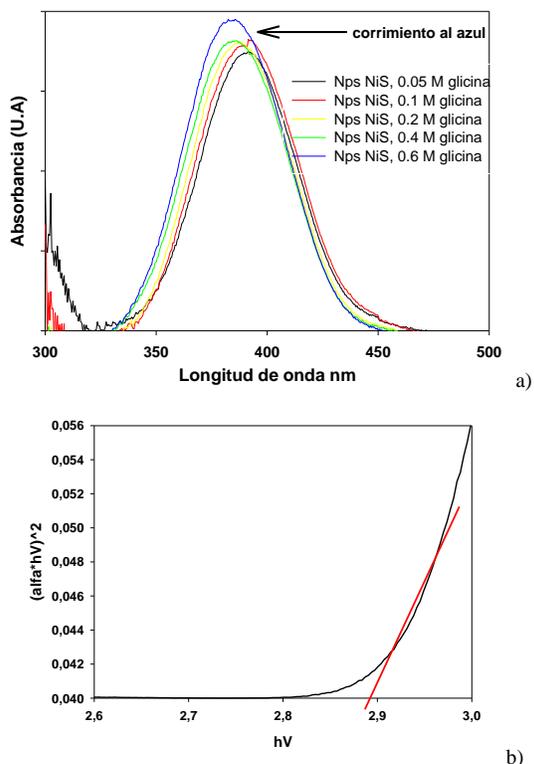


Fig. 3. a) Espectro de UV-VIS: Nanopartículas de NiS obtenidas a diferentes concentraciones de glicina, b) Representación de la variable de Tauc vs la energía eV.

La energía de banda prohibida para todos los sistemas fue determinada mediante el método de Tauc, calculando esta característica en 2.79, 2.85, 2.87, 2.88 y 2.90 eV, la cual, incrementa con el aumento de la concentración del agente complejante. Una representación de la variable de Tauc vs la energía eV se encuentra en la Figura 3b). Los resultados de absorción y cálculo de energía de banda prohibida se encuentran dentro del rango reportado en la literatura para este material [12-13].

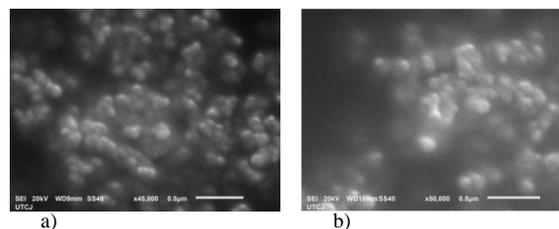


Fig. 4. Micrografías de nanopartículas de NiS obtenidas a a) 0.05 M y 0.6 M de glicina.

En la Fig. 4 se presentan las micrografías de las nanopartículas de NiS sintetizadas a baja (0.05 M y alta (0.6 M) concentración de agente complejante de glicina con el fin de comparar el efecto de este en su morfología, tamaño y distribución. Es posible apreciar que el efecto de cambio de concentración del este precursor no afecta la morfología y tamaño de las nanopartículas, obteniendo estas en forma esférica con un tamaño promedio de aproximadamente 80 nm. Sin embargo, la distribución de las nanopartículas es claramente afectada, logrando obtener este material en una forma más dispersa a alta concentración del agente complejante, (Fig. 4 b), por lo que aglomerados altamente concentrados del material son observados en baja concentración de este (Fig. 4 a).

En la Fig. 5 se presentan los difractogramas correspondientes a las nanopartículas de NiS sintetizadas a baja (0.05 M) y alta (0.6 M) concentración de agente complejante de glicina. Los picos de difracción identificados aparecen en el ángulo 2θ aproximadamente en 19.6° , 20° , 26.3° , 30° , 32.5° , 35.3° , 38.9° , 42.3° and 52.3° que corresponden a los planos (200), (201), (221), (113), (041), (312), (241), (242), (205) los cuales son asociados a la fase ortorrómbica de Ni_9S_8 (JCPDS card No. 22-1193) [14]. En ambos difractogramas se puede apreciar la presencia de las mismas señales, sin embargo, la orientación preferencial si está determinada por el efecto de la concentración de agente complejante hacia el plano (201) y (113) para la muestra con alta (ligeramente mayor) y baja concentración respectivamente.

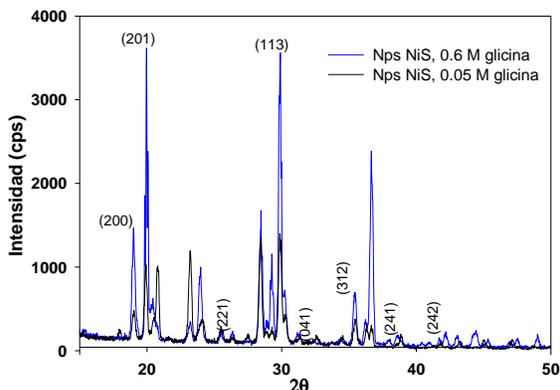


Fig. 5. Difractogramas de nanopartículas de NiS obtenidas a 0.05 M y 0.6 M de glicina.

La conductancia eléctrica de las soluciones de nanopartículas de NiS a 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.4 M y 0.6 M fue determinada resultando en 765 μ s, 672 μ s, 617 μ s, 524 μ s y 490 μ s respectivamente. En las mediciones se muestra que la conductancia eléctrica será mayor cuando existe menor concentración de glicina en solución y esto es debido a las moléculas se encuentran más estrechamente unidas, en este caso presentando aglomerados como ya fue expresado en la sección de caracterización mediante microscopía electrónica de barrido.

Cuando se tiene mayor concentración de glicina se pudiera indicar que existe mayor separación entre las nanopartículas de NiS, como ya fue demostrado en las secciones de caracterización microestructural. Si se relaciona esta propiedad con el valor de energía de banda prohibida obtenida para cada sistema encontramos una relación directa donde a mayor conductancia eléctrica menor energía de banda prohibida.

III. CONCLUSIÓN

Mediante el procedimiento de química suave propuesto en esta investigación, fue posible obtener nanopartículas de NiS dispersas en solución a temperatura ambiente. Se encontró una estrecha relación entre las propiedades de las nanopartículas obtenidas y los parámetros de síntesis. Se determinó que no existe efecto del agente complejante en la morfología y tamaño de las nanopartículas obtenidas, las cuales presentaron forma esférica y tamaño de 80 nm. Sin embargo, si existe efecto de este precursor sobre la dispersión de estas mostrando aglomerados a baja concentración y forma dispersa a alta concentración, este precursor

también presenta efecto sobre la conductancia eléctrica de las soluciones y la energía de banda prohibida calculadas, obteniendo una mayor conductancia eléctrica y menor de energía de banda prohibida a menor concentración del agente complejante. La estructura cristalina no presenta cambios sobre los materiales obtenidos mostrando una estructura ortorrómbica, sin embargo, la orientación preferencial se vio ligeramente modificada dependiendo la concentración del agente complejante.

El proceso aquí presentado puede ser escalable a mayor volumen a bajo costo, dependiendo la necesidad de aplicación siendo propuesta tecnológica para ser transferido al sector de interés, salud energías y/o dispositivos electrónicos.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto en UACJ “Desarrollo de biomateriales mediante sol gel asistido por métodos de uso de baja energía como propuesta en aplicaciones biomédicas” RIPI2019IIT96 del Grupo de Investigación de Bioingeniería y Nanotecnología en Electrónica Flexible de la UACJ.

REFERENCIAS

- 1 Nanotechnology Measurement Handbook: A Guide to Electrical Measurements for Nanoscience Applications, Keithley Instruments, INC, 1st ed. United States of America, 2007.
- 2 N. Sanvicenset, C. Pastells, N. Pascual, M. Pilar Maarco “Nanoparticle-based biosensors for detection of pathogenic bacteria”, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 28, No. 11 (2009) pp. 1243-1252.
- 3 K. Wei Shah, S.X. Wang, Y. Zheng, J. Xu, “Solution-Based Synthesis and Processing of Meta Chalcogenides for Thermoelectric Applications”, Applied Sciences, Vol. 75, No.1511 (2019) pp. 1-20.
- 4 S. Kim, S. H. Lee, M. Cho and Y. Lee, "Solvent-assisted morphology confinement of a nickel sulfide nanostructure and its application for non-enzymatic glucose sensor," Biosensors and Bioelectronics, vol. 85, pp. 587-595, 2016.
- 5 M. Salavati-Niasari, G. Banaiean-Monfared, H. Emadi, M. Enhessari, “Synthesis and characterization of nickel sulfide nanoparticles via cyclic microwave radiation”, Comptes Rendus Chimie, Vol. 16, No. 10 (2013) pp 929-936.
- 6 L. Mancic, B.A. Marinkovic, K. Marinkovic, M. Dramicanin, O. Milosevic, “Soft chemistry

routes for synthesis of rare earth oxide nanoparticles with well defined morphological and structural characteristics” *J. Nanopart*, Vol. 13 (2011) pp. 5887-5897.

7 Essentials of inorganic Materials synthesis, for John Wiley & Sons, C.N.R. Rao, K. Biswas, 2015

8 P. Zhou, Z. Le, Y. Xie, J. Fang, and J. Xu, “Studies on facile synthesis and properties of mesoporous CdS/TiO₂ composite for photocatalysis applications”, *J. Alloy Compd.*, Vol. 692, No. 25 (2017) pp. 170-177.

9 National Institute of Standards and Technology. Search for Species Data by Vibrational Energy Value. 2017. Available online: <https://webbook.nist.gov/chemistry> (accessed on 29 August 2019).

10 B. Jansi Rani, N. Dhivya, G. Ravi, S. S. Zance, R. Yuvakkumar, S. Ig Hong, “Electrochemical Performance of β -NiS@Ni(OH)₂ Nanocomposite for Water Splitting Applications” *ACS Omega*, Vol. 4, No.6 (2019) pp. 10302-10310.

11 L. Yin, D. Zhang, D. Wang, X. Kong, J. Huang, F. Wang, Yabo, “Size dependent photocatalytic activity of ZnS nanostructures prepared by a facile precipitation method”, *Materials Science and Engineering*, Vol. B No. 208 (2016) pp. 15-21

12 G.B.-M. Masoud Salavati-Niasari, H. Emadi, M. Enhessari, “Synthesis and characterization of nickel sulfide nanoparticles via cyclic microwave radiation”, *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 16, No. 10 (2013) pp. 929-936.

13 S. Pitchaiya, M. Natarajan Agilan Santhanam, V. Madurai Ramakrishnan, V. Asokan, P. Palanichamy, B. Rangasamy, S. Sundaram, D. Velauthapillai, “Nickel sulphide-carbon composite hole transporting material for (CH₃NH₃PbI₃) planar heterojunction perovskite solar cell”, *Materials Letters*, Vol. 221, No. 15 (2018) pp. 283-288.

14 M. Shajudheen, S. Kumar, A. Rani, U. Maheswari, S. Kumar, “Structural and Optical Properties of NiS Nanoparticles Synthesized by Chemical Precipitation Method”, Vol. 5, No. 8, (2016) pp. 15099-15103.