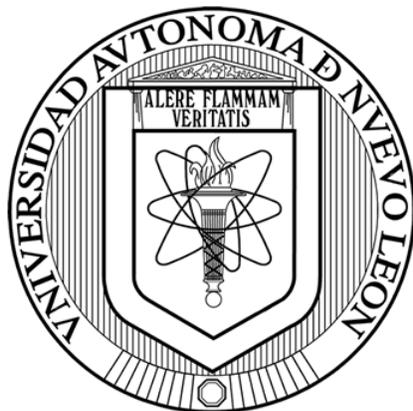


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS MONOCAPA, NANOTUBOS
MULTICAPA Y NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO OBTENIDAS MEDIANTE
IRRADIACIÓN DE MICROONDAS

PRESENTA:

MARIO CESAR OSORIO ABRAHAM

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Dedicatoria

A Jehová. Mi roca.

Por darme la fortaleza en cada etapa de mi vida y guiar mis pasos por senderos de rectitud.

A mi madre. Elizabet Abraham.

Por enseñarme con su ejemplo el significado de la persistencia, el sacrificio y el amor.

Agradecimientos

Dra. Oxana V. Kharissova.

Por su dirección, apoyo y asesoría en este trabajo. Por creer en mí y ofrecerme sus siempre acertados consejos.

Dr. Mario Sánchez Vázquez.

Por su generosa paciencia, disponibilidad y valiosas enseñanzas en el desarrollo de esta investigación.

Dr. Mikhail V. Basin, Dr. Ubaldo Ortiz Méndez y Dr. Romeo Selvas Aguilar.

Por la inversión de su valioso tiempo. Por sus excelentes comentarios que han ampliado este trabajo y me han ayudado a crecer como investigador.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a la Universidad Autónoma de Nuevo León, al Centro de Investigación en Materiales Avanzados y a la Universidad de San Antonio por su apoyo en la realización de este trabajo.

A todos ellos, muchas gracias.

Índice

Índice	4
Índice de Figuras	6
Resumen.....	9
Capítulo I	10
El bismuto en la nanotecnología.	12
1.1 Nanotecnología.....	12
1.2 Importancia del Bismuto en México	15
1.3 Descripción del Bismuto	17
1.4 Propiedades y Aplicaciones del Bismuto	19
Capítulo II	21
Métodos de Síntesis de las Nanopartículas de Bismuto y sus Propiedades	21
2.2 Nanopartículas de Bismuto.....	22
2.3 Nanoalambres.....	25
2.4 Nanolíneas	27
2.5 Nanotubos	31
2.5 Películas delgadas y otras nanoestructuras.....	34
2.7 Propiedades de las Nanoformas de Bismuto.....	37
Capítulo III	39
Las Microondas en la Nanotecnología.....	39
3.1 Funcionamiento de las Microondas.....	39
3.2 Aplicaciones de las microondas en la nanotecnología.	41
Capítulo IV	42
Hipótesis y Objetivos	42
4.1 Hipótesis e importancia de presente investigación	42
4.2 Objetivos.....	43
4.2.1 <i>Objetivo General</i>	43
4.2.2 <i>Objetivos secundarios</i>	43
Capítulo V	44

Metodología	44
5.1 Metodología de síntesis.....	44
5.2 Metodología computacional.....	49
5.3 Metodología de caracterización	53
5.3.1 Microscopía electrónica de transmisión	53
5.3.2 Microscopía de barrido electrónico.....	55
5.3.3 Microscopía Raman	57
5.3.4 Microscopía de fuerza atómica.....	59
4.3.5 Difracción de rayos X.....	60
Capítulo VI	62
Resultados y discusión.	62
6.1 Cálculos computacionales de los nanotubos de bismuto.....	62
6.2 Cálculos computacionales de fulerenos de bismuto.	71
6.3 Calentamiento de bismuto por irradiación de microondas en condiciones atmosféricas.	78
6.4 Calentamiento de bismuto por irradiación de microondas en ampollitas al vacío.	84
6.5 Síntesis por irradiación de microondas vía solvotermal.	95
Conclusiones.....	117
Referencias	120

Índice de Figuras

Figura 1.1 Escala de la nanotecnología	11
Figura 1.2 Convergencia multidisciplinar en la nanotecnología.....	12
Figura 1.3 Inversión gubernamental en nanotecnología de las mayores economías del mundo.....	13
Figura 1.4 Usos del bismuto. Datos obtenidos de la USGS (reporte 2009)	14
Figura 1.5 Producción en toneladas. Datos obtenidos de la USGS al 2008.....	14
Figura 1.6 Toneladas métricas. Datos obtenidos de la USGS de 1999 al 2007	15
Figura 2.1 Equipo para la síntesis por reducción con flama-spray.....	21
Figura 2.2 Modelos propuestos para una nanolínea de bismuto.	25
Figura 2.3 Vista seccional de una nanolínea de bismuto.	26
Figura 2.4 Ejemplos de plantillas de nanolíneas de bismuto.	27
Figura 2.5 Diferentes procedimientos de crecimiento para la formación de nanolíneas Bi, y las superficies resultantes.....	28
Figura 2.6 Nanolíneas de bismuto creciendo en ambas direcciones;	28
Figura 2.7 Estructura rombohedral del bismuto.	30
Figura 5.1 Difracción de rayos X para el bismuto.....	43
Figura 5.2. Ejemplos de probetas utilizadas antes y después del calentamiento.....	44
Figura 5.3 a) Equipo CEM-MARS 5 utilizado para la síntesis solvotermal b)vaso de teflón.....	45
Figura 5.4 Curva de Presión contra Tiempo a una temperatura constante de 220°C +/- 1°C.....	46
Figura 5.5. Diagrama del rayo en un microscopio TEM. Se indica el lente de objetivo (O), la apertura (I) y el proyector o condensador (P).....	52
Figura 5.6. Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.	54
Figura 5.7 Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.	58
Figura 5.8 Descripción de un difractor de polvo.....	59
Figura 6.1 Comparación entre los diámetros esperados con la ecuación 2.5 y los obtenidos con el método PM6.....	64
Figura 6.2 Gap entre los HOMO-LUMO en eV para los tubos con arreglo zigzag.	67
Figura 6.4 Fullerenos de bismuto con hidrógenos.....	73
Figura 6.3 Gap entre los HOMO-LUMO en eV para los tubos con arreglo Sillón.	67
Figura 6.5 Conductividad de los fullerenos de bismuto solos y con hidrógeno.....	74
Figura 6.6 Imagen obtenida por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 15 minutos en presencia de aire.....	76

Figura 6.7 Imagen de 3-D obtenida por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 30 minutos en presencia de aire.	77
Figura 6.8 Nanopartículas obtenido por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 30 minutos en presencia de aire.	78
Figura 6.9 Imagen obtenida por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 60 minutos en presencia de aire.	79
Figura 6.10 Topografía tridimensional obtenida por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 90 minutos.	79
Figura 6.11 Análisis de las nanopartículas por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 90 minutos.	81
Figura 6.12 Análisis por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 90 minutos en presencia de aire.	82
Figura 6.13 Imágenes TEM para muestras calentadas a a) 30 minutos b)60 minutos y c) 90 minutos.	82
Figura 6.14 Análisis de microscopía de fuerza atómica para una muestra calentada durante 5 minutos.	83
Figura 6.15 Imagen de microscopía electrónica de barrido de una muestra calentada durante 10 minutos en vacío.	84
Figura 6.16 Imagen de microscopía electrónica de barrido de una muestra calentada durante 10 minutos en vacío.	85
Figura 6.17 Imagen de microscopía electrónica de barrido de alta resolución realizada a 80000 aumentos usando un voltaje de aceleración de 5000 Volt y una corriente de emisión de 8600 nA. de la muestra calentada durante 15 minutos en vacío.	86
Figura 6.18 Imagen de microscopía electrónica de barrido de alta resolución realizada a 200,000 aumentos usando un voltaje de aceleración de 15,000 Volt y una corriente de emisión de 9,400 nA de la muestra calentada durante 15 minutos en vacío.	87
Figura 6.19 Análisis elemental hecho por SEM Hitashi 5500 de una nanoestructura obtenida por microscopía electrónica de barrido a) y su respectivo análisis elemental general b).	88
Figura 6.20 Imagen de una nanoestructura obtenida por microscopía electrónica de barrido (a)) y su respectivo análisis elemental general (a)).	89
Figura 6.21 Imágenes de microscopía TEM de baja resolución de una muestra de bismuto al vacío calentado durante 15 minutos. Las flechas señalan la presencia de defectos estructurales.	91
Figura 6.22 a) estructura rombohedral del bismuto. B) Contorno irregular de un nanotubo de bismuto.	91
Figura 6.23 Color de la mezcla Bi ₂ O ₃ +EG a) antes y b) después del calentamiento.	94
Figura 6.24 Imágenes de microscopía TEM de alta resolución 15 minutos 200°C. En a) y b) se observan nanopartículas menores a 10 nm. c) y d) muestran el crecimiento de los aglomerados de	

nanotubos, e) imagen ampliada de la zona seleccionada del inciso d) que muestra nanotubos con diámetros de 0.78 nm.	95
Figura 6.25 Nanotubos aglomerados de bismuto en imágenes de microscopía TEM de alta resolución. Muestras calentadas durante 15 minutos a 200°C.	96
Figura 6.26 Imagen de microscopía TEM de alta resolución de una muestra calentada durante 15 minutos a 200°C. a) Aglomeración de nanotubos, en el b) se muestra un acercamiento a la estructura. ...	97
Figura 6.27 Resultados de la optimización de dos nanotubos de bismuto	99
Figura 6.28 Patrón de difracción de los nanotubos de bismuto.	99
Figura 6.29 Imagen TEM para una muestra calentada durante 30 minutos a 200°C.	100
Figura 6.30 Imagen de TEM para una muestra calentada durante 30 minutos a temperatura de 200°C. Con el círculo esta señalado un defecto estructural que genera un bifurcación en las paredes del tubo.	101
Figura 6.31 Imagen de microscopía electrónica de transmisión para una muestra calentada durante 30 minutos a 200°C.	102
Figura 6.32 Imagen de microscopía electrónica de transmisión para una muestra calentada durante 10 minutos a 220°C.	103
Figura 6.33 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en alta resolución para las muestras calentadas durante 10 minutos a 220°C, en las que se observan nanopartículas con ángulos definidos.	104
Figura 6.34 Imágenes de microscopía TEM de alta resolución de muestras calentadas durante 10 minutos a 220°C. a) Nanopartícula con un diámetro visible de 18.8 nm b) nanopartícula de 13.52nm x 17.94nm y una distancia entre átomos de 3.2 Å.	105
Figura 6.35 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión 15 minutos 220°C.	106
Figura 6.36 Imágenes de microscopía electrónica de barrido para una muestra calentada durante 30 minutos a 220°C. En la imagen se observan cúmulos de nanotubos con longitudes de 45 nm.	108
Figura 6.37 Imágenes de microscopía electrónica de barrido para una muestra calentada durante 30 minutos a 220°C. En la imagen se observan cúmulos de nanotubos con diámetros de 1.5 nm.	109
Figura 6.38 Imágenes de microscopía electrónica de barrido para una muestra calentada durante 45 minutos a 220°C en la que se observan nanopartículas de hasta 500nm de diámetro.	110
Figura 6.39 Imágen de un equipo SEM para una muestra calentada durante 45 minutos a 220°C. (la correspondiente espectrometría se indican los picos característicos del bismuto).	111
Figura 6.40 Imágenes de un equipo SEM para una muestra calentada durante 45 minutos a 220°C. a) contorno de un cúmulo de nanopartículas de bismuto.	112
Figura 6.41 Imágenes de un equipo S-TEM para una muestra calentada durante 45 minutos a 220°C.	113
Figura 6.42 Espectroscopia Raman para una muestra calentada durante 45 minutos a 220°C.	114

Resumen

El bismuto es un interesante material para el que se ha encontrado una multitud de aplicaciones en la tecnología debido a su bajo punto de fusión, su característica de semiconductor y sus cualidades diamagnéticas únicas. Por lo que en el campo de la nanotecnología se espera que estas propiedades lleguen aún más lejos logrando aplicaciones como por ejemplo en nanosensores magnéticos, potenciando el efecto Hall del bismuto o en el uso de nanodispositivos termoeléctricos en los que se espera que aporte un coeficiente de Seebeck que deje atrás los costosos sistemas de refrigeración por vapor-compresión, e inclusive se espera que el estudio de materiales nanoestructurados de bismuto aporte nuevos conocimientos en cuanto al confinamiento cuántico.

Sin embargo, escalar las propiedades de este material al campo de la nanotecnología se ha considerado un reto debido a su bajo punto de fusión, ya que las comunes técnicas de síntesis como arco eléctrico, ablación láser o CVD implican altas temperaturas. Por otro lado, se ha reportado el novedoso uso de microondas para la síntesis de nanopartículas y aunque este método ha resultado ser efectivo, rápido y económico, no existen reportes de su uso en la síntesis de nanopartículas de bismuto.

Además, este trabajo se han realizado cálculos computacionales con el fin de predecir algunas propiedades de los nanotubos y fulerenos de bismuto. En estos cálculos se ha utilizado el método semiempírico PM6 y después estos resultados se escalaron utilizando la teoría de funcionales de la densidad empleando el método B3LYP/SBKJC ECP. En los resultados de los cálculos computacionales se discute la estabilidad de estas nanopartículas, estructura, sus propiedades electrónicas y sus posibles aplicaciones en el almacenamiento de hidrógeno.

En la hipótesis se proponen dos mecanismos de síntesis para las nanopartículas de bismuto utilizando la radiación de microondas como fuente de calor. El primero consiste en un método físico de síntesis en el que se evapora el bismuto y se deposita sobre un sustrato variando los tiempos de calentamiento como el parámetro de control, también se realizó esta síntesis utilizando ampollitas selladas al vacío. El segundo mecanismo de síntesis es químico y se utiliza un digestor de microondas como fuente de calor para una reacción solvotermal.

En la caracterización de las nanopartículas obtenidas se utilizaron técnicas como la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de Transmisión (TEM). Estos resultados experimentales demuestran la viabilidad del uso de las microondas como fuente de calor para la síntesis de nanopartículas de bismuto. Entre las nanopartículas sintetizadas se encuentran nanotubos, nanofibras y otras nanoestructuras de diversos tamaños.

En el calentamiento de bismuto por radiación de microondas en condiciones atmosféricas y con un tiempo de calentamiento de 30 minutos se obtuvieron nanopartículas de bismuto con diámetros entre 60 nm y 70 nm, a los 60 minutos estas nanopartículas se comienzan a aglomerar y aumentan su diámetro hasta un rango de 100 nm – 200 nm.

Calentando el bismuto durante un tiempo de 5 minutos en ampollitas al vacío es posible obtener nanopartículas de tamaños de 5-100 nm. Al aumentar el tiempo a 10 minutos la cantidad de estas partículas aumenta y comienzan a aglomerarse. Durante el calentamiento a 15 minutos se forman nanotubos de bismuto con diámetros de entre 90 y 100 nm con longitudes superiores a una micra.

Para la síntesis con radiación de microondas en vía solvotermal a una temperatura de 200°C, el tiempo necesario para obtener los nanotubos es desde 15 minutos. Los diámetros de los nanotubos obtenidos son de 1.2-1.4 nm. Mediante esta síntesis tanto en los tiempos de 15 minutos como en los de 30 minutos se

obtienen nanotubos de una sola capa los cuales se unen y alinean formando aglomerados del tipo “honeycomb” debido a las fuerzas de Van der Waals.

Usando la misma técnica de síntesis pero con una temperatura controlada de 220 °C se obtuvieron a los 10 minutos nanopartículas geométricas con diámetros alrededor de 20 nm y nanotubos de una sola capa de diámetro de 1.1 nm y en aglomeraciones del tipo honeycomb. A los 15 y los 30 minutos se observa un aumento en la longitud y en el espesor de las paredes de los nanotubos, lo que origina que se unan cada vez menos cantidad nanotubos. A los 45 minutos es posible encontrar nanotubos multicapa de hasta 300 nm de largo y 20 nm de diámetro.

Capítulo I

El bismuto en la nanotecnología

1.1 Nanotecnología

En 1959 Richard Feynman enunció un discurso que tituló “hay más espacio en lo más bajó” [1] en el cual intentó muy acertadamente describir los beneficios que supondría para la sociedad, la capacidad de manipular la materia a niveles nanométricos.

El término “nanotecnología” fue acuñado por N. Taniguchi en 1974 para describir el conjunto de técnicas necesarias para fabricar objetos o dispositivos con una precisión del orden de 1 nm [2]. Sin embargo, en un sentido mucho más amplio, la nanotecnología es una combinación de técnicas de muy diversas procedencias cuya finalidad es la investigación y desarrollo tecnológico a nivel atómico, molecular y supramolecular destinados a proporcionar entendimiento fundamental de los fenómenos y los materiales en la nanoescala (1-100 nm) y poder así crear y usar estructuras, dispositivos y sistemas con nuevas propiedades y funciones originadas por el particular comportamiento de la materia cuando su tamaño deja de considerarse macroscópico [3-4].

Aunque la nanotecnología es un concepto nuevo, el uso de partículas nanométricas no es reciente. Se han encontrado vestigios de cristales romanos de el año 400 a. de c. que contienen nanopartículas metálicas, a las cuales se les atribuyen los colores. A finales del siglo XVIII se desarrolló la tecnología de la fotografía en la que la película contenía haluros de plata que al reaccionar con la

luz se descomponen en nanopartículas de plata, las cuales serían los pixeles de la imagen [5].

Actualmente, gracias al desarrollo de los microscopios electrónicos, la tecnología ha logrado penetrar a este mundo de las dimensiones nanométricas (Figura 1.1) y rápidamente se han desarrollado métodos químicos y físicos de síntesis para materiales con los que antes únicamente se podía haber soñado.

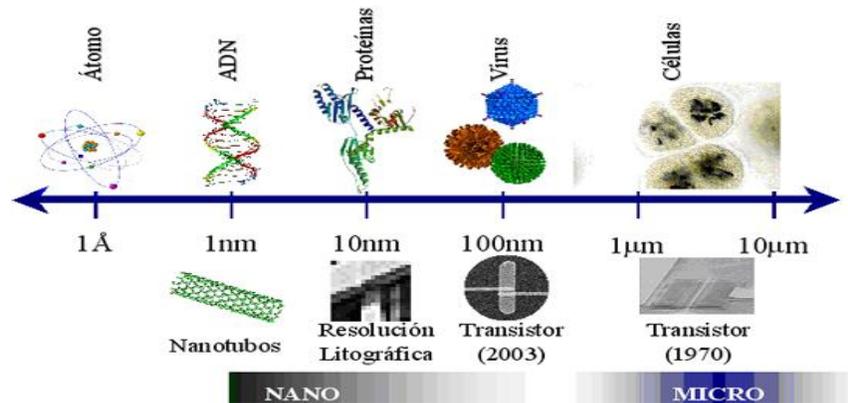


Figura 1.1 Escala de la nanotecnología.

Estos nuevos nanomateriales han aportado no sólo nuevos conocimientos a la ciencia básica sino que también se están incorporando actualmente al desarrollo de nuevas tecnologías en campos como la medicina. En esta área existen en la actualidad cerca de 130 fármacos y 125 reactivos de diagnóstico basados en la nanotecnología y se espera que para el 2015 la variedad se incremente por lo menos a la mitad de los fármacos de línea [6]. También se espera que la nanotecnología aporte beneficios al medio ambiente, reduciendo la cantidad de materia prima y recursos energéticos necesarios para los procesos de producción y en consecuencia reducir la generación de residuos [7].

Pero esto es únicamente el comienzo de lo que seguramente se convertirá en una segunda revolución industrial que hará converger áreas como la química, la física, la biología, la medicina y la computación [4] (Figura 1.2).

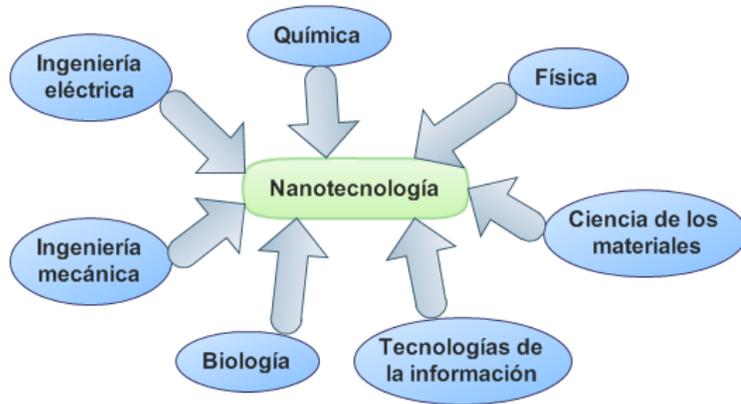


Figura 1.2 Convergencia multidisciplinar en la nanotecnología.

Hoy la nanotecnología se ha convertido en una de las áreas de investigación con mayor inversión en los países desarrollados (Figura 1.3) y rápidamente se está convirtiendo en una estrategia común para los países en vías de desarrollo, que no desean quedarse al margen de esta nueva perspectiva global. En este aspecto, el desarrollo de técnicas de síntesis para nanopartículas y el consecuente estudio de estos nuevos materiales se proyectan como áreas de oportunidad.

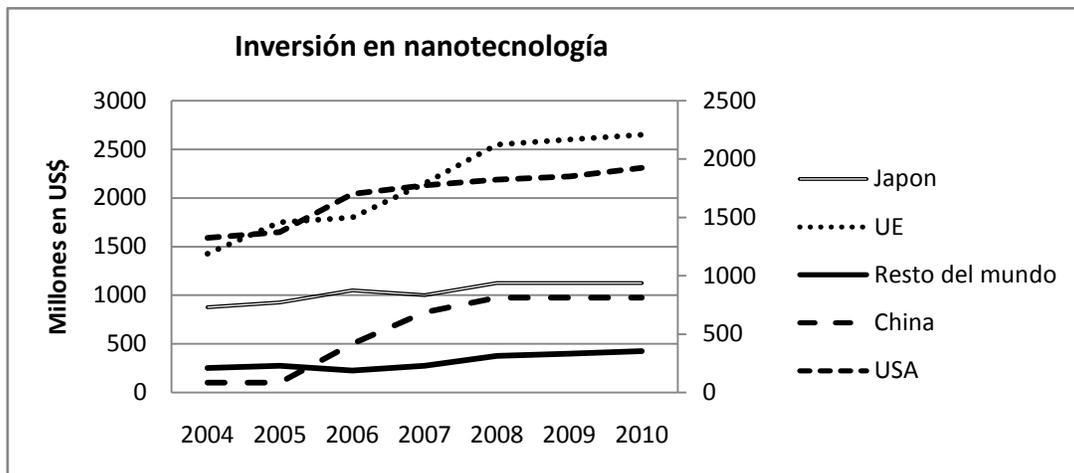


Figura 1.3 Inversión gubernamental en nanotecnología de las mayores economías del mundo.

1.2 Importancia del Bismuto en México

Las propiedades físicas y químicas del bismuto le otorgan diversas aplicaciones en el área de la ingeniería y medicina, además, por ser considerado de baja toxicidad también se ha utilizado ampliamente en la cosmetología y en los últimos años hasta un 43% de la producción de bismuto se ha utilizado en aplicaciones de aleaciones de bismuto (Figura 1.4), muchas de estas son un remplazo, del cada vez más conocido, uso tóxico del plomo, incrementado así y de una forma sin precedentes la importancia comercial del bismuto.

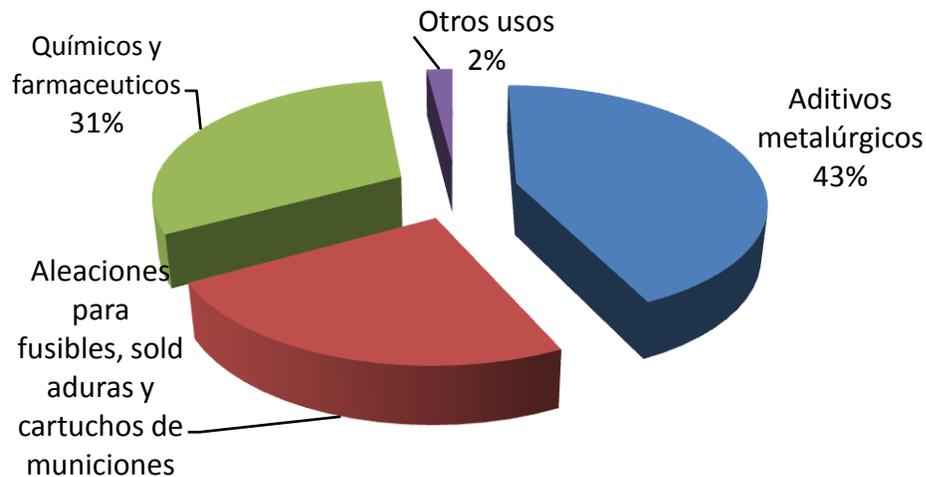


Figura 1.4 Usos del bismuto. Datos obtenidos de la USGS en 2009

Más interesante aún resulta el conocer que México figura entre los principales productores de bismuto en el mundo y que ocupa el lugar número dos con una producción de 1200 toneladas (ver Figura 1.5). Y aunque en los últimos años el costo del bismuto se ha incrementado enormemente (ver Figura 1.6), en 2008 el precio cayó en un 14% con respecto al 2007.

Producción mundial de bismuto

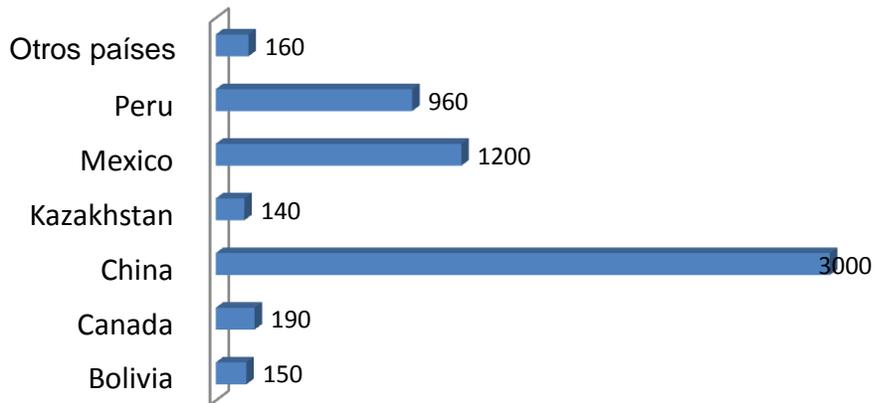


Figura 1.5 Producción en toneladas. Datos obtenidos de la USGS en 2008.

Precio anual promedio del bismuto

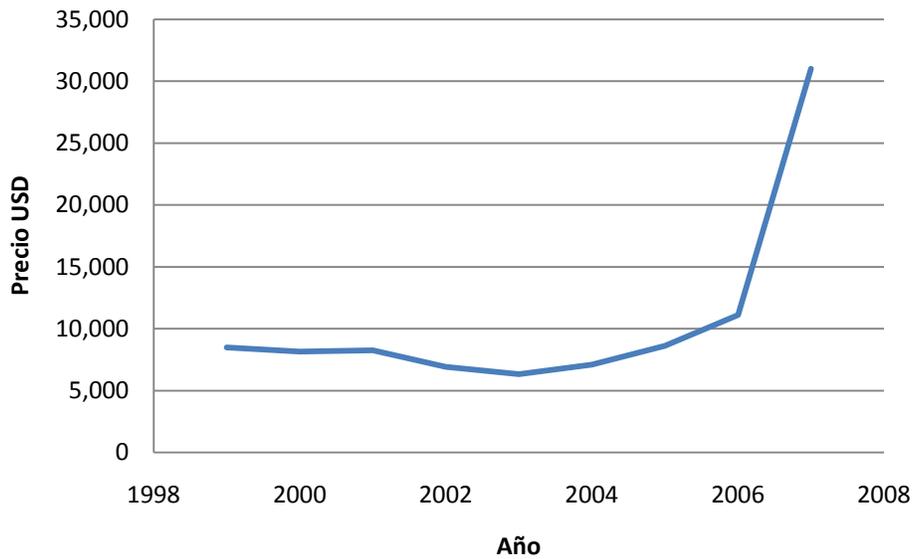


Figura 1.6 Toneladas métricas. Datos obtenidos de la USGS de 1999 al 2007.

El desarrollo de nuevas aplicaciones y tecnologías para el uso del bismuto podría repuntar su valor y a corto plazo ser de interés estratégico para el país. El bismuto es un elemento interesante y con muchas promesas en el área de la nanotecnología sin embargo algunas de estas propiedades son las que han limitado su síntesis y caracterización en dimensiones nanométricas. A continuación se describen sus características.

1.3 Descripción del bismuto

El bismuto ocupa el lugar 73 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre y es tan escaso como la plata. La mayor parte del bismuto industrial se obtiene como subproducto de la refinación del plomo.

El origen de su nombre deriva de dos palabras griegas que significan plomo blanco. Ya era conocido en la antigüedad, pero hasta mediados del siglo XVIII se confundía con el plomo, estaño y zinc. Pertenece a la clase de elementos nativos. Es de color blanco de plata con ligero tinte rosado en fractura reciente que toma color amarillento por exposición al aire. Presenta brillo metálico y en ocasiones, irisaciones. Se empaña con facilidad.

Los cristales escaleriformes son raros e imperfectos. Normalmente aparece en masas y agregados granulares o dendríticos. Su origen es pegmatítico-neumatolítico: En los filones estanníferos. Hidrotermal: Acompañando a minerales de níquel y cobalto.

Es un metal típico desde el punto de vista químico. En compuestos, tiene valencias de +3 o +5, siendo más estables los compuestos de bismuto trivalente. Existen varios nitratos, especialmente el nitrato de bismuto, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, o trinitrato de bismuto, y su pentahidrato, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que se descompone en nitrato de bismuto. Éste también se conoce como oxinitrato de bismuto, nitrato de bismutilo, blanco perla y blanco de España, y se emplea en medicina y en cosmética. Su

número atómico es 83 y se encuentra en el grupo 15 del sistema periódico. Su configuración electrónica es $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$. Entre los elementos no radiactivos, el bismuto tiene el número atómico y la masa atómica (208,98) más altos. Tiene un punto de fusión de 271 °C, un punto de ebullición de 1.560 °C y una densidad relativa de 9,8.

La mayoría de las propiedades que distinguen al bismuto de los metales y semiconductores son debidas en gran parte a su particular estructura cristalográfica. Esta estructura es romboédrica y puede ser considerada como una estructura cúbica ligeramente distorsionada que tiene dos átomos por cada celda primitiva. Con los diez electrones por celda primitiva se llenarían cinco bandas lo cual llevaría a que el bismuto fuera aislante, pero la distorsión de la red es responsable de un pequeño solapamiento entre la quinta y la sexta banda (la de valencia y la de conducción). Este solapamiento es mucho menor en el bismuto que en los metales típicos y provoca la existencia de un pequeño número de electrones en la última banda e igual número de huecos en la penúltima. La superficie de Fermi a bajas temperaturas consiste de una serie de elipsoides cuyo tamaño, localización y ángulo de inclinación en el espacio de momentos están bien determinados. La densidad total de electrones y de huecos a estas temperaturas es aproximadamente de $3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$. En los metales típicos se puede suponer que la densidad de portadores y la superficie de Fermi no varían con la temperatura, pero esto no es cierto en el caso del bismuto donde, por ejemplo, la densidad de portadores a temperatura ambiente es de $3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

Las sales de bismuto solo consumidas en dosis no moderadas pueden causar daño en el hígado, o incluso puede llegar a ser mortal. El bismuto metálico no se considera tóxico y sólo puede provocar daños mínimos en el medio ambiente, incluso sus compuestos son poco solubles en agua [8].

1.4 Propiedades y aplicaciones del bismuto

Como se vio en la Figura 1.4, el bismuto es ampliamente utilizado como aditivo en fundiciones ya que sus aleaciones tienen puntos de fusión inusualmente bajos, además de tener la extraña cualidad de que se expande al solidificarse lo cual contrarresta el efecto de porosidad por encogimiento [9].

El bismuto es una de las sustancias más fuertemente diamagnéticas. Como lo muestran las Tablas 1.1 y 1.2, es un mal conductor del calor y la electricidad, y puede incrementarse su resistencia eléctrica en un campo magnético, propiedad que lo hace útil en instrumentos para medir la fuerza de estos campos. Debido a su alto diamagnetismo, es utilizado para medir campos magnéticos súper fuertes. Es opaco a los rayos X y puede emplearse en fluoroscopia también se usa como catalizador, para producción de polonio en reactores nucleares y tetrahidrazina entre otras. En las siguientes Tablas se describen sus propiedades físicas.

Tabla 1.1 Propiedades eléctricas y mecánicas del bismuto [10].

Resistividad Eléctrica @20C ($\mu\text{Ohm cm}$)	117
Coefficiente de Temperatura a 0-100C (K^{-1})	0.0046
Estado del Material	Policristalino
Dureza – Vickers	16-19
Módulo de Tracción (GPa)	34.0
Módulo Volumétrico (GPa)	31.3
Relación de Poisson	0.33

Tabla 1.2 Propiedades térmicas del bismuto [10].

Punto de Ebullición (°C)	1560
Punto de Fusión (°C)	271,3
Calor Específico a 25°C (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	124
Calor Latente de Evaporación (J g ⁻¹)	857
Calor Latente de Fusión (J g ⁻¹)	52
Coefficiente de Expansión Térmica (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	13.4
Conductividad Térmica a 0-100°C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	7.9

El bismuto promete interesantes aplicaciones también en el campo de la nanotecnología, pues además de incrementarse el área de reacción en el material, también se ha calculado [11] que los nanoalambres de bismuto podrían tener excelentes aplicaciones termoeléctricas que podrían incluso superar la eficiencia de las unidades a base de vapor de agua. Para el bismuto en forma de nanotubos se predice que son semiconductores para todos los diámetros y se proponen como sistemas interesantes para estudios de confinamiento cuántico [12].

Debido al bajo punto de fusión de bismuto, la mayoría de los métodos que se utilizan para la síntesis de nanopartículas de otros materiales no son aplicables al bismuto, sin embargo se han desarrollado métodos novedosos que han permitido obtener diferentes nanoformas.

Capítulo II

Métodos de síntesis de las nanopartículas de bismuto y sus propiedades

Entre las partículas de bismuto que podemos encontrar en la literatura, destacan las siguientes:

- Nanopolvos
- Nanoalambres
- Nanopelículas
- Nanoformas

Estas nanopartículas han sido producidas por diversos métodos, por ejemplo, las técnicas que han sido comprobadas para obtener nanoestructuras incluyen, entre otros métodos:

- Reducción química de sales de Bismuto
- Deposición electroquímica.
- Ablación laser.
- Tratamientos de ultrasonido.
- Métodos de bombardeo con electrones y bombardeo con iones.

Como resultado de reacciones a partir del mismo precursor, el bismuto se puede obtener en diversas formas dependiendo de las condiciones de la reacción, la cual puede influir considerablemente en el tamaño de la partícula y de la fase resultante. En estas reacciones el bismuto metálico en forma de sales o compuestos usualmente sirve como precursor.

2.2 Nanopartículas de bismuto

Una nanopartícula es un agregado de átomos con un diámetro de entre 1 y 100 nm [5]. Normalmente las propiedades físicas de los materiales tienen una longitud crítica característica, por ejemplo una longitud de difusión térmica, o una longitud de dispersión. Lo que hace interesantes a las nanopartículas es que su tamaño es menor que las longitudes críticas. Otra ventaja de sintetizar los materiales en tamaños nanométricos en lugar de aglomerados más grandes, es el incremento en el área total de la superficie de reacción. Por ejemplo, si con la misma masa de una partícula esférica de 1 μm de diámetro sintetizamos nanopartículas también esféricas de 1 nm de diámetro, habremos incrementado la superficie total 1000 veces [13].

Entre los años 2000 y 2008, una considerable parte de los experimentos reportados para obtener nanoformas de bismuto, se enfocaron en las nanopartículas. Como los realizados por Kim *et al* [14] quienes aplicaron la técnica de bombardeo de electrones en el TEM para obtener partículas de bismuto de tamaños nanométricos. Ellos demostraron que el tamaño de la partículas cristalinas de bismuto se puede controlar ajustando el tiempo de radiación de electrones y que existían nanopartículas de Bi con estructura rombohedral, al igual que bismuto metálico. Posteriormente en una atmósfera de argón por ablación láser, José Yacaman [15] reportó resultados similares preparando nanopartículas de bismuto a partir de sal de bismuto como precursor y un láser (200 mJ) de KrF (248 nm). Con esto logró preparar partículas de bismuto con tamaños de entre 3-10 nm. Muchos otros métodos físicos también se han utilizado para producir nanopartículas de bismuto entre las cuales destaca la desbastación iónica [16].

Los métodos de vapor-fase son métodos comprobados para la producción de nanopartículas [17-18] y han sido aplicados para la producción de nanopartículas de bismuto con diámetros de 12-37 nm controlando las relaciones entre los gases de flujo y la presión en los proceso. Los procesos de síntesis de flama-espray han sido modificados para obtener bajos costos y una mayor producción de

nanopartículas de bismuto metálico (70 g/h) con más del 98% de pureza [19]. Los equipos diseñados para la reducción vía flama-spray difieren del equipo convencional de síntesis sólo por la presencia de una pared porosa alrededor de la flama; un gas inerte es introducido a través de los poros evitando que el metal se oxide (Figura 2.1).

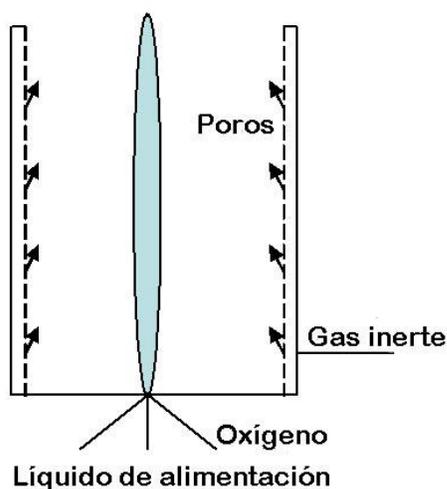


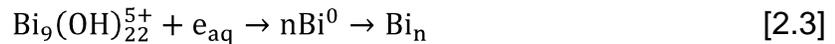
Figura 2.1 Equipo para la síntesis por reducción con flama-spray [19].

El nanopolvo de bismuto (esferas con tamaños cercanos a los 50 nm) ha sido sintetizado por el método de condensación de gas en el que cualquier otra fase (un óxido o una impureza) está ausente en el producto [20]. En base a este nanopolvo se desarrolló un electrodo-sensor de mayor sensibilidad y que resulta conveniente para realizar análisis de metales pesados (Cd y Pb).

La radiación de electrones fue usada por primera vez para obtener nanopartículas de Bismuto a partir de $\text{Bi}(\text{ClO}_4)$ (perclorato de bismuto) en solución acuosa con o sin polímeros estabilizantes en ampollas de cuarzo [21]. El nivel máximo de irradiación aplicado fue de 200 krad/h para rayos γ y 3000 Mrad/h para la aceleración de los electrones irradiados. En general, los electrones libres formados y los electrones solvatados participan en la reducción de los iones de metal; los pasos para la reducción incluyen un decremento en el número de oxidación del metal como se muestra en la reacción 2.1 y 2.2:



Benoit [22] ha propuesto un mecanismo detallado para la síntesis de nanopartículas de bismuto (5 nm) basado en la formación de diferentes pH de ciertos metales hidrolizados, por ejemplo $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$, una reducción del bismuto hidrolizado y una posterior aglomeración sería la que se muestra en la siguiente reacción:



Los métodos de química húmeda son ampliamente usados para producir nanopartículas de bismuto y otras formas a partir de varias sales, una de las más utilizadas es el BiCl_3 que ha sido reportado como un precursor en varias publicaciones [23-26].

Una simple reducción química, por ejemplo con borohidruro de sodio (NaBH_4) en presencia de polivinil pirrolidona (PVP) a temperatura ambiente en dimetilformamida (DMF), produce nanopartículas de bismuto semimetálico (5 – 500 nm) [27]. Las fuertes interacciones observadas entre carboxil oxígeno (C=O) de PVP y el ion Bi^{3+} , además de las débiles interacciones entre carboxil oxígeno de PVP y el átomo de Bi en las nanopartículas indican que el PVP es un efectivo estabilizador, lo cual evita que las nanopartículas se agrupen. Se estudió una contribución similar de la red polimérica, donde se encontró un método de microemulsión inversa que sirve para obtener partículas de bismuto cristalinas (nanocristales) muy sensibles al aire en el orden de 20 nm. Para prevenir la oxidación, se utiliza una técnica de polimerización *in situ* en la que se han utilizado tanto metacrilato de metilo (monómero) y metacrilato de 2-hidroxetileno

(comonomero) con un agente de vinculación transversal [28], como el PVP [29]. Esto demostró que la red polimérica protege a las partículas de bismuto contra la oxidación, especialmente después del proceso de calentamiento de la síntesis [30]. Incluso se han usado otras sales de bismuto entre las que destaca el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [28].

Adicionalmente a las nanopartículas de bismuto, los nanoalambres y las nanobarras han recibido mucha atención en comparación con otras nanoformas de bismuto y se han obtenido y caracterizado por una serie de métodos modernos.

2.3 Nanoalambres

Una técnica de electrodeposición pulsada es frecuentemente utilizada para producir nanoalambres de bismuto en arreglos monocristalinos y policristalinos, con diámetros desde los 10 hasta los 250 nm, fabricados dentro de membranas de alúmina anódica. Usando esta técnica se han logrado obtener los parámetros de temperatura (medidos usando el método de XRD para altas temperaturas *in situ*), los coeficientes de expansión térmica y otras importantes características para los nanoalambres de bismuto de diferentes diámetros [31-34]. En este método de síntesis el diámetro del nanoalambre se incrementa cuando se incrementa la duración del pulso [35]. Otro aspecto interesante es la orientación de los nanoalambres, la cual también depende de los parámetros de deposición electroquímica. El método de electrodeposición también ha sido usado para preparar nanoalambres de aleaciones multimetal In-Pb-Bi [36] o Sb-Bi [37] a partir de soluciones que contienen diferentes concentraciones de varios iones de metales. Tal síntesis de nanoalambres es sustancialmente más rápida y simple que la preparación de nanoalambres alineados basados en capas secuenciales de diferentes metales que permiten identificarlos con gran precisión [36].

Nanoalambres de bismuto con una sección transversal de 40×30 y 40×50 nm fueron fabricados por litografía de haz de electrones de baja energía usando un

nanoalambre de plata/silicón como máscara. Su conductividad eléctrica fue medida y se determinó su comportamiento como semiconductor en función de la temperatura, la cual es notablemente diferente a la que presenta el bismuto a granel [38]. Repert reportó la síntesis de nanobarras de bismuto con diámetros aproximados de 10 nm utilizando el método de vaporización por láser pulsado. Los estudios de HR-TEM muestran núcleos cristalinos de bismuto con orientación $\langle 012 \rangle$, y cubierta con una delgada capa amorfa de Bi_2O_3 [39].

Cheng [40] reportó una técnica para obtener nanoalambres de bismuto. Estos nanoalambres de bismuto tienen diámetros en el rango desde los 300 hasta los 200 nm y longitudes de vario milímetros los cuales se extienden espontáneamente a un paso de micrómetros por segundo a temperatura ambiente desde la recientemente formada membrana que consiste de un compuesto de bismuto y cromo-nitruro. Las tensiones de compresión en estas membranas dirigen las fuerzas responsables de la formación de los nanoalambres.

Además, los nanoalambres de bismuto alineados han sido sintetizados dentro de los poros ordenados de una plantilla mesoporosa de silicio usando la técnica de inclusión de fluidos supercríticos [41] para la producción de nanoalambres. Se ha establecido que la alineación de los nanoalambres de bismuto ocurre a través de la superficie del precursor de bismuto hacia el interior de las paredes de los canales mesoporosos, formando semillas cristalinas de bismuto, las cuales subsecuentemente se convierten en estructuras con forma de alambres. La mayor cantidad de nanocristales de bismuto dentro de los mesoporos se obtiene a temperaturas cercanas al punto crítico del tolueno.

2.4 Nanolíneas

Las nanolíneas de bismuto son examinadas en detalle en una serie de recientes publicaciones, enlistadas por Owen, algunas de las cuales destacan en su publicación [42]. Las nanolíneas de bismuto se dimensionan sólo en su longitud, la cual es muy larga (mayor a 500 nm), son perfectamente rectas y con tan sólo 1.5 nm de ancho. Las nanolíneas de bismuto están formadas por absorción y evaporación. Si el bismuto es depositado sobre la superficie alrededor de los 820-870 K, se forman pequeñas islas de bismuto cuando termina el tiempo de deposición, las islas de bismuto comienzan a evaporarse después de 10 a 15 minutos. Pero no todo el bismuto se evapora, algunos restos sobre la superficie forman las nanolíneas. Los modelos propuestos para las nanolíneas de bismuto se muestran en la Figura 2.2, de los cuales, el modelo de Haiku es el único que coincide con los datos experimentales.

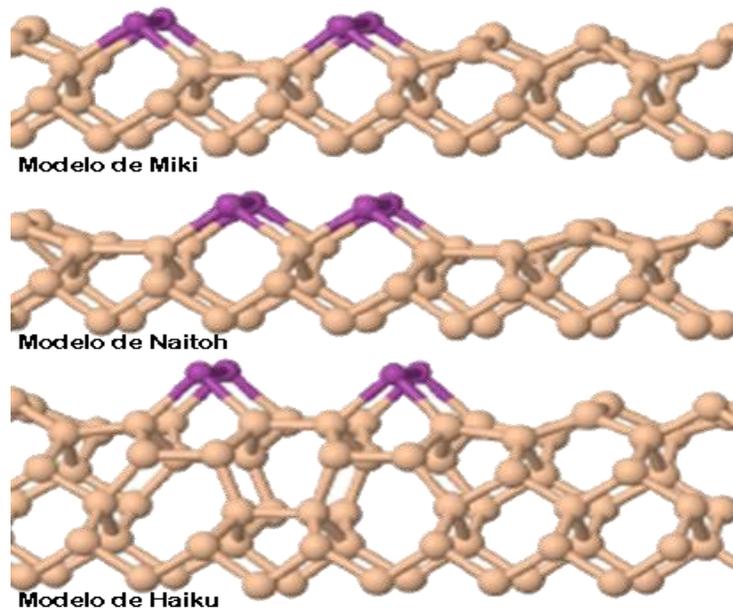


Figura 2.2 Modelos propuestos para una nanolínea de bismuto. De arriba hacia abajo, modelo de Miki, modelo de Naitoh y modelo de Haiku [42].

El modelo de Haiku explica que una razón de la estabilidad del dímero de bismuto es que los ángulos de enlace están cerca de los 90 grados. Esto significa que los orbitales pueden deshibridizar el enlace de los orbitales que es de configuración P^3 , mientras que el par independiente es de tipo S. Esto también aplica para el caso extremo del dímero de bismuto, la molécula de hidrógeno, moléculas O_2 , O_3 y NH_3 entre otras. En Figura 2.3 se muestra una vista en perspectiva de la sección transversal de la nanolínea de bismuto para el modelo de Haiku. En la Figura 2.4 se observa un conjunto ordenado de nanolíneas de bismuto. Por lo que se puede concluir que diferentes superficies se deben a diferentes mecanismos de crecimiento de nanolíneas de bismuto, como se muestra en las Figuras 2.5 y 2.6.

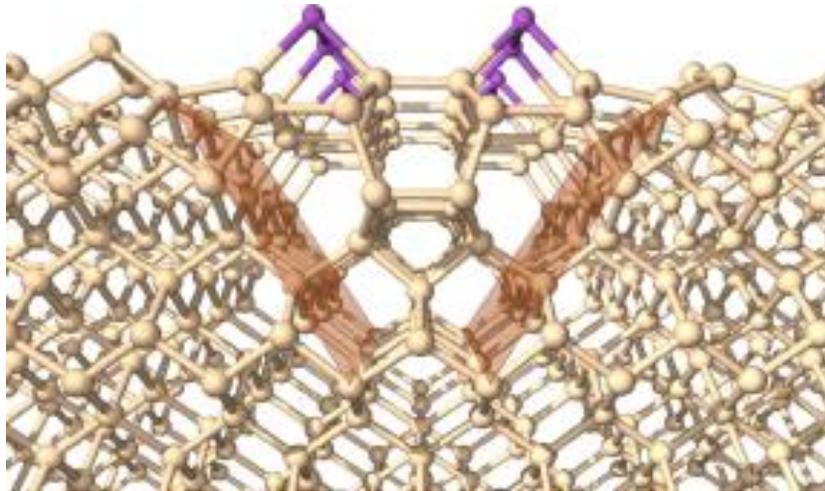


Figura 2.3 Vista seccional de una nanolínea de bismuto. La nanolínea tiene un ancho de 1.5 nm y ocupa un espacio de cuatro dímeros superficiales, a su alrededor se estructuran pares de dímeros de bismuto. En la parte de arriba se indica una subestructura de silicio. Los planos sombreados definen la interfase entre la nanolínea de bismuto y el sustrato de silicón [42].

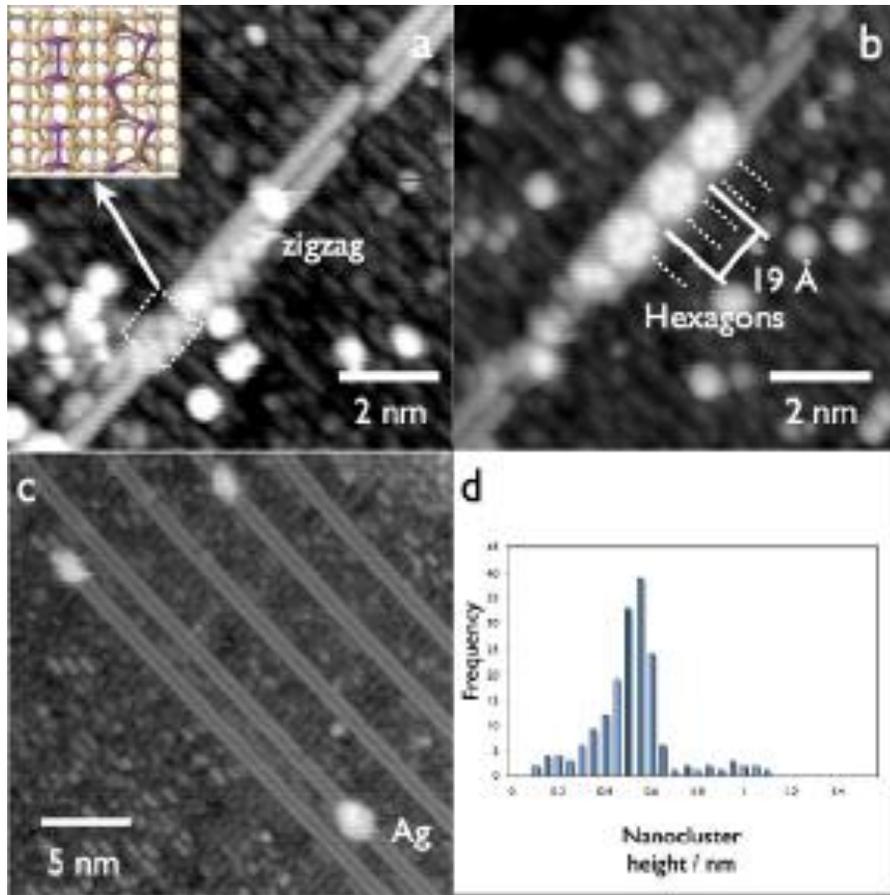


Figura 2.4 Ejemplos de plantillas de nanolíneas de bismuto. a) El indio reacciona con las nanolíneas de bismuto acomodándose en forma de zigzag. b) En medio de dos capas se muestran formaciones hexagonales las cuales tienen 19 Å de diámetro. c) Después de la deposición de átomos de Ag a temperatura ambiente sobre la superficie de nanolíneas de bismuto, se forman *nanoclusters* de Ag aislados con diámetros de 0.5 nm. d) Los análisis muestran que la distribución de tamaños tiene sus máximos alrededor de los 0.5 nm, lo cual podría corresponder al número mágico de 13 átomos.

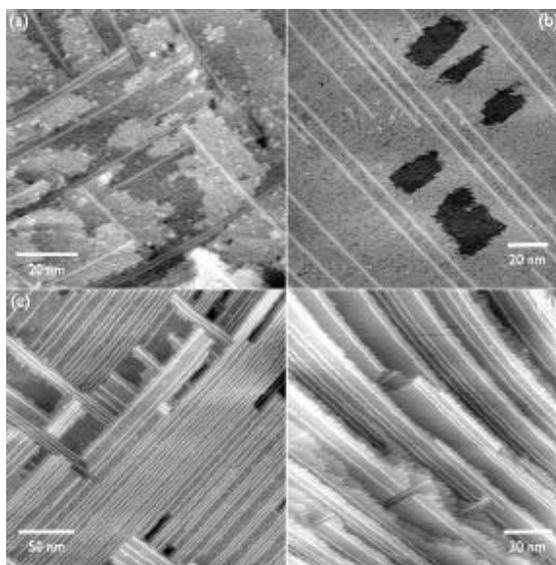


Figura 2.5 Diferentes procedimientos de crecimiento para la formación de nanolíneas Bi, y las superficies resultantes. a) Deposición de 1ML/min Bi a baja temperatura, seguido por 20 minutos de recocido a 520°C. b) Deposición de 1ML/min de Bi a 550°C, seguido de un recocido a la misma temperatura. c) exposición continua a un flujo de 0.1 ML/min de Bi por 40 minutos a 570°C. d) Igual que el inciso anterior pero con un corte en la muestra de 0.5°C.

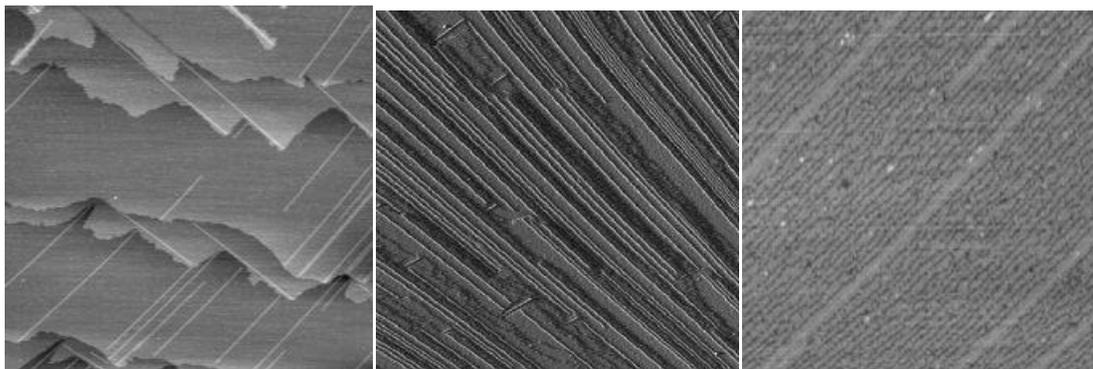


Figura 2.6 A la izquierda se muestran nanolíneas de bismuto creciendo en ambas direcciones, al centro, dominios en superficies vecinas, y a la derecha zonas de exclusión de defectos (parches libres de defectos oscuros) que indican una repulsión entre las nanolíneas de bismuto y los dímeros defectuosos faltantes.

Las nanolíneas de bismuto en el sistema de nanolíneas Bi-Si $\langle 001 \rangle$, crecen perfectamente derechas a lo largo de las direcciones $\langle 110 \rangle$ sobre la superficie de Si $\langle 001 \rangle$ en cientos de nanómetros, aparentemente sólo limitados por el tamaño del sustrato subyacente. Con un espesor constante de 1.5 nanómetros o un diámetro equivalente al de cuatro veces el sustrato, y son muy estables. Crecen mientras que la temperatura no sea lo suficientemente alta como para evaporar el bismuto, se mantienen estables a pesar del prolongado calentamiento manteniendo el mismo ancho. Estructuralmente, la nanolíneas de bismuto es única entre los sistemas de nanolíneas, esta se construye alrededor de un par de dímeros, sobre la reconstrucción compleja debajo de la superficie, lo cual es responsable de muchas de las destacadas propiedades de las nanolíneas, como el hecho de que sean extremadamente rectas. La deposición de metales dentro de las nanolíneas de bismuto está actualmente bajo investigación [42].

2.5 Nanotubos

Los nanotubos son las nanopartículas de bismuto que prometen mayores aplicaciones, tales como los reportados por Li *et al* [43-44]. Los nanotubos son estructuras tubulares (huecas) con un diámetro en el orden de nanómetros, aunque su longitud se puede extender al orden de micras. Los primeros nanotubos reportados fueron los nanotubos de carbono en 1952, desde entonces se les ha estudiado exhaustivamente, es por esto que aunque en la actualidad existe toda una gama de elementos y compuestos a partir de los cuales se han sintetizado nanotubos, los nanotubos de carbono siguen siendo un interesante punto de referencia para estudiar los nanotubos de bismuto.

Una forma común de definir a los nanotubos de carbono es como hojas de grafito hexagonal unidas por sus extremos, en estas hojas de grafito cada átomo de carbono está unido a otros tres átomos de carbono. Los nanotubos de carbono

que se pueden formar de manera concéntrica, por lo que pueden ser clasificados en:

- Nanotubos de capa múltiple (MWNT)
- Nanotubos de capa simple (SWNT)

En su estructura rombohedral (Figura 2.7), en el bismuto metálico también sucede que cada átomo de bismuto está unido a otros tres átomos de bismuto con una distancia de 3.072 Å y de 3.529 Å entre capas [45], de tal manera que en una forma similar al carbono, podríamos definir a un nanotubo de bismuto como una hoja de hexágonos de átomos de bismuto unida por sus extremos.

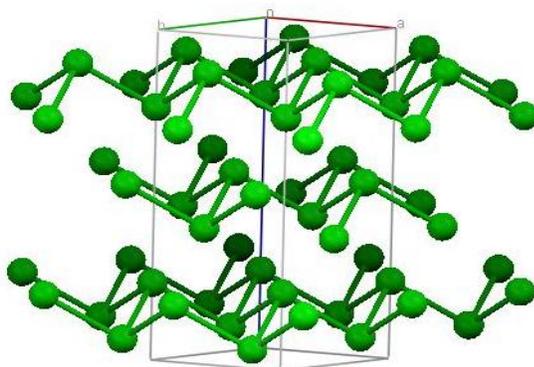
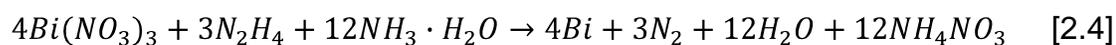


Figura 2.7 Estructura rombohedral del bismuto.

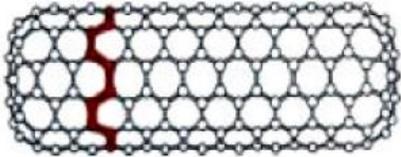
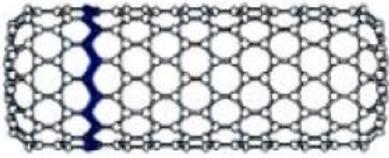
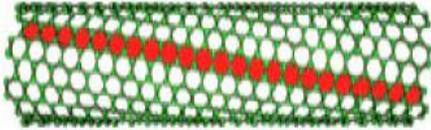
Otro interesante mecanismo de síntesis para los nanotubos de bismuto es el reportado por Li [44], en el que utiliza un método de reducción hidrotermal de baja temperatura controlada. La reacción sucede en una autoclave de acero con vaso de teflón a 120° por 12 h, en donde tiene lugar la siguiente reacción:



Se han fabricado nanotubos de bismuto con paredes de diversos espesores, los cuales varían en función del número de capas concéntricas que forman el nanotubo [43] de una forma similar a los nanotubos multicapa de carbono. Estos nanotubos de bismuto perfectamente orientados fueron producidos por electrodeposición pulsada y podrían tener aplicaciones en nanodispositivos termoeléctricos.

Los distintos arreglos que tienen los nanotubos de carbono y que también es aplicable a los nanotubos de bismuto es con respecto a su helicidad φ , la cual puede variar entre los 0° y los 30° de la siguiente forma:

Tabla 2.1 Clasificación de los nanotubos según su helicidad.

Clasificación	Helicidad	Ejemplo
Nanotubos sillón	$\varphi = 0^\circ$	
Nanotubos zigzag	$\varphi = 30^\circ$	
Nanotubos helicoidales	$0^\circ < \varphi < 30^\circ$	

En un nanotubo de carbono es posible conocer el diámetro mediante la siguiente ecuación:

$$d = \frac{a\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi} \quad [2.5]$$

En donde n y m son el índice de Hamada y determinan el número de hexágonos a lo largo y ancho de la hoja de grafito, la cual al enrollarse formaría el nanotubo. El término a es el vector unitario con un valor de 2.46 Å y corresponde al apotema de un hexágono regular en una hoja de grafito, en el que los enlaces C-C tienen una distancia de 1.42. La misma relación puede dar un diámetro muy aproximado en un nanotubo de bismuto cambiando el valor de la distancia entre átomos de carbono por la distancia que hay entre dos átomos de bismuto que es de 3.072 Å.

2.5 Películas delgadas y otras nanoestructuras

También se ha logrado con éxito sintetizar y estudiar películas delgadas de bismuto por medio del método de bombardeo molecular epitaxial sobre sustratos de Silicio [62]. La estructura y estabilidad de estas películas se forma inicialmente depositando bismuto, sobre una superficie de bismuto a temperatura ambiente, se examinaron usando microscopía de efecto túnel y también se realizaron cálculos del tipo “ab initio”. El autor muestra que capas en pares de bismuto crecen sobre la superficie húmeda de la capa inicial, con la rejilla de Silicio por debajo. Son este par de capas en la película las que permiten la estabilización y las únicas que se logran observar. El autor también reporta el uso de películas de bismuto como sustrato para el crecimiento de pentaceno.

Se ha logrado sintetizar exitosamente nanocinturones de bismuto utilizando etilenglicol como reductor y solvente [46]. Proponen que la morfología final se debe en parte a que la estructura rombohedral del bismuto se secciona en capas. Bismuto monodispersado se ha sintetizado exitosamente con forma de nanoplatos

triangulares mediante un simple proceso térmico [47]. En este proceso el reflujo proporciona la fuerza motriz para facilitar la maduración y el crecimiento de los materiales con forma de plato. Nanoclusters de bismuto con diámetros de 40-60 nm pueden utilizarse como bloques precursores para la formación de nanoalambres de bismuto. Estos nanoclusters ha sido analizados [48] por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y se ha establecido que $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es la fase dominante de óxido que se convierte en nanoclusters de bismuto hexagonal, dentro de un suministro de gas inerte.

Se han realizado cálculos computacionales en Teoría Funcional de la Densidad para estudiar pequeñas estructuras de bismuto de 2 a 13 átomos [49]. Se ha encontrado en este trabajo que los átomos de bismuto prefieren formar estructuras tri-coordinadas y que existe una fuerte dependencia de la propiedades electrónicas conforme aumenta el tamaño de las estructuras.

En la Tabla 2.2 se describen otros interesantes ejemplos del uso del bismuto en la síntesis de nanopartículas.

Tabla 2.2 Ejemplos de la síntesis de nanopartículas de bismuto.

Precursor	Técnica /condiciones	Propiedades del nanomaterial	Referencia
Gránulos de bismuto	Gránulos de bismuto se vierten en aceite de parafina, y se sella el sistema para agitar y calentar a 280° C por 10 horas.	Nanopartículas de forma esférica con un diámetro promedio de 50 nm; el producto también incluye la fase de óxido de bismuto.	[50]
Bismuto fundido	Bismuto fundido es inyectado dentro de la plantilla de óxido de aluminio anodizado con un método de presión hidráulica.	Los nanoalambres de bismuto son densos y continuos con diámetro uniforme en toda su longitud. La mayoría de los nanoalambres son cristalinos,	[51]

Bismutato de sodio	Reducción de bismutato de sodio con etilelenglicol en presencia de poli(vinilpirrolidona) o acetona.	Se forman nanoalambres y nanoesferas de bismuto; también es posible obtener nanocinturones de Bi/Bi ₂ O ₃ al cambiar algunos parámetros de la reacción.	[52]
BiCl ₃	Reducción de BiCl ₃ con <i>t</i> -BuONa e hidruro de sodio a 65 °C.	Se forman grandes cantidades de nanopartículas de bismuto con un diámetro en el rango de 1.8-3.0 nm. Mediante fotopolimerización de resinas acrílicas utilizando la misma técnica de reducción se ha obtenido nanocompuestos poliméricos que contienen nanopartículas de bismuto (2 wt.%). La estabilización con <i>t</i> -BuONa <i>in situ</i> evita que las partículas metálicas se aglomeren. Los análisis de TEM muestran que las nanopartículas de bismuto se dispersan en la resina acrílica.	[53] [54]
BiCl ₃ (continuación)	Reducción de BiCl ₃ con KBH ₄ a temperatura ambiente.	Diámetro promedio de entre 30 y 80 nm.	[55]
	Reducción con polvo de Fe a 150 °C, durante 12 h.	Nanolambres de bismuto ordenados formando microesferas.	[56]
[Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O], etilen-diamina	Método hidrotermal.	El diámetro de los nanoalambres es de 20–30 nm y el rango de longitudes es de 0.2 a 2.5 μm.	[57]
[Ni(COD) ₂] y [Bi ₂ Ph ₄]	La descomposición simultanea de ciclooctadieno con níquel(0) [Ni(COD) ₂] y tetrafenol de bismuto [Bi ₂ Ph ₄] en tetrahidrofurano (THF)	Se forman nanopartículas de una aleación de níquel-bismuto con un tamaño promedio de 8-10 nm, Adoptando la estructura hexagonal del β-NiBi. Se observa un comportamiento superparamagnético a temperatura superior a los 45 K y la presencia de	[58] [59]

		interacciones dipolares antiferromagnéticas entre las partículas. Cuando la descomposición es llevada a temperaturas más altas (200°C) en presencia de trioctilamina y ácido oleico, además de las nanopartículas también se observan nanoalambres de NiBi. Un método de reducción hidrotermal a 150°C permite obtener nanobarras de Bi con diámetros cercanos a los 50 nm y partículas superconductoras de bismuto NiBi.	
Capas de Bi(SC ₁₂ H ₂₅) ₃ con un espaciado de 31.49 Å.	Termólisis.	Películas delgadas de bismuto con un espesor promedio de 0.6 nm	[60]

2.7 Propiedades de las nanoformas de bismuto

La estabilidad y las propiedades electrónicas de los nanotubos de bismuto fue estudiada utilizando dinámica molecular con el método de primeros principios [61]. En esta investigación los autores han concluido que los nanotubos de bismuto son potenciales semiconductores y que podrían tener aplicaciones futuras en la nanoelectrónica. Las energías de enlace para los nanotubos Bi(n,n) siguen el comportamiento típico de $1/D^2$ pero en los pequeños nanotubos Bi(n,0), las energías de enlace no muestran una dependencia lineal de $1/D^2$. Sin embargo se predice que los nanotubos de bismuto son semiconductores en ambos casos. Otras investigaciones han generado la expectativa de que nanopartículas individuales de bismuto cristalino tengan potenciales aplicaciones en una gran

diversidad de áreas como el diseño de dispositivos termoeléctricos de alta eficiencia [62].

Utilizando el método computacional de teoría funcional de la densidad se han propuesto la estabilidad de nanoalambres de bismuto Bi_n con $n=1-18$ en configuraciones helicoidales y no helicoidales [63]. También se ha reportado que la absorción óptica de los nanoalambres de bismuto esta en el rango de los 600 a 4000 cm^{-1} [64].

Se ha estudiado mediante la técnica de nanocalorimetría la fusión de las nanopartículas de bismuto [65]. Estas partículas se formaron por evaporación de bismuto sobre un sustrato calentado de nitrato de silicio. En los resultados del experimento se observa que las partículas se auto ensamblan en partículas con forma de esferas truncadas y con un radio menor a los 7 nm.

Capítulo III

Las Microondas en la Nanotecnología

3.1 Funcionamiento de las microondas

La mayor parte de la tecnología que conocemos en lo referente a la irradiación de microondas se desarrollo en las investigaciones para diseño de radares antes y después de la segunda guerra mundial, pero no fue hasta los años 70 que se usó esta tecnología en la investigación química y debido a sus especiales características se ha convertido en una alternativa a los procesos convencionales de calentamiento en todo tipo de procesos en lo que se ha llegado a conocer como química de microondas. Las principales aplicaciones que tiene la química de microondas es la de reducir el tiempo empleado en los procesos de calentamiento y para estudios espectroscópicos.

Las microondas son ondas electromagnéticas con una frecuencia entre los 300 MHz y los 300 GHz. La frecuencia más comúnmente utilizada para el generar calentamiento por microondas es la de 2.45 Ghz, esta es la frecuencia usada en los hornos de microondas domésticos. El campo eléctrico de la microonda es capaz de aplicar una fuerza sobre una partícula cargada y desplazarla o bien hacer rotar a una partícula polarizada hasta que se orienten ambas líneas de campo. Las fuerzas aplicadas por los componentes magnético y eléctrico de la microonda cambian de direcciones tan rápidamente que generan calor debido a que las uniones entre las moléculas no son capaces de responder instantáneamente a este cambio de direcciones de los campos provocando fricción, la cual se manifiesta en forma de un incremento en la temperatura.

El calor generado por una onda electromagnética se relaciona de alguna manera con la permitividad dieléctrica, o bien con la permisividad relativa (ϵ') y la pérdida dieléctrica (ϵ''). La permitividad dieléctrica es una medida de la habilidad que tiene una molécula o estructura a ser polarizada por un campo eléctrico.

La relación entre calentamiento y la presencia de un campo dieléctrico está dada por la siguiente ecuación.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad [6]$$

Donde $\tan \delta$ es la tangente de la pérdida dieléctrica o factor de disipación y define la habilidad de un material de convertir energía electromagnética en energía de calor para una frecuencia y una temperatura determinada. El tamaño o la cantidad de la muestra a calentar también influyen en el calentamiento dieléctrico, pues al aumentar el volumen de la muestra cambia el factor de pérdida por absorbanza y la profundidad de la penetración de la microonda incidente. La profundidad de la penetración está dada por la siguiente ecuación.

$$D_p = \frac{\lambda_0 \epsilon''}{2\pi \epsilon'} \quad [7]$$

En la que D_p es la profundidad de penetración y λ_0 es la longitud de onda de la irradiación.

Cuando se utiliza una frecuencia para la cual D_p presenta valores grandes (ej. 2.45 GHz para el agua) se producirá un calentamiento más homogéneo del material. En ese caso, la temperatura que puede alcanzar el material sometido a radiación viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(2\pi \epsilon_0) \epsilon'' f E^2}{\rho C_p} \quad [8]$$

Donde ε_0 es la permitividad del vacío (8.85 pF/m), f es la frecuencia del campo eléctrico, E la intensidad del campo eléctrico, ρ es la densidad del material y C_p es su capacidad calorífica.

3.2 Aplicaciones de las microondas en la nanotecnología.

Se ha reportado el uso de microondas de 2.45 GHz y 1600 W para la síntesis de nanopartículas de ZnS [66], las cuales tienen un tamaño de 15 nanómetros y morfología hexagonal.

Otras nanopartículas semiconductoras que también se han sintetizado mediante la irradiación de microondas son las de CdS [67], en las que se observa una relación del pH de la reacción con el tamaño de partícula. Los cuales variaron de 50 a 100 nm y los menores tamaños se lograron a un pH de 8.

Las rutas más reportadas para la síntesis de nanopartículas semiconductoras son la evaporación térmica [68-69] y la solvotermal [70-71]. La evaporación térmica consiste en calentar la muestra hasta evaporarla. Esto se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría y se requiere un control preciso de las condiciones de trabajo para modificar la morfología de la capa depositada. La síntesis solvotermal es una técnica en la que la reacción ocurre en un recipiente a presión y los solventes se calientan a alta temperatura, sin embargo los tiempos de reacción son largos. La síntesis por microondas es similar al método solvotermal pero en los métodos reportados no se utilizan recipientes cerrados por lo que la reacción sucede a presión atmosférica.

También se han sintetizado nanotubos multicapa alineados de carbono con longitudes desde 1 μm hasta 10 μm [72] utilizando ampollas al vacío.

En estos ejemplos de la síntesis de nanopartículas por microondas, la ventaja que más se enfatiza es que los tiempos de reacción pueden ser muy cortos.

Capítulo IV

Hipótesis y objetivos

4.1 Hipótesis

Después de análisis de los antecedentes citados hasta ahora en este trabajo, se tiene que:

- El bismuto tiene interesantes propiedades que podrían escalarse si es sintetizado en tamaños y en estructuras nanométricas. Sin embargo, su bajo punto de fusión descarta las técnicas más convencionales en la síntesis de nanopartículas.
- Se encuentran en la literatura pocos reportes del uso de la irradiación de microondas para la síntesis de nanopartículas con ciertas ventajas como menores costos y menor tiempo de reacción. No existen reportes del uso de microondas para la síntesis de nanopartículas de bismuto.

Con base en lo anterior se plantea la siguiente hipótesis: Debido al bajo punto de fusión del bismuto el uso de microondas como fuente de calor aporta la suficiente energía para sintetizar distintas nanopartículas de bismuto y en tiempos cortos. Por lo que se proponen dos distintos para la síntesis de nanopartículas:

- Métodos top-down basados en la evaporación de bismuto.
- Un método Bottom-up de reducción solvotermal del trióxido de bismuto (Bi_2O_3).

4.2 Objetivos

4.2.1 Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de bismuto en diversas formas nanoestructuradas mediante la aplicación de irradiación de microondas, caracterizarlas y estudiar sus propiedades.

4.2.2 Objetivos secundarios

- Realizar cálculos teóricos de que demuestren la estabilidad, propiedades electrónicas y características de las nanoestructuras de bismuto, en particular para:
 - Fulerenos de bismuto.
 - Nanotubos de bismuto.
- Sintetizar y caracterizar las nanopartículas de bismuto obtenidas mediante irradiación de microondas en presencia de aire.
- Sintetizar y caracterizar las nanopartículas de bismuto obtenidas mediante irradiación de microondas en vacío.
- Sintetizar y caracterizar las nanopartículas de bismuto obtenidas mediante irradiación de microondas en una reacción solvotermal.

Capítulo V

Metodología

La metodología de esta investigación puede ser dividida en 3 diferentes partes:

- Metodología de síntesis
- Metodología de simulación
- Metodología de caracterización

5.1 Metodología de síntesis

La síntesis de nanopartículas y construcción de nanoestructuras puede clasificarse de dos formas: de arriba hacia abajo o “top-down” y de abajo hacia arriba o “bottom-up” [73]. Las técnicas “top-down” se refieren a la obtención de nanopartículas a partir de materiales en bulto, vía la generación de átomos aislados usando varias técnicas de distribución. La mayoría de las estrategias dentro de ésta técnica involucra métodos físicos como la litografía, molienda o trituración, fotolitografía y la ablación láser. Las estrategias “bottom-up”, también conocidas como de auto ensamble, involucran componentes moleculares como materiales de inicio enlazados a través de reacciones químicas, nucleación y procesos de crecimiento para promover la formación de aglomerados más complejos [74].

En la presente investigación se proponen dos distintos métodos utilizando como fuente de calentamiento la irradiación de microondas para la síntesis de nanopartículas:

- Métodos top-down basados en la evaporación de bismuto.
- Un método Bottom-up de reducción solvotermal del trióxido de bismuto (Bi_2O_3).

Para realizar la síntesis por evaporación de bismuto, las muestras se prepararon a partir de polvo de bismuto al 99% de pureza (se le realizó una prueba de difracción de rayos X para comprobar su pureza, la cual se muestra en la Figura 5.1). La síntesis se llevó a cabo en un microondas convencional doméstico de 1300 Watts y 2.45 GHz.

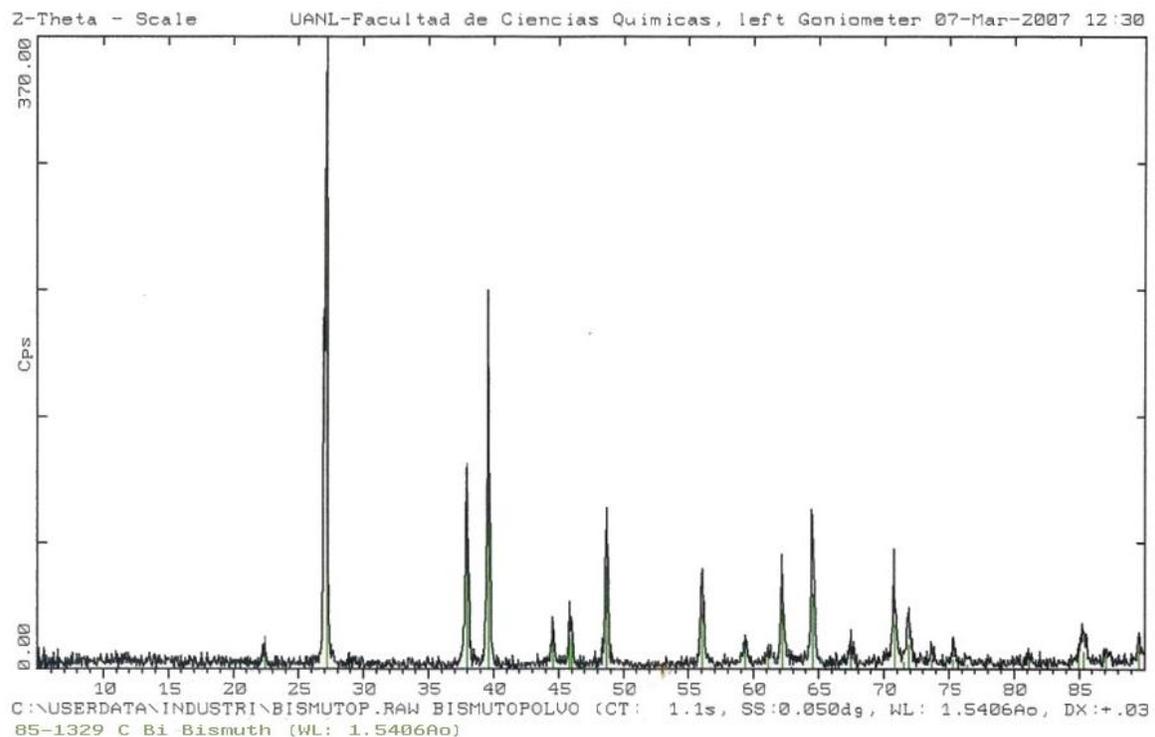


Figura 5.1 Difracción de rayos X para el bismuto.

En la primera serie de pruebas, el calentamiento por microondas se realizó en condiciones ambientales. Se colocó el bismuto en un crisol y sobre de este, un portaobjetos, de manera que al evaporar el bismuto este queda condensado en el

portaobjetos. El control del proceso se realiza variando el tiempo de calentamiento de 15, 30, 60 y 90 minutos (Tabla 5.1).

Para preparar la muestra en vacío se introducen 2 gramos de bismuto granular en un tubo de Pyrex cerrado en uno de sus extremos. El extremo abierto es conectado a través de una válvula a una bomba de alto vacío. Una vez que la bomba alcanza una presión de 10^{-5} Torr, la válvula de paso de bomba se cierra y se procede a estrangular y cortar el tubo con un equipo de corte oxiacetilénico evitando que entre aire al segmento con bismuto.

Una vez preparadas las ampolletas (Figura 5.2) estas se calientan en el equipo de microondas antes descrito. Los tiempos de calentamiento fueron de 5, 10 y 15 minutos (Tabla 5.1)

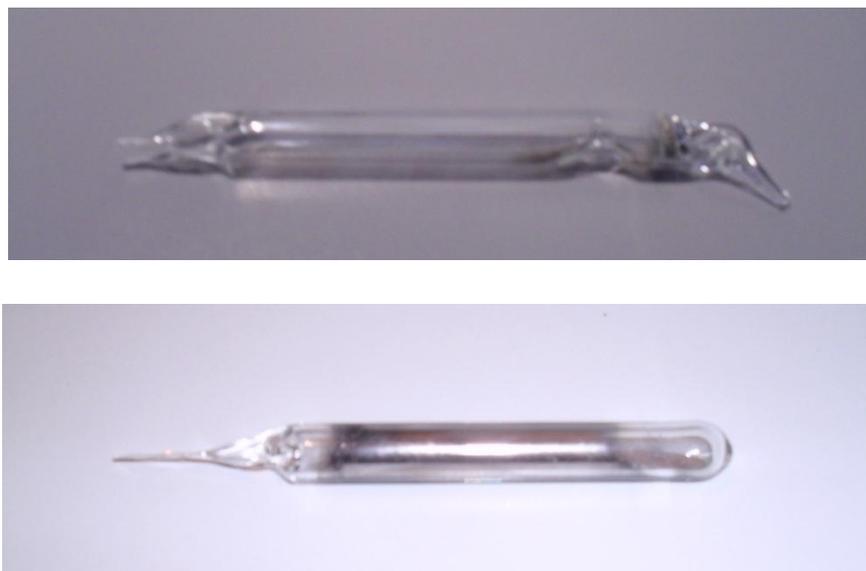


Figura 5.2. Ejemplos de probetas utilizadas antes (arriba) y después (abajo) del calentamiento.

La síntesis vía solvotermal se realizó en un equipo de reacción acelerada por microondas CEM-MARS 5 (Figura 5.3 a)). Este equipo permite en el control de los parámetros de tiempo y temperatura además de contar con un sensor de presión.



Figura 5.3 a) Equipo CEM-MARS 5 utilizado para la síntesis solvotermal
b) vaso de teflón.

Se utiliza Bi_2O_3 como precursor y etilenglicol como reductor. El proceso consiste en disolver 0.446g de trióxido de bismuto en 30 mililitros de etilenglicol agitando fuertemente por 30 minutos, después los reactivos se vierten en un vaso de teflón (diseñado para el equipo de microondas, Figura 5.2 b)) y este se sella.

Los tiempos de calentamiento fueron de 15, 30 y 45 minutos (Tabla 5.1). Después las muestras se lavan varias veces usando filtros de microporo de $0.2 \mu\text{m}$ y finalmente se secan en vacío durante 45 minutos a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

El comportamiento a una temperatura de 220°C de la presión dentro de la autoclave de teflón se puede apreciar en la Figura 5.4. Una vez alcanzada la temperatura, ésta es constante con una tolerancia de $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

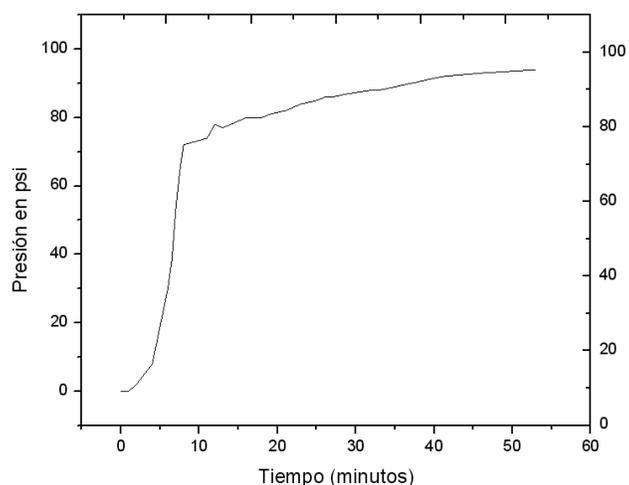


Figura 5.4 Curva de Presión contra Tiempo a una temperatura constante de $220^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Tabla 5.1 Tiempos de calentamiento

No. de muestra	Condiciones	Tiempo de calentamiento (min)
1	atmosféricas	15
2	atmosféricas	30
4	atmosféricas	60
5	atmosféricas	90
6	Vacío	5
7	Vacío	10
8	Vacío	15
12	Solvotermal (200°C)	10
13	Solvotermal (200°C)	15
14	Solvotermal (200°C)	30
15	Solvotermal (200°C)	45
16	Solvotermal (220°C)	10
17	Solvotermal (220°C)	15
18	Solvotermal (220°C)	30
19	Solvotermal (220°C)	45

5.2 Metodología computacional

La química computacional es una poderosa herramienta que nos permite predecir con precisión la existencia y características de una molécula o estructura, lo cual resulta de especial interés para esta investigación pues el conocer de antemano la estabilidad de algunas nanopartículas de bismuto como los nanotubos o los fulerenos fundamenta la expectativa de que estas partículas puedan ser sintetizadas además de conocer sus propiedades y entender su comportamiento electrónico.

Con esta finalidad se optimizaron 16 estructuras por medio de métodos computacionales como mecánica molecular (MM+), semiempíricos (PM6) y funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory) B3LYP, implementados en los programas Hyperchem 8.0.4 [75] y Gaussian 09 [76]. Todas las estructuras fueron caracterizadas calculando sus modos vibracionales y todas ellas pertenecen a un mínimo verdadero. Las estructuras y resultados fueron visualizadas en el programa Chemcraft v1.6 [77].

Los métodos computacionales básicamente se pueden clasificar en métodos de *mecánica molecular* y *métodos de estructura electrónica*.

Los métodos de mecánica molecular están basados en la física clásica y cada método es un sistema particular a resolver ya que consta básicamente de:

- Un conjunto de ecuaciones que definen la energía potencial total de la estructura o molécula. Ésta energía está dada por la suma de las energías que describen a los átomos fuera de los valores de equilibrio como se describe a continuación:

$$U = \sum U_s + \sum U_b + \sum U_t + \sum U_{vdw} \quad [5.1]$$

Donde:

U es la energía potencial molecular.

U_s es la energía que describe el cambio en la longitud de los enlaces.

U_b es la energía que describe el cambio en el ángulo de los enlaces.

U_t es la energía que describe la torsión de los enlaces.

U_{vdw} es la energía que describe las interacciones de van der Waals.

- Una serie de átomos tipo, con diferentes características en función de su contexto químico.
- Uno o más parámetros de inicio obtenidos de datos experimentales.

Los métodos de estructura electrónica. Estos son más precisos que los de mecánica molecular pero mucho más costosos en términos de procesamiento y se caracterizan por resolver de manera aproximada la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi(t, \vec{r}) + V(\vec{r}, t) \psi(t, \vec{r}) \quad [5.2]$$

Donde:

\hbar es la constante de Planck.

$\vec{\nabla}^2$ es el operador Laplaciano.

$\psi(t, \vec{r})$ es la función del onda dependiente del tiempo t , y de la posición \vec{r} .

$V(\vec{r}, t)$ es el potencial dependiente del tiempo t , y de la posición \vec{r} .

Los métodos de estructura electrónica se pueden clasificar en:

- Métodos *semiempíricos*. Se conocen así por que combinan la física teórica con los resultados experimentales. Para poder aproximar una solución a la

ecuación de Schrödinger desprecian algunas integrales y estiman otras con base en los resultados experimentales.

- Métodos *ab initio*, a diferencia de los métodos anteriores, estos no utilizan parámetros experimentales en los cálculos computacionales, y en su lugar utilizan las leyes de la mecánica cuántica constantes físicas como la carga y masa del electrón, la velocidad de la luz y la constante de Planck.
- Teoría de los funcionales de la densidad (*DFT*), estos métodos no se basan en la función de onda sino en la función de densidad electrónica y sus efectos de correlación, en los que cada electrón reacciona a una densidad electrónica promedio.

El proceso de optimización de la geometría se basa en que el modificar la estructura molecular generalmente ocasiona un cambio en su energía potencial. A la relación matemática de la energía en función de la estructura se conoce como superficie de energía potencial, en la que literalmente, los puntos más altos o crestas representan mayor energía potencial en la estructura, y los “valles” se relacionan con una estructura más estable. El proceso de optimización entonces consiste en localizar estos mínimos de energía, esto se logra derivando la superficie de la energía potencial para obtener la pendiente y cuando la pendiente es cero, las fuerzas también son cero. Este punto es conocido como un punto estacionario. Una vez que se ha localizado un mínimo en la energía (también se dice que se ha optimizado la estructura) es posible realizar cálculos para obtener una segunda derivada de la energía potencial (con respecto a la posición de todos los núcleos atómicos), y ésta se relaciona con los modos vibracionales de la molécula. Existen dos tipos de vibraciones en una molécula, el cambio en la longitud de enlace y el cambio en el ángulo de enlace, por lo que los valores negativos en sus frecuencias significan frecuencias imaginarias o irreales. Si se obtiene solo un valor negativo, puede significar que la estructura esta en un estado de transición, más de un valor negativo en las frecuencias descarta que la estructura sea realmente estable.

Con fines comparativos, en este trabajo se han optimizado las geometrías de nanotubos de bismuto con los extremos tanto abiertos como cerrados. En ambos casos con el índice de Hamada “m” que corresponde a los arreglos en sillón ($m = n$) y zigzag ($m = 0$), variando además el valor de “n” desde 3 hasta 6, cabe aclarar que éste límite es acotado por los costos computacionales.

Las estructuras tubulares con los extremos abiertos fueron construidas inicialmente con átomos de carbono mediante el programa VMD 1.8.7 (University of Illinois), se usó el programa Chemcraft para hacer el cambio a átomos de bismuto y la geometría se optimizó utilizando el método de mecánica molecular “MM+” con el programa HyperChem v8.0. Para generar los tubos cerrados, adicionalmente al procedimiento descrito y teniendo presente que los átomos de bismuto prefieren formar estructuras tri-coordinadas [49], se adhirieron manualmente átomos de bismuto de uno en uno, optimizando en cada ocasión con mecánica molecular (MM+), para formar así pentágonos en los extremos (la presencia de pentágonos genera defectos de curvatura en las nanoestructuras) hasta cerrar la estructura.

Una optimización de mayor precisión se realizó con el método semi-empírico PM6 implementado en el programa Gaussian 09, también se han realizado cálculos de dinámica molecular (DM) con 2000 pasos de 1ps cada uno a temperatura ambiente (298.15°K) en el mismo método de cálculo. Para las estructuras optimizadas en las que no se encontraron modos vibracionales imaginarios, los cálculos de las energías se refinaron a un nivel más alto de teoría tomando el mismo punto estacionario con funcionales de la densidad, tal como B3LYP en combinación con el conjunto de bases def2- SBKJC ECP.

Como se explicará a detalle en el siguiente capítulo algunos nanotubos de bismuto tienden a formar estructuras de bismuto análogas a los fullerenos de carbono cuando se optimiza su geometría. Por lo tanto es de interés en este trabajo el estudiar la estabilidad y características de los fullerenos de bismuto, en particular se han seleccionado las estructuras: Bi_{20} , Bi_{24} , Bi_{28} , Bi_{32} y Bi_{60} . Estas estructuras se optimizaron usando teoría funcional de la densidad (DFT) y fueron construidas de

forma similar a la descrita para cerrar los nanotubos de bismuto, partiendo de tubos demasiado cortos (un solo anillo de hexágonos). Después de formar las estructuras estas fueron optimizadas nuevamente utilizando el método electrónico B3LYP/SBKJC ECP.

Una posible aplicación de estas nanopartículas de bismuto (nanotubos y fulerenos) es el almacenamiento de hidrógeno. Para estudiar esta posibilidad se han analizado primero los fulerenos de bismuto realizando los cálculos computacionales en PM6, tanto de optimización como de dinámica molecular.

5.3 Metodología de caracterización

5.3.1 Microscopía electrónica de transmisión

Para la caracterización de las nanopartículas obtenidas fue usado el equipo de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) JEOL 2010-F.

La microscopía electrónica de transmisión en general se basa en el uso de electrones en lugar de luz pues para un voltaje de 100 kV, la longitud de onda asociada a los electrones es 0.037 Å (0.01 Å para 1 MV). Lo cual permite observar detalles de menos de 5nm en la muestra.

En un microscopio electrónico de transmisión, o TEM por sus siglas en inglés, los electrones se obtienen de una fuente conocida como cañón de electrones [78]. Estos electrones penetran en la muestra dispersándose a través de ella y después se vuelven a enfocar con un lente de objetivo y se amplifican mediante un proyector para finalmente producir la imagen deseada. Esta imagen se forma por que los átomos interactúan y absorben electrones en diferente extensión. Un

esquema del funcionamiento de un microscopio TEM se puede ver en la Figura 5.3.

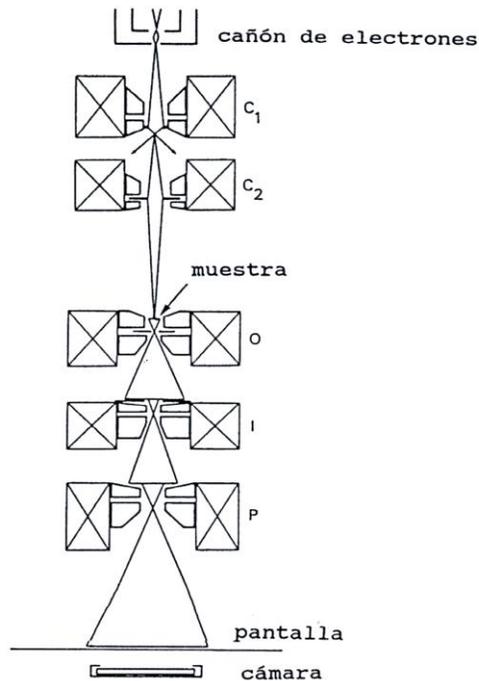


Figura 5.5. Diagrama del rayo en un microscopio TEM. Se indica el lente de objetivo (O), la apertura (I) y el proyector o condensador (P).

La distancia promedio atravesada por los electrones se conoce como paso libre promedio, y para una dispersión normal de electrones esta varía desde varias decenas de nanómetros para elementos ligeros a varias centenas para elementos pesados. Las mejores muestras tienen un grosor similar al paso libre promedio. Muestras demasiado delgadas exhiben una dispersión demasiado pequeña para poder ofrecer imágenes útiles, mientras que en las películas gruesas, se produce una imagen borrosa y difícil de interpretar.

La parte principal de un haz de electrones transmitidos por la muestra consta de electrones que no han sufrido dispersión, pero también contiene electrones que han perdido energía por dispersión y electrones que han sido reflejados por varios planos cristalográficos. Si la apertura se coloca de tal forma que solo permite el

paso de electrones que sin desviación, la imagen producida se conoce como imagen de campo brillante. Si la apertura se coloca para seleccionar uno solo de los haces reflejados por uno de planos cristalográficos, la imagen que se genera en la pantalla se conoce como imagen de campo oscuro.

5.3.2 Microscopía de barrido electrónico (SEM)

El microscopio de barrido electrónico para analizar las muestras fue el modelo Hitashi S 5500. En este tipo de microscopios los electrones se obtienen al calentar un filamento que funciona como cátodo y que es generalmente de wolframio o de tungsteno, esta nube de electrones generada se aceleran a través de un potencial en un sistema sometido a vacío [79]. El haz de electrones tiene una energía de 0.5 KeV a 40 KeV, y a diferencia de la microscopía TEM en la que se obtiene una proyección de los electrones que atraviesan la muestra, en la microscopía de barrido electrónico se puede obtener una imagen de la superficie de la muestra. Esta imagen es el resultado de escanear la superficie con un haz de electrones en un patrón de rastreo de forma similar a la que un cañón de electrones barre la pantalla de un televisor. La deflexión del haz de electrones necesaria para el barrido se realiza magnéticamente mediante los campos magnéticos generados por la corriente eléctrica que pasa por las bobinas, cabe señalar que ésta corriente es proporcional al potencial de aceleración.

Si la muestra no es metálica quedará cargada al interactuar con el haz de electrones. Para evitar este inconveniente, la muestra se cubre con una película delgada metálica.

Debido a la interacción del haz de electrones y los átomos más cercanos a la superficie de la muestra, estos últimos emiten los llamados electrones secundarios los cuales tienen una energía de apenas unas decenas de eV. Además algunos electrones del haz que colisionan con los átomos de la muestra son reflejados y estos se les conocen como electrones retrodispersados. Tanto los electrones

secundarios como los retrodispersados varían su intensidad de emisión en función del ángulo entre el haz de electrones y la superficie de la muestra, lo cual permite a los respectivos sensores leer la topografía de la muestra. En el caso de los electrones secundarios permiten ver una imagen tridimensional de la muestra. En el caso de los electrones retrodispersados, ya que estos dependen de número atómico de los átomos de la muestra, revelan una imagen por contraste de la composición química de la muestra. Un esquema del funcionamiento de un microscopio SEM se muestra en la Figura 5.6.

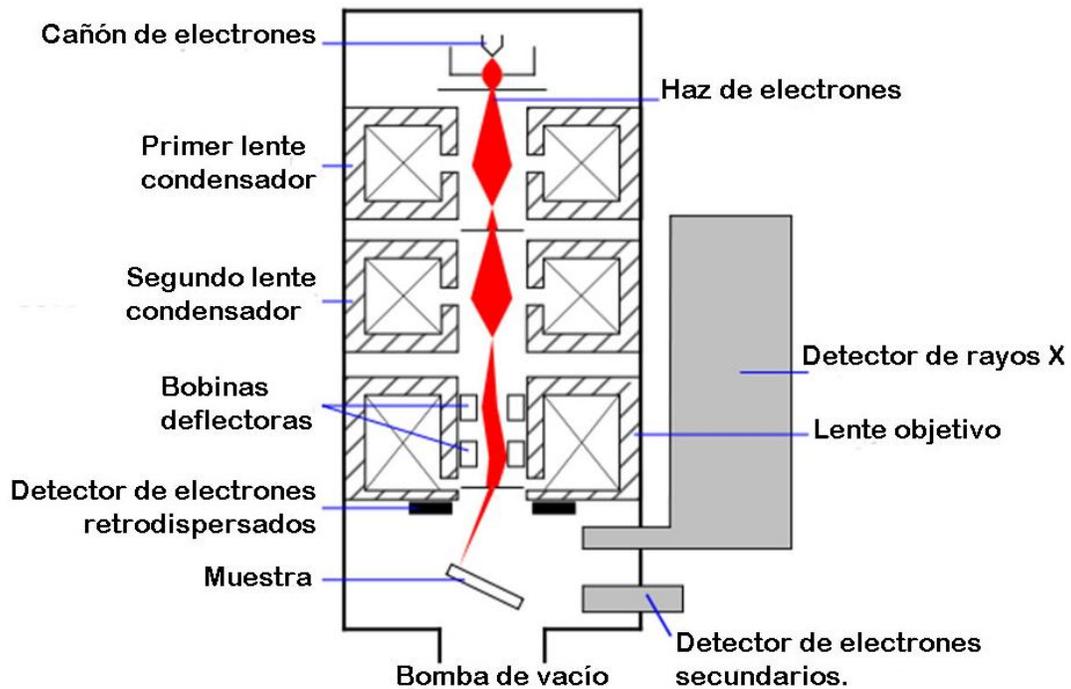


Figura 5.6. Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

5.3.3 Microscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de fotónica que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico permitiendo así su identificación.

El análisis de la espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material a incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $E=h \cdot f$ (donde h es la constante de Planck), chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados. Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula. Pueden distinguirse los siguientes casos:

- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que

ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh;

➤ Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:

- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $f_0 - f_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes;

- si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $f_0 + f_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores f_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado U al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} :

$$U = \frac{f}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

5.3.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Los dos modos de operación más comunes para el microscopio de fuerza atómica son el de modo de distancia de contacto cercana y la otra es en modo de no contacto, en el primero dominan las fuerzas de repulsivas de núcleo a núcleo con la superficie, y en el segundo la fuerza relevante es un gradiente de potencial de van der Waals, estas distancias son mayores que en el modo de distancia de contacto cercana. Para describir la topografía de la muestra se utiliza un escáner piezoeléctrico. Los movimientos verticales de la punta durante el barrido se monitorizan con el patrón de interferencia de un haz de luz desde una fibra óptica o bien con la reflexión de un rayo laser (Figura 5.7).

Los análisis de las muestras que se analizaron por microscopía de fuerza atómica se realizaron a temperatura ambiente, condiciones atmosféricas y en modo de no contacto.

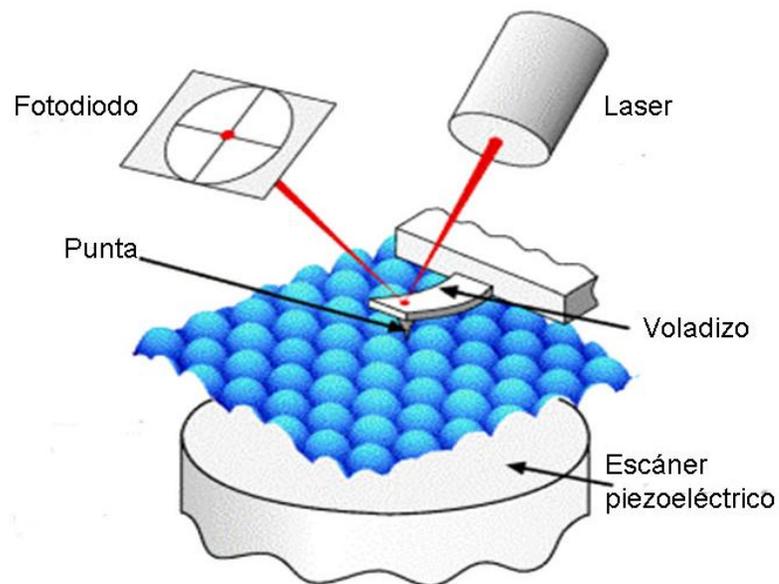


Figura 5.7 Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.

5.3.5 Difracción de rayos X

El fenómeno de la difracción de Rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio. Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda. En el difractómetro de polvo, se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación. Normalmente posee una geometría de tipo Bragg-Brentano en el que, el contador electrónico puede formar un ángulo variable ($2\theta = 3^\circ-110^\circ$) con el haz incidente de rayos X. Cuando la muestra gira un ángulo θ el contador gira 2θ , este movimiento es el que hace que el difractómetro se denomine “Difractómetro de dos círculos” (Figura 5.8).

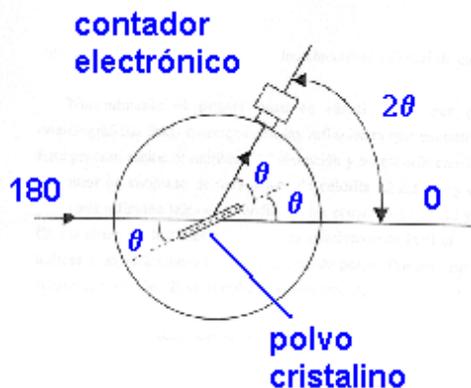


Figura 5.8 Descripción de un difractómetro de polvo.

El registro gráfico o difractograma consiste de picos distribuidos en función de los valores angulares, 2θ , y que corresponden a las de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos y más concretamente sus áreas constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad.

La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Por lo tanto, la identificación de una fase cristalina consiste en comparar e identificar el diagrama con uno de los anteriormente reportados en la literatura.

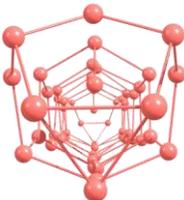
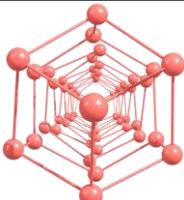
Capítulo VI

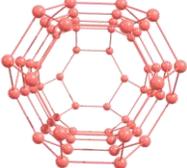
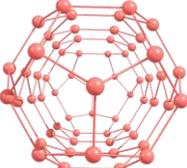
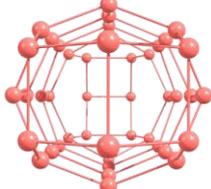
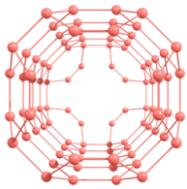
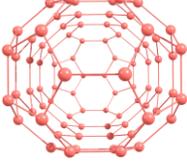
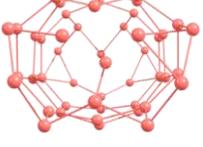
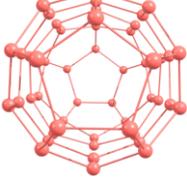
Resultados y discusión.

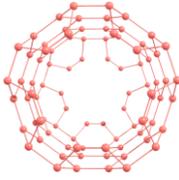
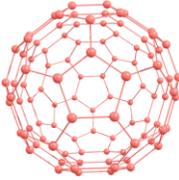
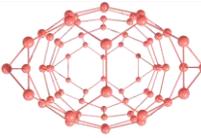
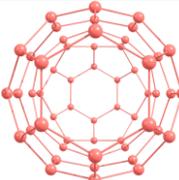
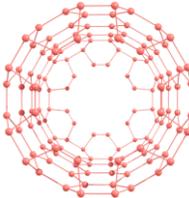
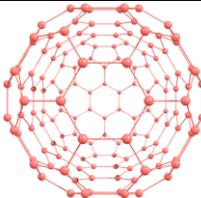
6.1 Cálculos computacionales de los nanotubos de bismuto.

En función del límite de los recursos computacionales disponibles para este trabajo, el tamaño de los nanotubos de bismuto se ha acotado a estructuras no mayores a los 144 átomos y se ha seleccionado para su estudio a una gama de estructuras que comprenden nanotubos en arreglo sillón o zigzag y en cada caso con los extremos del tubo tanto abiertos como cerrados. Un resumen de estas estructuras con sus simetrías y número de átomos que las compone se muestra en la Tabla 6.1. En todos los casos se ha intentado construir la estructura con la mayor simetría.

Tabla 6.1 Nanotubos de bismuto optimizados con el método PM6

n	m	Terminación	Simetría	No. de átomos	Imagen	Diámetro (Å)
3	0	abierto	C_2	60		5.34
3	0	cerrado	C_2	62		6.70

3	3	abierto	C_{3v}	60		9.92
3	3	cerrado	C_{3v}	62		9.93
4	0	abierto	D_{4h}	48		8.50
4	0	cerrado	C_{2v}	42		8.39
4	4	abierto	C_{4v}	96		13.32
4	4	cerrado	C_{2v}	92		12.98
5	0	abierto	C_{5v}	60		9.15
5	0	cerrado	C_{5v}	50		10.35

5	5	abierto	C_{5v}	90		16.72
5	5	cerrado	C_i	100		16.61
6	0	abierto	C_{2v}	72		12.42
6	0	cerrado	C_{6v}	60		12.16
6	6	abierto	C_{6v}	144		20.14
6	6	cerrado	C_{6v}	144		19.92

Como se comentó en el capítulo 2, el diámetro de un nanotubo de carbono en función de los índices de Hamada está dado por la ecuación 2.5 y se propone que la misma ecuación se puede utilizar para determina el diámetro de un nanotubo de bismuto cambiando el valor del vector unitario, que para la hoja de hexágonos de bismuto es $a = 5.23 \text{ \AA}$. Sin embargo, esta ecuación considera que los nanotubos están formados por hexágonos regulares, pero después de relajar la estructura, el cambio en los ángulos de enlace y en las longitudes de enlace genera diámetros

ligeramente mayores. Una comparación entre los diámetros esperados con la ecuación 2.5 y los obtenidos con la optimización de las estructuras tubulares se puede ver en la Figura 6.1, en la que se aprecia que para los nanotubos sillón esta diferencia se incrementa conforme aumenta el índice de Hamada, y en los nanotubos en zigzag la diferencia es más marcada en los diámetros de los nanotubos abiertos.

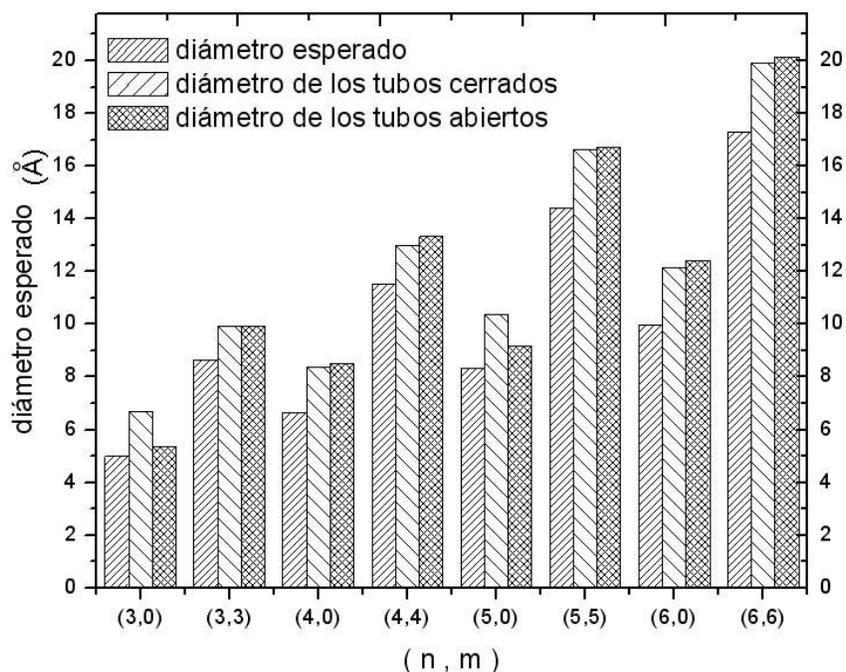
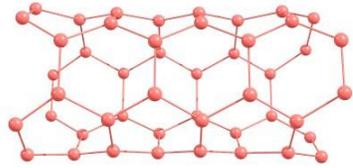
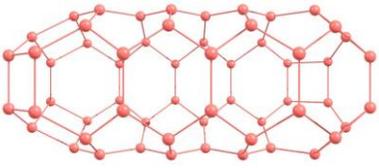
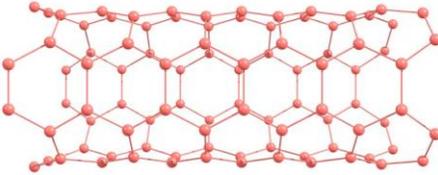
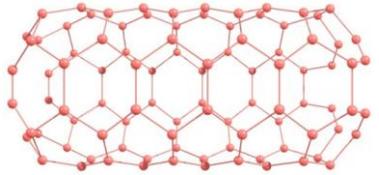
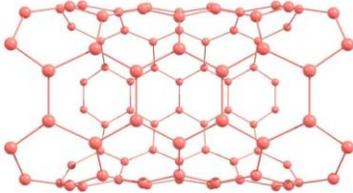
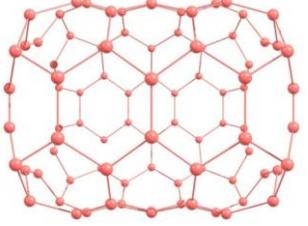
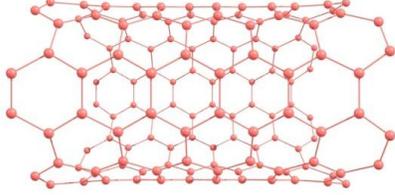
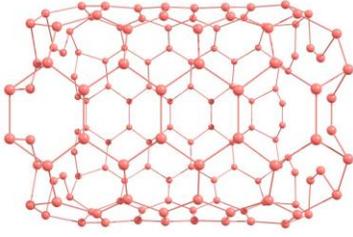


Figura 6.1 Comparación entre los diámetros esperados con la ecuación 2.5 y los obtenidos con el método PM6

Como se comentó en el capítulo anterior, se han agregado átomos para formar pentágonos en los extremos y se ha utilizado mecánica molecular para poder cerrar los nanotubos manualmente. Sin embargo, al optimizar la geometría con PM6 de los nanotubos abiertos, se observa una tendencia en todos los casos, a cerrar los extremos de estas estructuras. En las nanotubos con diámetros menores a los 10 Å esto se logra formando cuadrados en los extremos de la

estructura (ver Tabla 6.2), pero en las estructuras con diámetros mayores, el relajar la estructura no es suficiente para que esta cierre sus extremos, por lo que se espera que éstas sean menos estables que las estructuras que se han cerrado manualmente. Incluso, al relajar las estructuras (5,0) abierto y (4,0) abierto, se desplazan átomos de la pared del tubo al interior y hacia los extremos, perdiendo la forma tubular (Tabla 6.1).

Tabla 6.2 Comparación entre los extremos de los nanotubos antes y después de optimizar las estructuras.

(n, m)	Antes de optimizar	Después de optimizar con PM6
(3,3)		
(4,4)		
(5,5)		
(6,6)		

Sin embargo, en química computacional la estabilidad de una molécula solo es relativa a la de otra molécula, con igual tipo y número de átomos, con la que se pueda comparar y se asocia a las superficies de energía potencial de las estructuras. Es por esto que con el fin de comparar energías se han construido nanotubos con un número igual de átomos, tal es el caso de los tubos (6,6) abierto y el tubo (6,6) cerrado, ambos formados 144 átomos, de los que se obtuvo después de la optimización una diferencia de energías de 132.924 kcal/mol, tomando como referencia la estructura (6,6) cerrada (0 kcal/mol). Estas energías se calcularon tomando el mismo punto estacionario (sobre la superficie de energía potencial) y utilizando un método B3LYP/SBKJC VDZ ECP, que como se comentó en el capítulo anterior obtiene resultados más precisos. Un análisis similar se realizó con los tubos abiertos formados por 60 átomos (3,0) y (3,3) (zigzag y sillón respectivamente), y los tubos cerrados formados por 62 átomos (3,0) y (3,3). En esta comparación las estructuras de menor energía son las de arreglo en zigzag, que se han tomado como referencia para obtener el ΔE (ver Tabla 6.3).

Tabla 6.3 Comparación entre las energías de nanotubos Sillón y Zigzag.

Terminación de las estructuras	Índice	Arreglo	Energía Relativa.
Nanotubos abiertos	(3,0)	zigzag	E=0 kcal/mol
	(3,3)	sillón	$\Delta E=22.88$ kcal/mol
Nanotubos cerrados	(3,0)	zigzag	E=0 kcal/mol
	(3,3)	sillón	$\Delta E=33.04$ kcal/mol

De éstos mismos cálculos se ha analizado el Gap que hay entre los orbitales moleculares ocupados más altos y los orbitales moleculares no ocupados más bajos (HOMO y LUMO, respectivamente), este Gap también es conocido como la banda de valencia o de conducción. En la Figura 6.2 se analizan las estructuras en

arreglo zigzag ($m=0$) y en la Figura 6.3 las estructuras en arreglo sillón. En ambas gráficas se aprecia una mejor conductividad para los nanotubos abiertos y en los nanotubos de arreglo Sillón se observa una tendencia a mejorar la conductividad conforme se incrementa el diámetro.

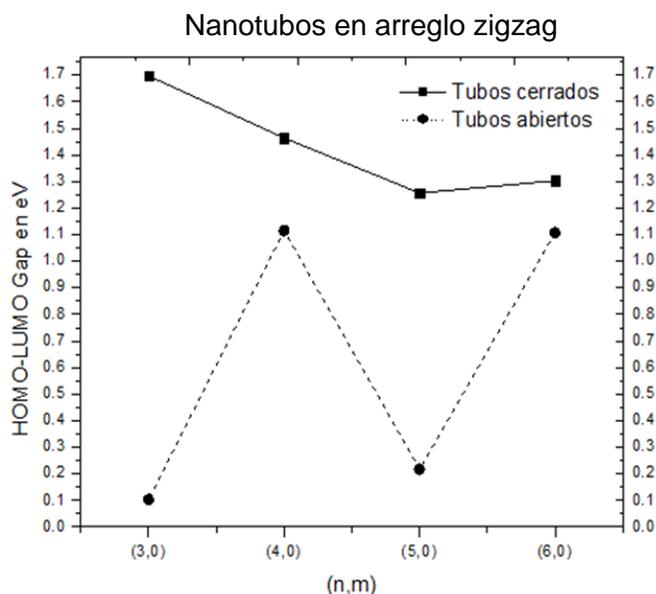


Figura 6.2 Gap entre los HOMO-LUMO en eV para los tubos con arreglo zigzag.

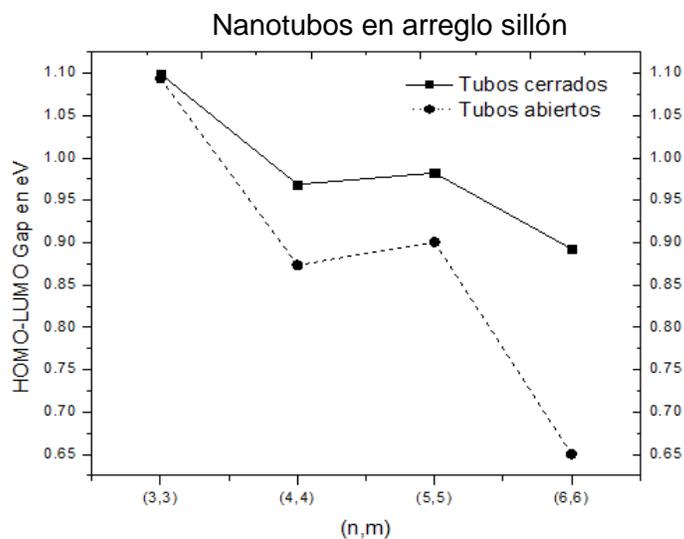


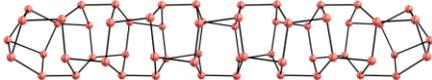
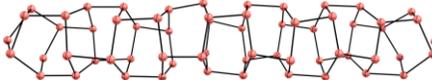
Figura 6.3 Gap entre los HOMO-LUMO en eV para los tubos con arreglo Sillón.

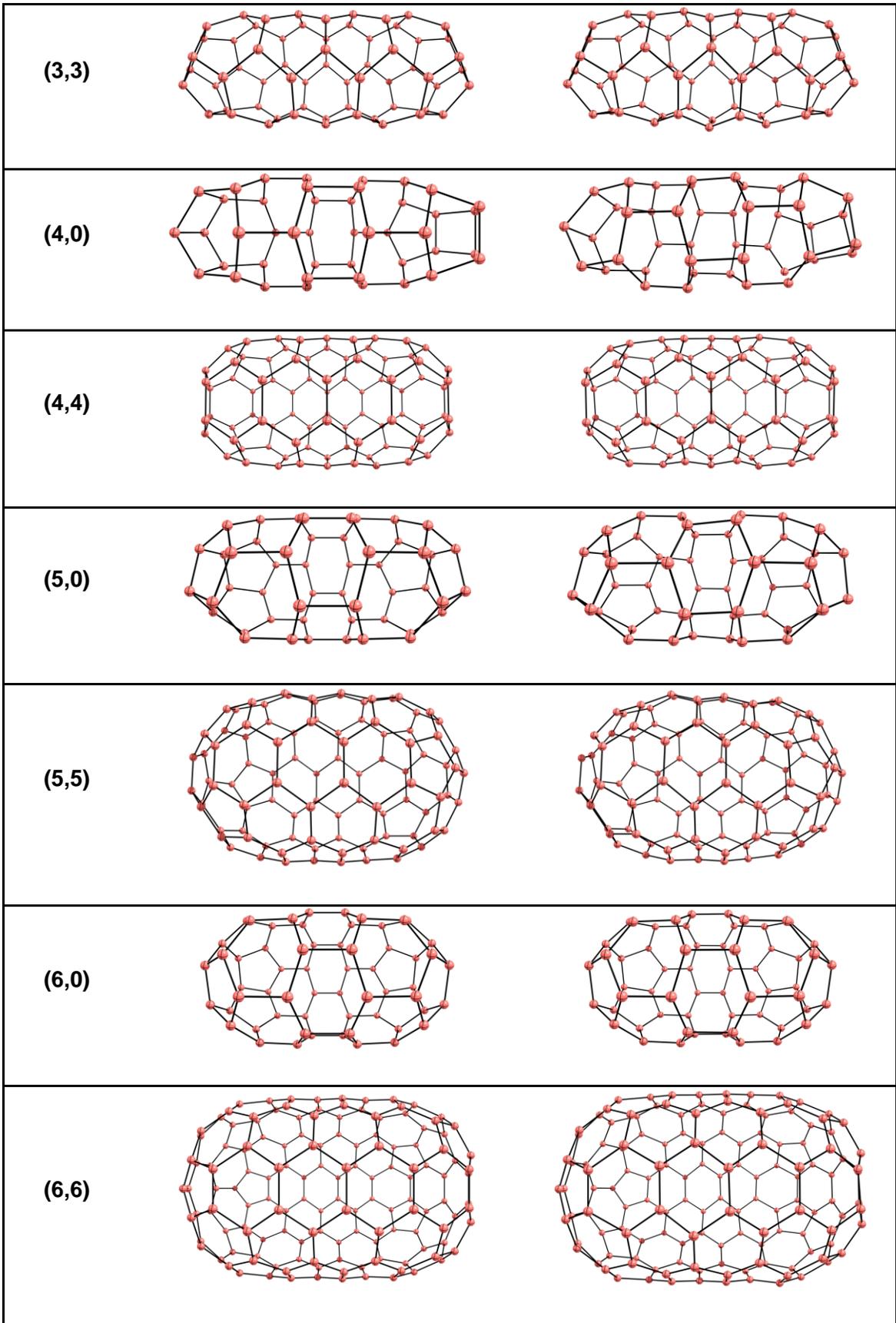
Los cálculos de los modos vibracionales sugieren la dificultad de ser estructuras estables a aquellas en las que se encuentra una o más frecuencias vibracionales imaginarias. De estos cálculos para los nanotubos de bismuto se han obtenido dos frecuencias negativas para el nanotubo (4,4) abierto, 4 frecuencias negativas para el (5,5) abierto y 4 para el (6,6) abierto.

Otro análisis que nos permite evaluar la estabilidad de una estructura son los cálculos de dinámica molecular (DM) y con base en los resultados obtenidos se ha considerado realizar es cálculos para los nanotubos cerrados, pues ninguna de estas estructuras ha colapsado en la optimización de su geometría y ninguna tiene frecuencias imaginarias.

En la simulación de DM se realizan cálculos de la interacción entre los átomos por un periodo determinado de tiempo, que para nuestros cálculos fue de 2000 ps a una temperatura de 298.15°K. Estos cálculos también se realizaron con el método PM6. En la tabla 6.4 se muestran las imágenes del antes y después de la simulación de DM para los nanotubos cerrados. Se puede observar que las estructuras no colapsan y que los cambios en las estructuras son mínimos. En las estructuras (3,0) y (5,5) parecería que se han abierto las estructuras por sus extremos, sin embargo, la distancia entre los átomos es mucho menor a la suma de sus radios de van der Waals de 4 Å, pero no se han dibujado los enlaces para enfatizar los cambios en las estructuras.

Tabla 6.4 *Cálculos de DM para los nanotubos cerrados.*

(n , m)	Estructura antes de la DM	Estructura despues de la DM
(3,0)		



La tendencia que se ha demostrado en la Tabla 6.4 de los nanotubos abiertos a cerrar sus extremos y la estabilidad que adquieren las estructuras cerradas sugiere la existencia de estructuras o cajas similares a los fulerenos. Por ejemplo, para cerrar el tubo (5,5) se han formado un arreglo de pentágonos rodeados de hexágonos y si este “tubo” tiene solo un anillo de hexágonos en su longitud, la estructura resulta ser esférica con 20 hexágonos, 12 pentágonos y 60 átomos, es decir, se forma un análogo al fullereno C_{60} pero con átomos de Bi.

6.2 Cálculos computacionales de fulerenos de bismuto.

Por otro lado se han estudiado 5 de estos fulerenos de bismuto: Bi_{20} , Bi_{24} , Bi_{28} , Bi_{32} , Bi_{60} . Las cuales se optimizaron con mecánica molecular (MM+) para formar las esferas de la misma forma en que se cerraron los extremos de los nanotubos pero a diferencia de estos, se realizó una optimización de la geometría con el método DFT/B3LYP/SBKJC ECP, que como se había comentado antes, es más preciso que el método semiempírico PM6. Como resultado de esta optimización las 5 estructuras han sido caracterizadas como mínimos locales calculando sus modos vibracionales. Los enlaces Bi-Bi varían de 2.91 a 3.45 Å. Estos valores son menores a la suma de sus radios de van der Waals, el cual es de 4.0 Å. Un resumen de las características de estas estructuras se puede ver en la Tabla 6.5. De estas estructuras las esféricas son el Bi_{20} y el Bi_{60} , las otras tres estructuras se describen con un diámetro mayor (D_1) y un diámetro menor (D_2); una buena referencia con el tamaño de estos tubos es el C_{60} que tiene un diámetro de 7.10 Å mientras que el del Bi_{60} es de 15.10 Å.

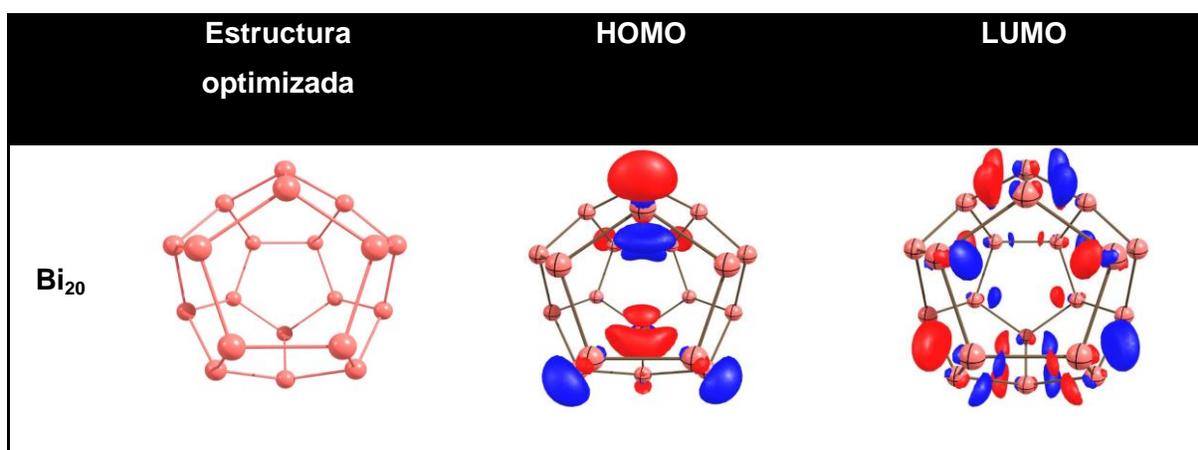
En cuanto a la conductividad de estos fulerenos podemos decir que no son conductores el Bi_{20} , Bi_{24} y Bi_{28} . Los fulerenos Bi_{32} y Bi_{60} son semiconductores y en los resultados mostrados en la Tabla 6.6 se observa una tendencia a disminuir el Gap entre el HOMO y LUMO conforme se incrementa el tamaño de la estructura.

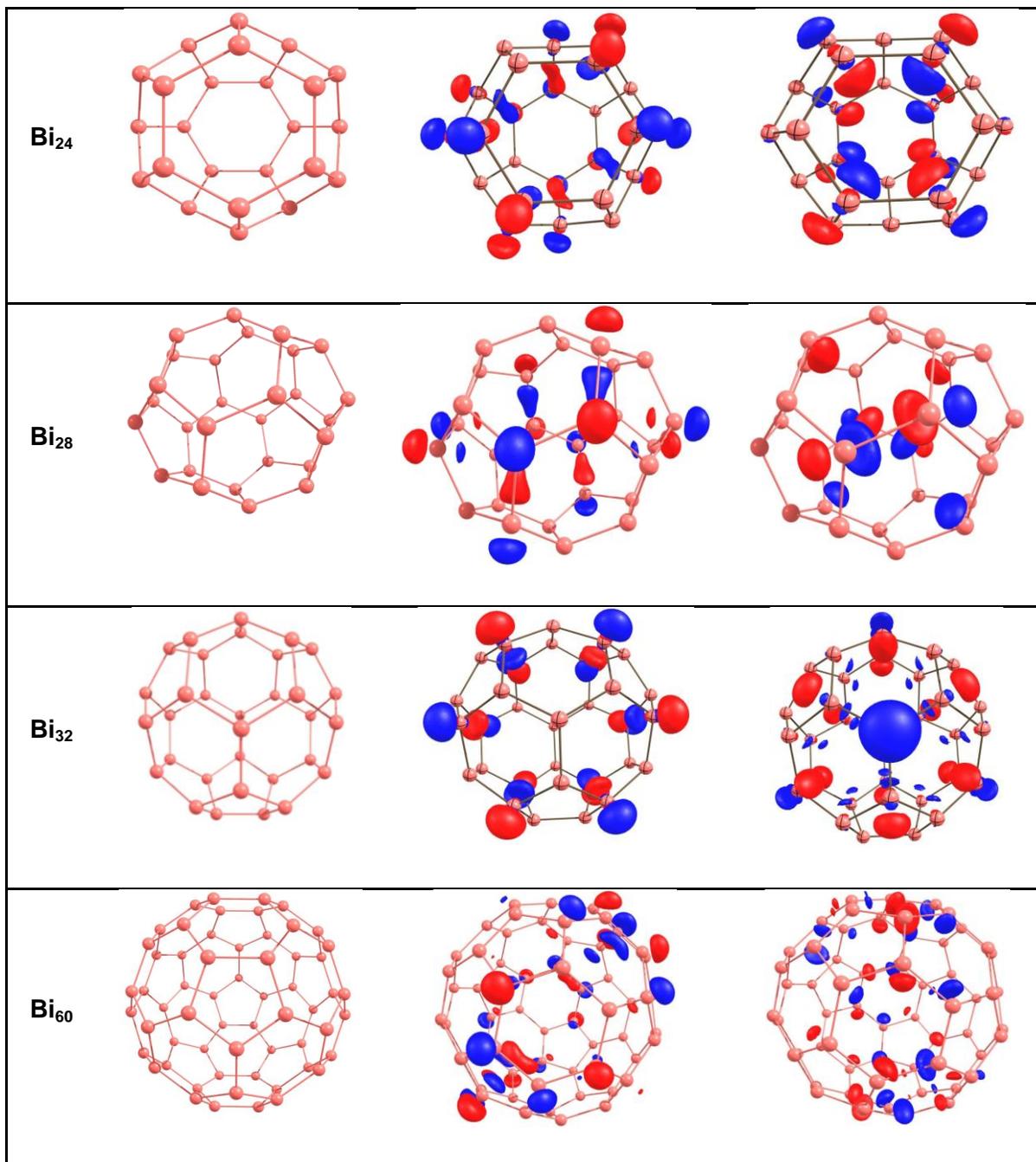
Tabla 6.5 *Fulerenos de bismuto.*

Estructura	Simetría	D ₁ (Å)	D ₂ (Å)	Gap (eV)
Bi ₂₀	C _{5v}	8.51		2.3
Bi ₂₄	C _{6v}	9.54	6.62	2.2
Bi ₂₈	C ₁	11.06	9.59	2
Bi ₃₂	D _{3h}	11.52	8.74	1.8
Bi ₆₀	C ₁	15.1		1.45

Por otro lado, los gráficos de densidad electrónica HOMO y LUMO identifican las zonas de mayor reactividad en la estructura. Las zonas indicadas como HOMO es densidad electrónica que tiende a ser donada hacia especies positivas o con dipolos positivos, mientras que el LUMO es zona de deficiencia electrónica, es decir, son zonas reactivas hacia moléculas neutras o cargadas con densidad electrónica. Estos gráficos y las imágenes de los fulerenos optimizados se muestran en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6 *Gráficos del HOMO y LUMO de los fulerenos de Bi.*





Una aplicación de los nanotubos y de los fullerenos podría ser la de utilizar su interior para almacenar moléculas más pequeñas, por ejemplo, moléculas de hidrógeno; de manera que utilizamos las cajas de bismuto que hemos construido y optimizado para estudiar esta posibilidad.

Usando primero mecánica molecular, se han agregado de una en una las moléculas de hidrógeno al interior de los fulerenos hasta determinar el número máximo de H_2 que la estructura puede contener. Las estructuras con hidrógeno se optimizaron utilizando PM6 y se usó el mismo método para obtener los modos vibracionales conservándose todos positivos para las 5 estructuras. Estas estructuras optimizadas con la máxima cantidad de moléculas de hidrógeno que pueden contener se observan en la Figura 6.4.

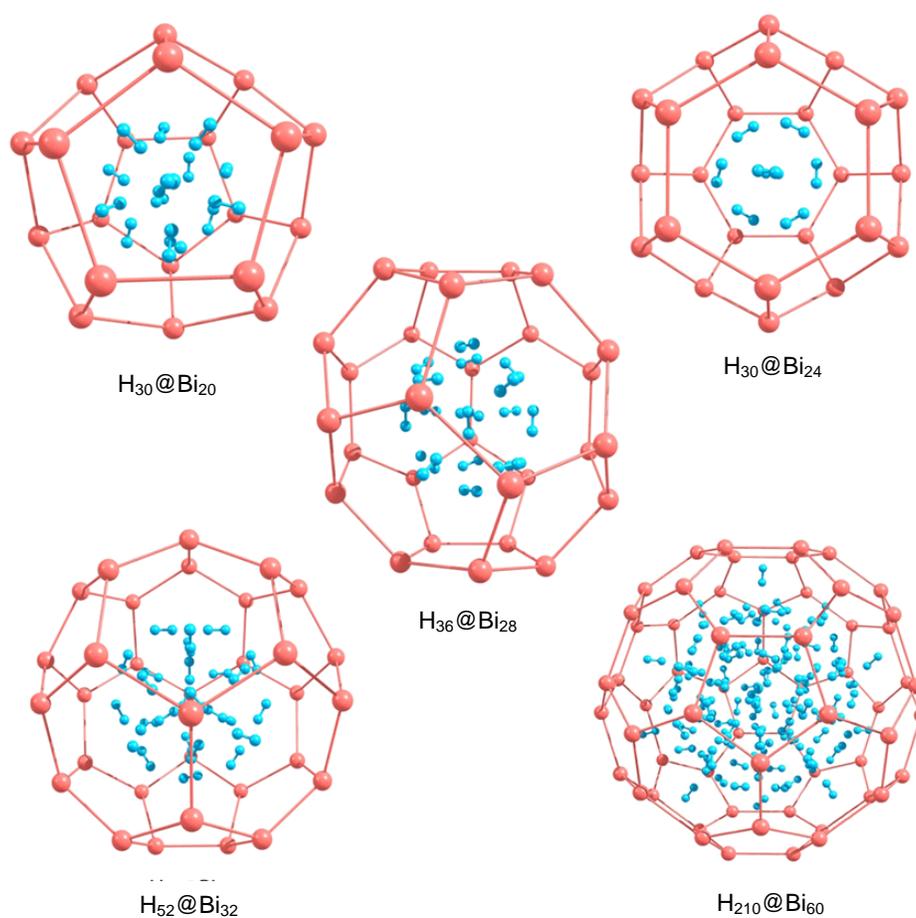


Figura 6.4 *Fulerenos de bismuto con hidrógenos.*

Los porcentajes de densidades gravimétricas del hidrógeno para estas estructuras son los siguientes: $H_{30}Bi_{20}$ (1.77%H), $H_{30}Bi_{24}$ (1.48%H), $H_{36}Bi_{28}$ (1.52%H), $H_{52}Bi_{32}$ (1.99%H), $H_{210}Bi_{60}$ (4.04%H). Se ha establecido en la literatura [80] una meta del 6% en la densidad gravimétrica del hidrógeno para considerar factible el uso de un material en el almacenamiento de hidrógeno.

Se puede observar en la Figura 6.4 que la optimización de las estructuras de bismuto que contiene hidrógeno no las destruye, sin embargo, la distancia de enlace entre Bi-Bi se incrementa ligeramente (existen enlaces de hasta 3.62 Å) ensanchando la estructura en todas las direcciones.

Otro cambio interesante que se manifiesta en los fulerenos que contienen hidrógenos es un aumento en su conductividad. Esto se puede observar en la Figura 6.5. Tanto los fulerenos con hidrógeno como los que no lo contienen describen una tendencia a aumentar su conductividad conforme aumenta el tamaño de la estructura, sin embargo, aún en la estructura más grande que hemos estudiado (Bi_{60} y $H_{210}@Bi_{60}$) el Gap electrónico no llega a ser menor a 1 eV, por lo tanto, ninguna de estas estructuras es conductiva.

Este contraste con los nanotubos de bismuto parece tener una relación con la presencia de pentágonos en las estructuras, por ejemplo, los nanotubos abiertos (en este tipo de nanotubos no se formaron pentágonos) en todos los casos son mejores conductores que los cerrados y estos a su vez mejores conductores que los fulerenos. Esta mejora en la conductividad se debe a que los ángulos de enlace en los hexágonos de las estructuras son mayores a los de los pentágonos, lo cual le proporciona un mejor traslape entre los orbitales moleculares de los átomos de bismuto. Algo similar sucede al incrementarse el diámetro de las estructuras, lo cual explica los resultados de la Figura 6.5.

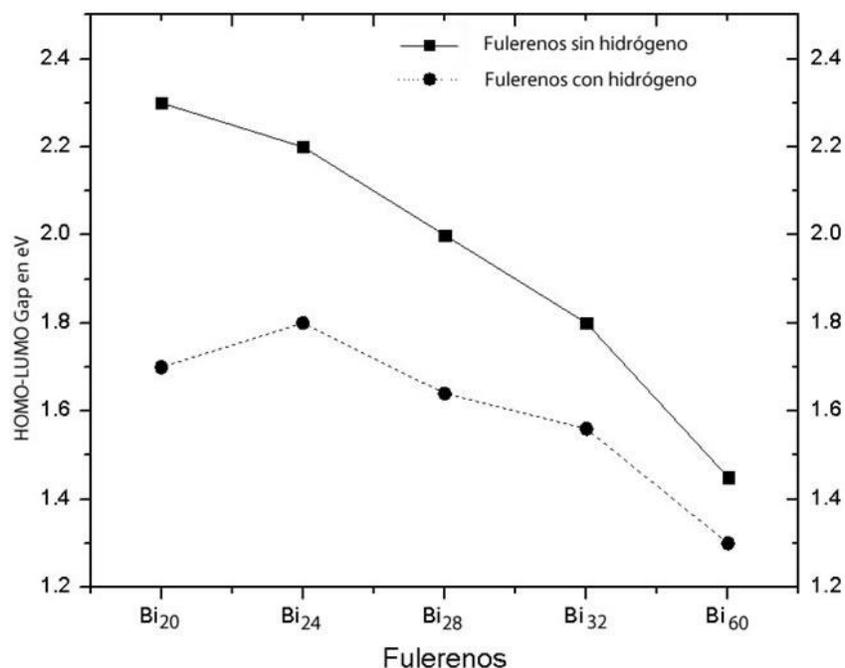
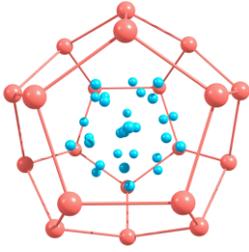
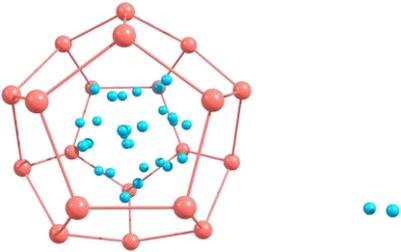
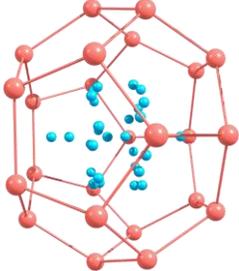
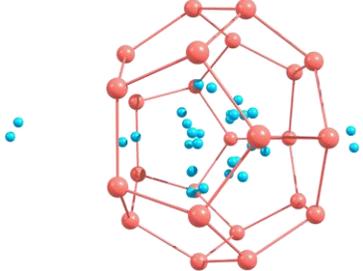
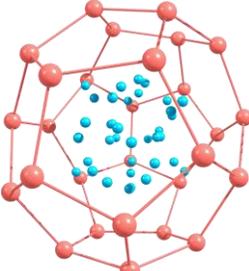
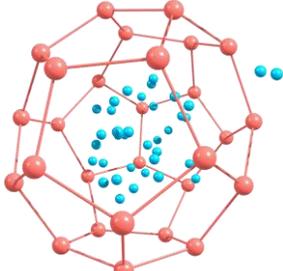
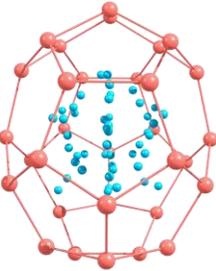
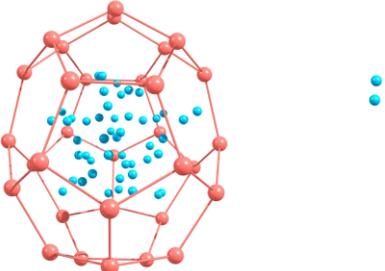
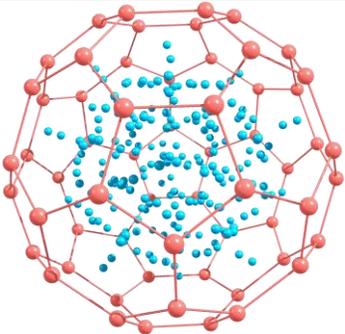
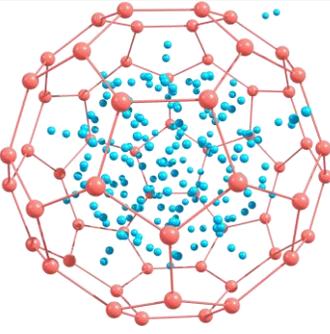


Figura 6.5 Conductividad de los fulerenos de bismuto solos y con hidrógeno.

También se realizaron cálculos de dinámica molecular a las estructuras con moléculas de hidrógeno con el método PM6. Se usaron 2000 pasos a una temperatura de 298.15°K. En los resultados de estas simulaciones que se muestran en la Tabla 6.7 es posible apreciar que las estructuras de bismuto no colapsan ni sufren deformaciones, sin embargo, se observa que en todos los casos la estructura no es capaz de confinar las moléculas de hidrógeno. Los cálculos se corrieron también a temperaturas más bajas (154°K y 0°K) obteniendo los mismos resultados. A excepción de la estructura Bi₂₀ que no está formada por ningún hexágono, se observa que las moléculas hidrógeno escapan por el centro de alguno de los hexágonos que conforman la estructura de bismuto, los cuales tienen un diámetro de 0.58 nm.

Tabla 6.7 Resultados de la dinámica molecular

Antes de la dinámica molecular	Después de la dinámica molecular
	
	
	
	
	

6.3 Calentamiento de bismuto por irradiación de microondas en condiciones atmosféricas.

Mediante la exposición a la irradiación de microondas de un horno convencional como el descrito en la sección 5.1, se ha calentado bismuto metálico pulverizado en condiciones de presencia de aire (condiciones atmosféricas). Como fue mencionado en el capítulo anterior, los tiempos para este tipo de calentamiento fueron de 15, 30, 60 y 90 minutos. Después del calentamiento, el material obtenido fue analizado mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Esta técnica nos permite obtener información de la topografía de las muestras en tres dimensiones y determinar el tamaño de las partículas.

En las imágenes de AFM para las muestras calentadas mediante irradiación de microondas a 15 minutos en presencia de aire se observa que la presencia de nanopartículas es casi nula (Figura 6.6).

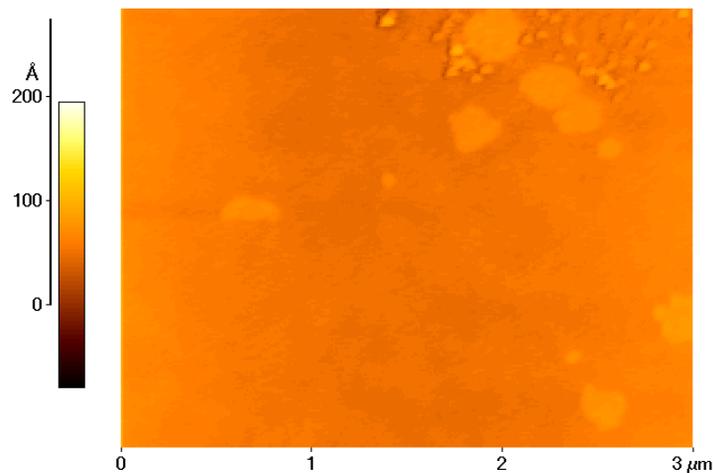


Figura 6.6 Imagen obtenida por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 15 minutos en presencia de aire.

Lo anterior nos permite determinar que en ese tiempo de exposición a las microondas, las condiciones de calentamiento no son suficientes para la obtención de nanopartículas (el tiempo es el único parámetro a variar, ya que la potencia del microondas y la masa de las muestras es constante).

En las muestras calentadas a 30 minutos se observa la aparición de nanopartículas y para estas condiciones de proceso los tamaños de las partículas que se obtienen tienen un diámetro de entre 60 y 70 nm, tal como se ve en la imagen de microscopía de fuerza atómica (Figura 6.7 y Figura 6.8).

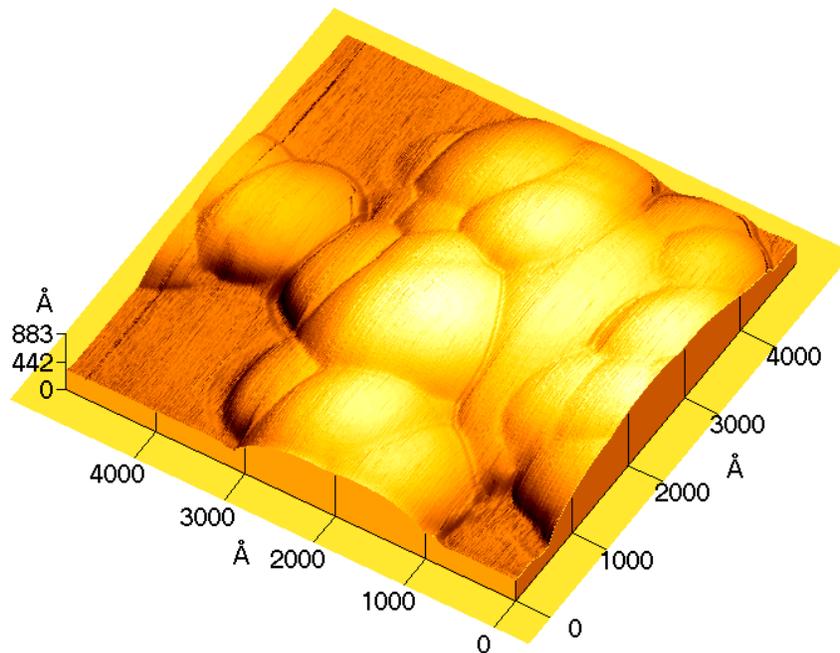


Figura 6.7 Imagen de 3-D obtenida por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 30 minutos en presencia de aire.

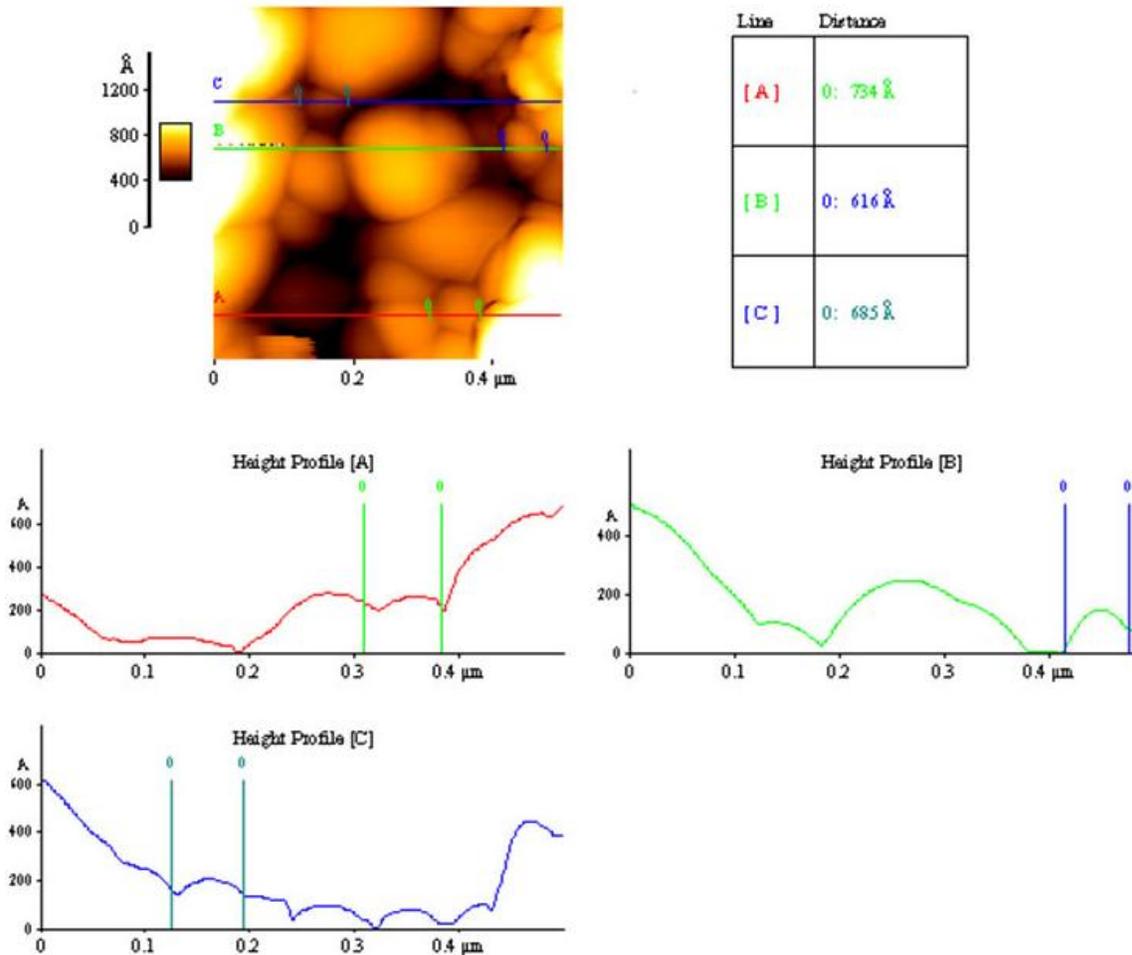


Figura 6.8 Análisis de tamaño de nanopartículas obtenido por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 30 minutos en presencia de aire.

Para las muestras calentadas a 60 minutos, las imágenes obtenidas mediante microscopía AFM revelan la presencia de nanopartículas de entre 100 nm y 200 nm, en las que comienza a difuminarse la frontera entre partículas (ver Figura 6.9), lo cual indica el inicio de una pequeña aglomeración.

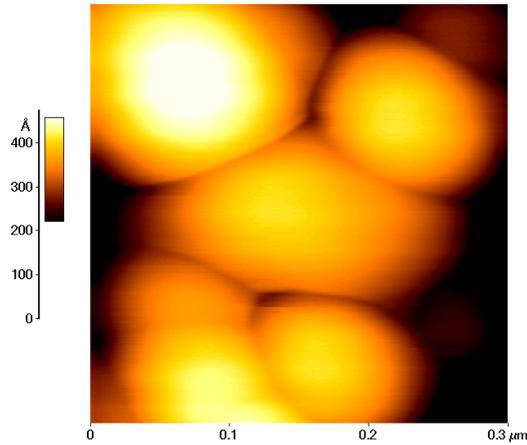


Figura 6.9 Imagen obtenida por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 60 minutos en presencia de aire.

El aumentar el tiempo de calentamiento hasta 90 minutos en las muestras, provoca la aglomeración de las nanopartículas (Figura 6.10), y el consecuente aumento en el tamaño de las mismas (200-300 nm) como se ve en la Figuras 6.11 y la Figura 6.12.

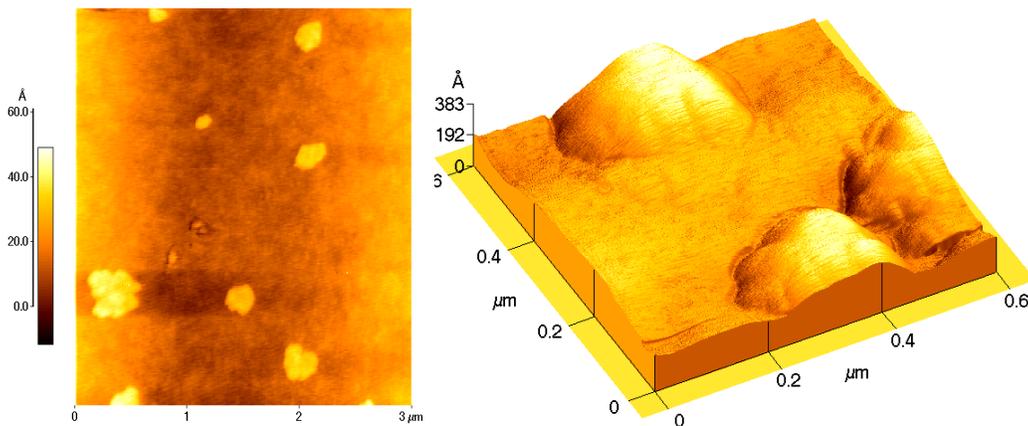


Figura 6.10 Topografía tridimensional obtenida por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 90 minutos.

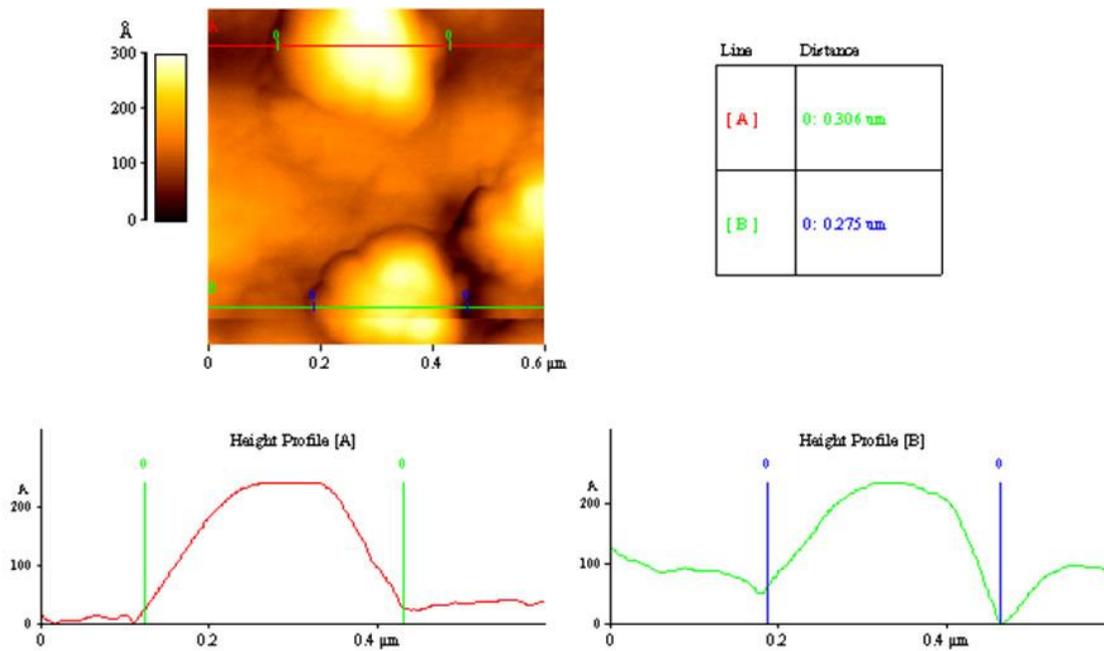


Figura 6.11 Análisis de las nanopartículas por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 90 minutos.

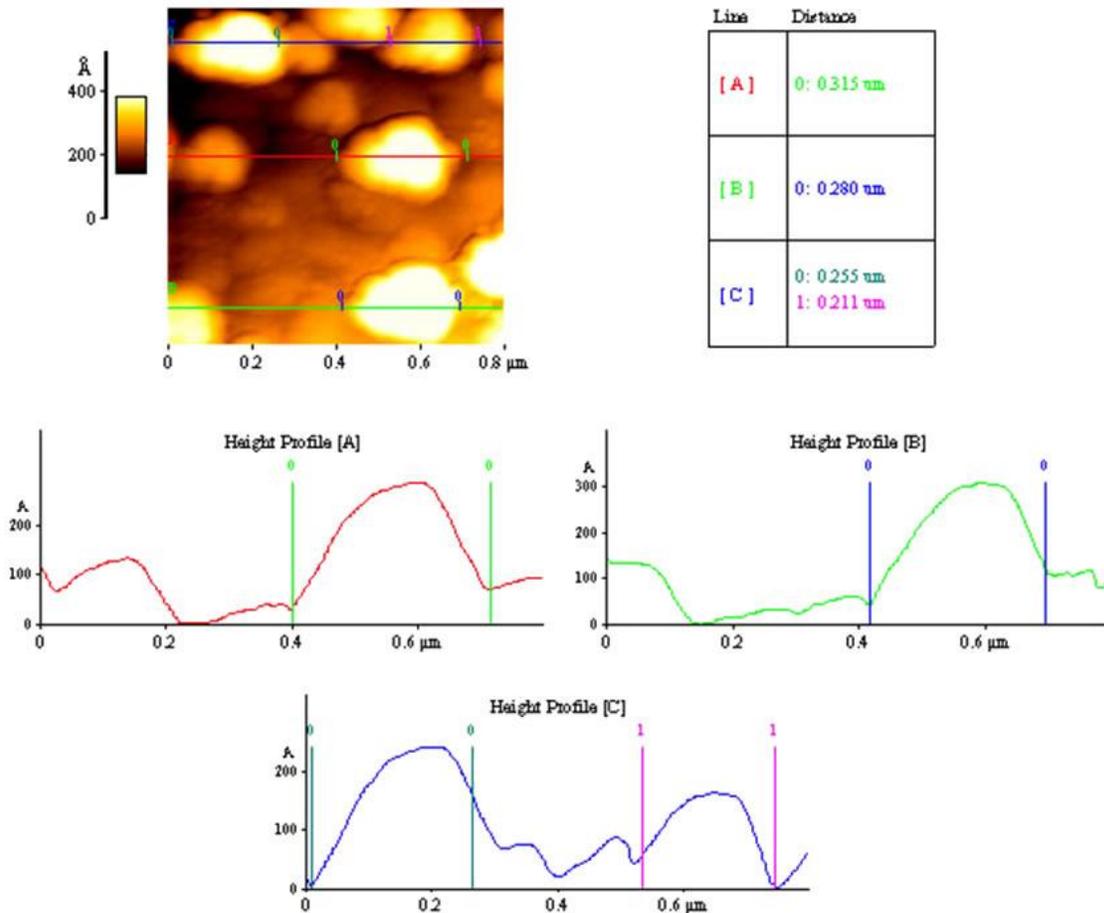


Figura 6.12 Análisis por microscopía de fuerza atómica de una muestra calentada mediante irradiación de microondas durante 90 minutos en presencia de aire.

También se realizó el análisis de las muestras mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las muestras calentadas a 30, 60 y 90 minutos. Durante este análisis fueron observadas nanopartículas de bismuto en las muestras calentadas a 30 minutos (Figura 6.13 a). También nos permite verificar que la aglomeración de las nanopartículas calentadas durante 60 minutos está en su etapa inicial (Figura 6.13 b) y demuestra que en las muestras calentadas durante 90 minutos existe una aglomeración (Figura 6.13 c)).

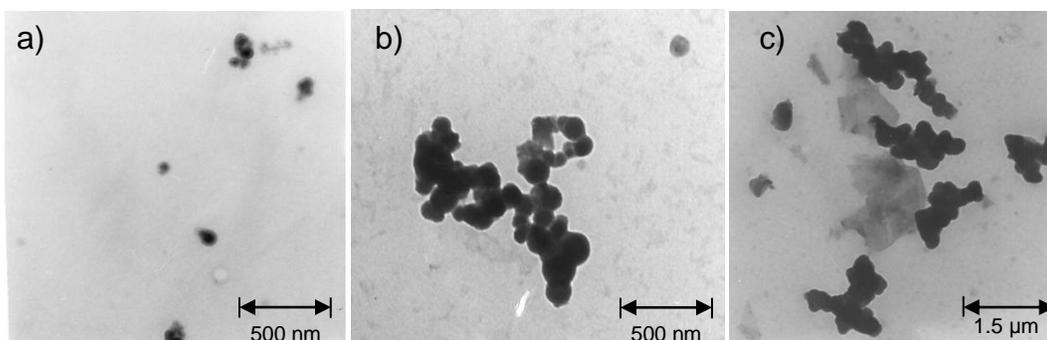


Figura 6.13 Imágenes TEM para muestras calentadas a a) 30 minutos b) 60 minutos y c) 90 minutos.

De ésta serie de experimentos podemos concluir que el tiempo óptimo para la obtención de nanopartículas empieza a 30 minutos y en tiempos mayores a 60 minutos se genera la aglomeración de las nanopartículas. Sin embargo como las muestras fueron calentadas en presencia de oxígeno (aire) es altamente probable que la capa de nanopartículas tenga en su formación presencia de Bi_2O_3 . Esto puede ser evitado calentando en vacío o en una atmósfera inerte. Por esta razón el siguiente paso de la investigación fue estudiar el calentamiento de bismuto metálico en vacío.

6.4 Calentamiento de bismuto por irradiación de microondas en ampollitas al vacío.

Las ampollitas de pyrex se prepararon según describió en el capítulo 4 y las muestras fueron calentadas durante 5, 10 y 15 minutos. Las probetas se mantuvieron selladas hasta el momento inmediato al análisis de microscopía para evitar la oxidación. Las muestras obtenidas se analizaron utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Estas técnicas nos permiten hacer las siguientes observaciones:

En las muestras calentadas durante 5 minutos es posible ver en la superficie interior de la ampolleta la formación de una gran cantidad de nanopartículas (Figura 6.14). Como se observa en la imagen de AFM las nanopartículas tienen un diámetro de 50 a 100 nm y estas no se encuentran aglomeradas.

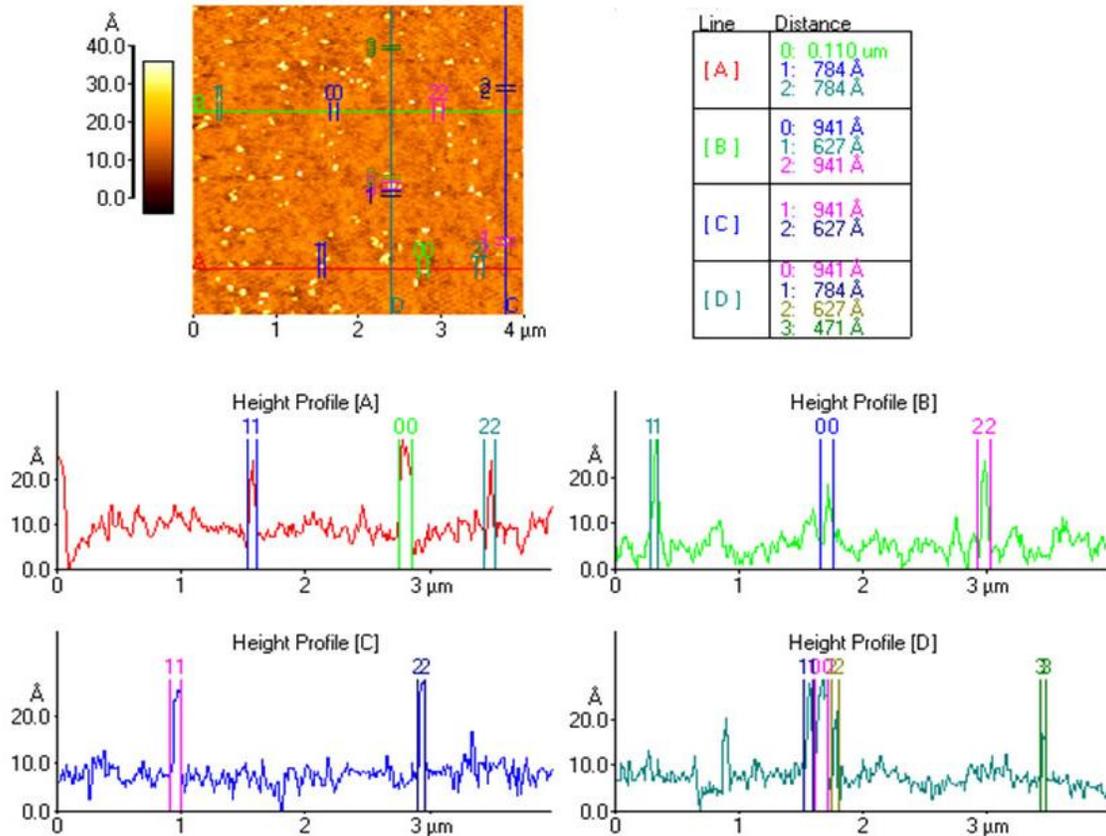


Figura 6.14 Análisis de microscopía de fuerza atómica para una muestra calentada durante 5 minutos.

Como se observa en la imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM), en las muestras calentadas durante 10 minutos existe la presencia de nanopartículas de dos tipos: nanopartículas esféricas con diámetros de aproximadamente 50 nm y nanopartículas alargadas con longitudes de hasta 1 μm (Figura 6.15). En algunos lugares de la muestra existe la presencia en grandes cantidades de estas nanopartículas alargadas.

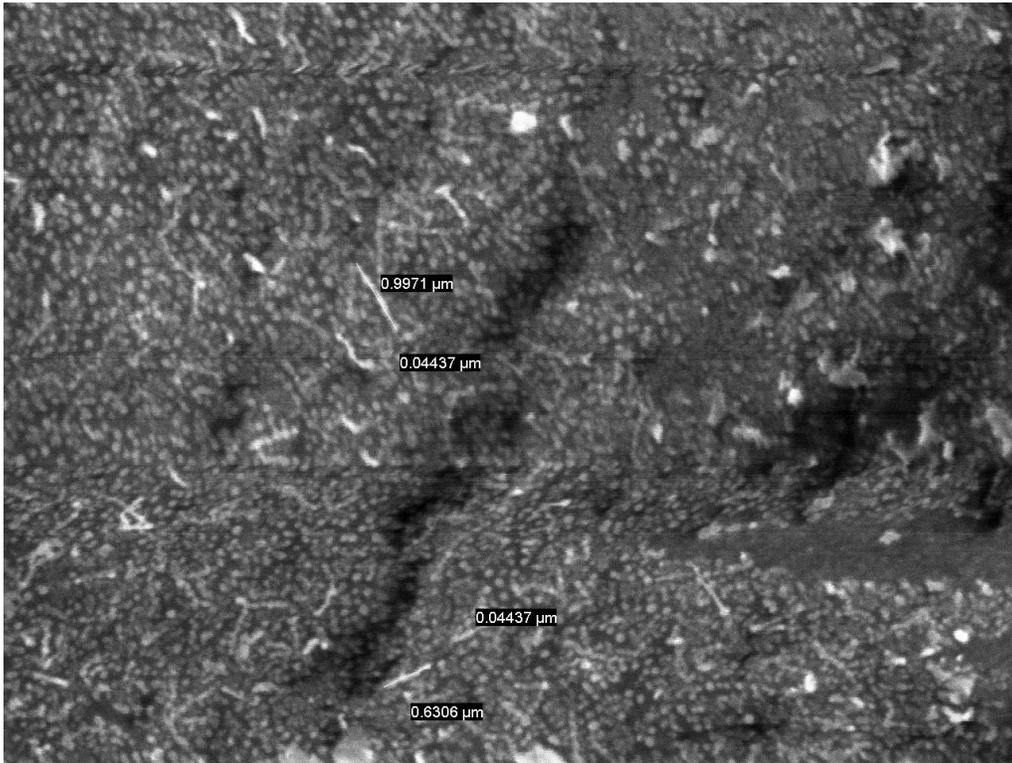


Figura 6.15 Imagen de microscopía electrónica de barrido realizada a 4000 aumentos usando un voltaje de aceleración de 15000 Volt y una corriente de emisión de 9800 nA de la muestra calentada durante 10 minutos en vacío.

En las imágenes imagen de microscopía electrónica de barrido de las muestras calentadas durante 15 minutos se observa una gran cantidad de partículas alargadas cubriendo toda la superficie del interior de la ampollita. Esto se puede ver en la Figura 6.16 la cual se obtuvo analizando directamente sobre la superficie de un fragmento de la ampollita.

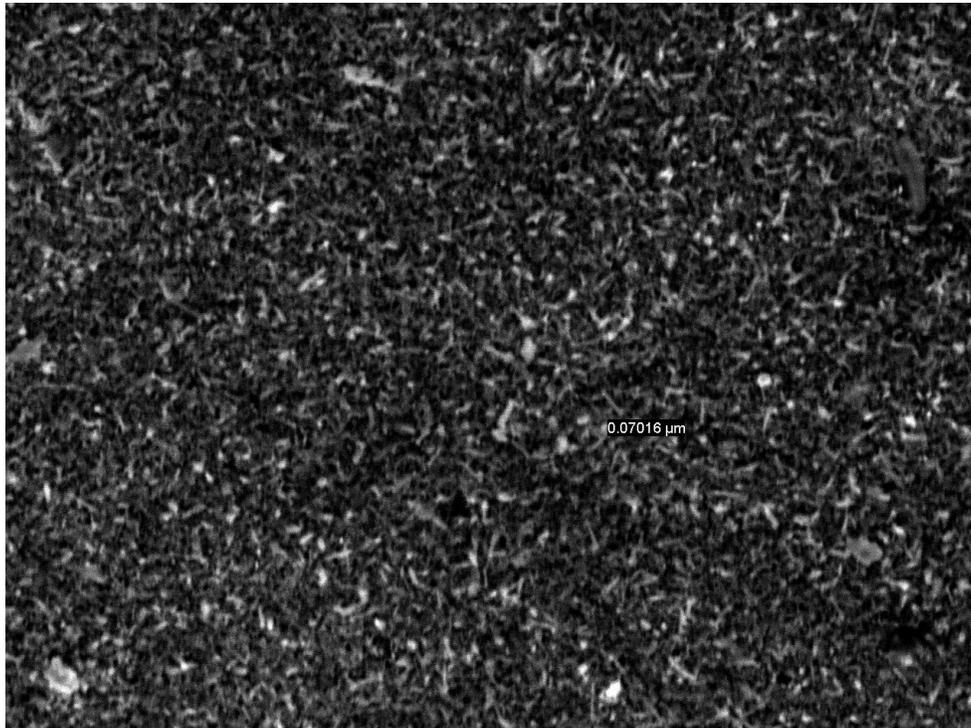


Figura 6.16 Imagen de microscopía electrónica de barrido realizada a 10000 aumentos usando un voltaje de aceleración de 15000 Volt y una corriente de emisión de 9400 nA de la muestra calentada durante 15 minutos en vacío.

Para poder observar las nanopartículas a detalle el material fue dispersado en etilenglicol, sometido a ultrasonido durante 20 minutos y depositado sobre rejillas de cobre recubiertas de carbono amorfo (rejillas *lacey* carbono). El uso de estas rejillas es necesario para poder utilizar el equipo de microscopía electrónica de barrido en el modo de alta resolución y poder hacer un análisis elemental más preciso. Haciendo el análisis de SEM de alta resolución y aplicando 80,000 aumentos fue posible observar que estas nanoestructuras en forma de fibra tienen un diámetro alrededor de 100 nm como se muestra en la Figura 6.17.

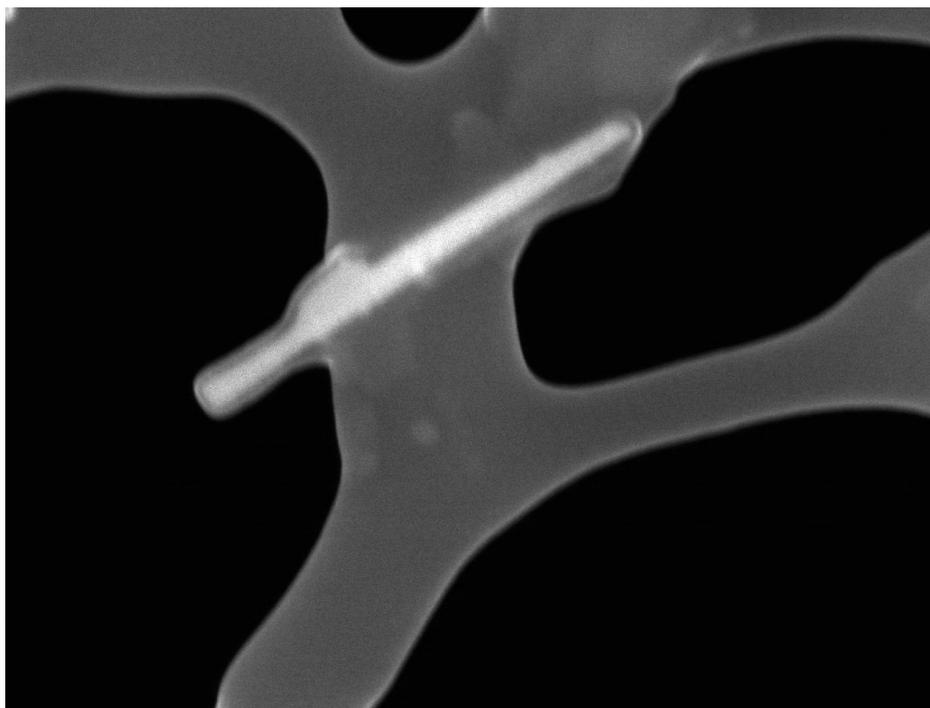


Figura 6.17 Imagen de microscopía electrónica de barrido de alta resolución realizada a 80,000 aumentos usando un voltaje de aceleración de 5000 Volt y una corriente de emisión de 8600 nA. de la muestra calentada durante 15 minutos en vacío.

Al realizar un análisis topográfico con 200,000 aumentos de la misma muestra, se localizaron otras nanopartículas alargadas con un diámetro entre 90-100nm. La magnitud de los aumentos permite observar posibles defectos estructurales como se aprecia en la Figura 6.18.

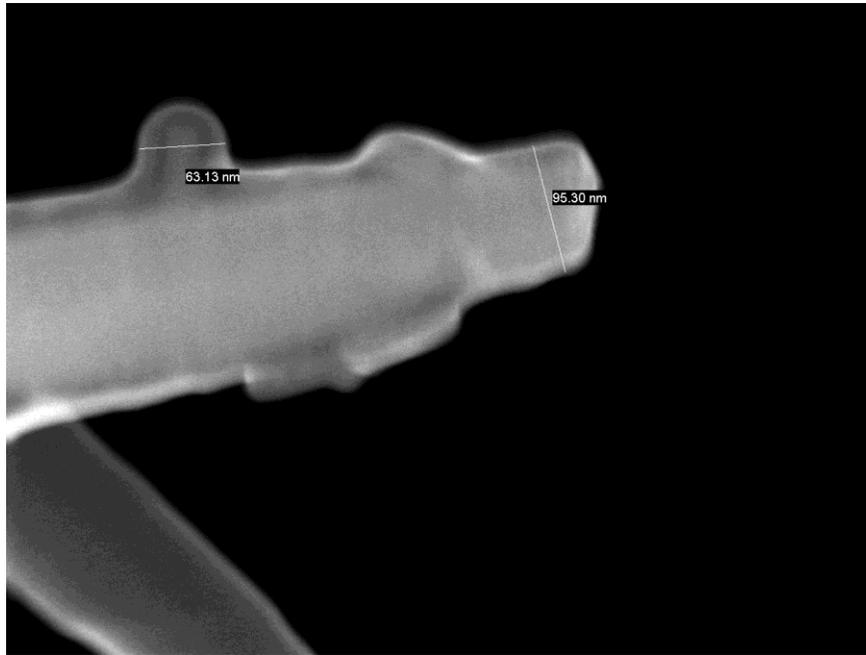


Figura 6.18 Imagen de microscopía electrónica de barrido de alta resolución realizada a 200,000 aumentos usando un voltaje de aceleración de 15,000 Volt y una corriente de emisión de 9,400 nA de la muestra calentada durante 15 minutos al vacío.

En el análisis elemental de esta “nanofibra” se observa la presencia de bismuto y carbono (la presencia de carbono es esperada y se debe al recubrimiento utilizado en la preparación de las rejillas). Estos resultados los podemos observar en la Figura 6.19.

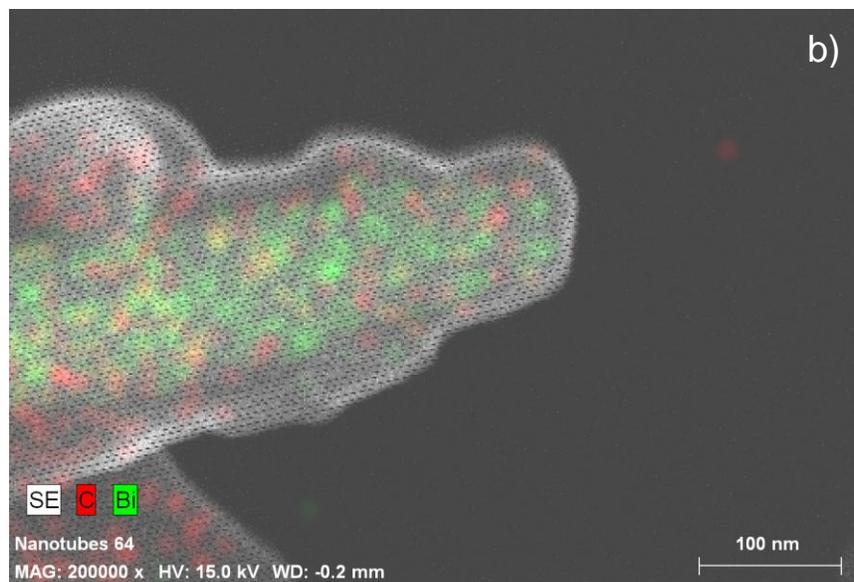
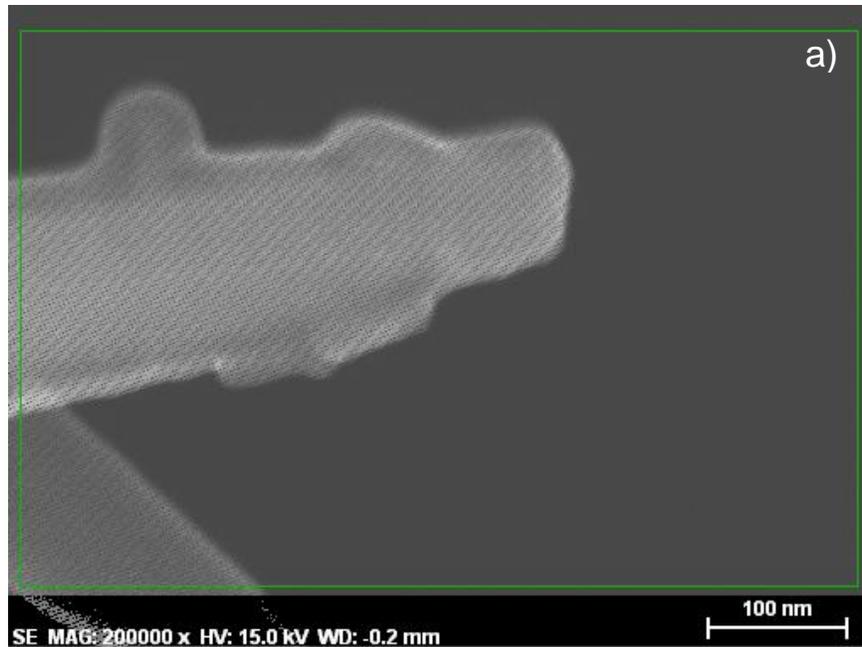


Figura 6.19 a) Imagen realizada en un equipo SEM Hitashi 5,500 de una nanoestructura y b) su respectivo análisis elemental general.

Para asegurarnos que la presencia de carbono se debe al recubrimiento de etilenglicol se realizó un análisis elemental puntual en el centro de la nanopartícula alargada (Figura 6.20 a)) y en el contorno (Figura 6.20b)).

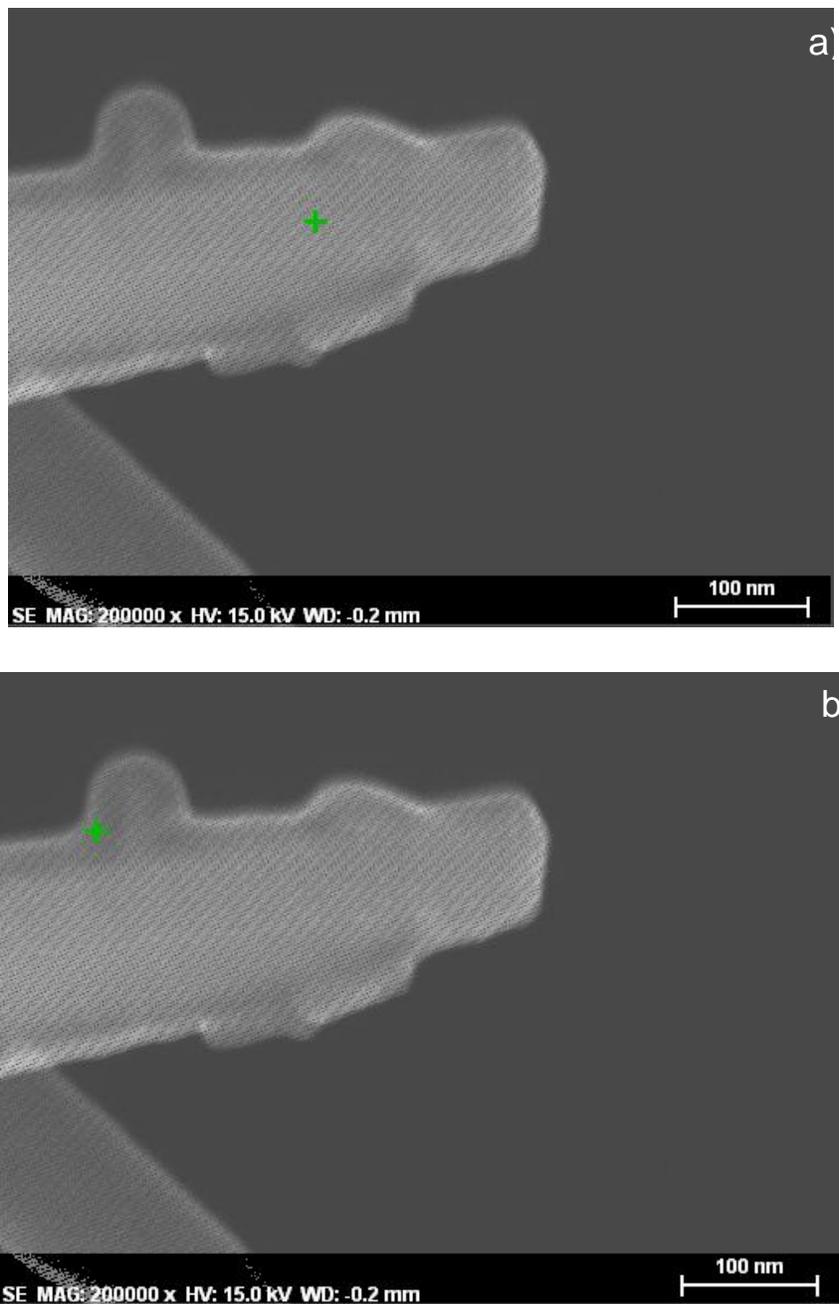


Figura 6.20 La cruces indican los puntos en los que se realizo el análisis elemental: a) en el centro y b) en el contorno.

En las Tablas 6.8 y 6.9 se muestran los resultados de los análisis elementales, en las áreas antes mencionadas están presentes. Como podemos ver el porcentaje de bismuto es mayor en el análisis elemental que se realizó en el centro de la nanopartícula. Por esta razón podemos mencionar que las nanopartículas obtenidas son de bismuto.

Tabla 6.8 Análisis elemental de la Figura 6.20 a)

Elemento	No. atómico	Series	C norm % peso	C atom % at	c error %
C	6	K-series	47.41	94.01	5.9
Bi	83	M-series	52.59	5.99	1.5
Total:			100.0	100.0	

Tabla 6.9 Análisis elemental de la Figura 6.20 b)

Elemento	No. atómico	Series	C norm % peso	C atom % at	c error %
C	6	K-series	92.84	99.56	0.2
Bi	83	M-series	7.16	0.44	0.2
Total:			100.0	100.0	

Para poder observar la estructura de las nanopartículas alargadas se realizó un análisis de microscopía electrónica de transmisión, estos resultados los podemos ver en la Figura 6.21. Como podemos observar las nanopartículas son huecas por dentro, tienen un diámetro de alrededor de 100 nm y longitud un poco mayor a una micra (1-1.200 μm). Estos datos nos permiten establecer que las nanopartículas son nanotubos de bismuto multicapa. También se puede observar que en los nanotubos obtenidos se tienen defectos estructurales e irregularidades en la superficie del nanotubo. Como se puede apreciar en la Figura 6.22 estas

irregularidades de la superficie se pueden atribuir a las capas de exágonos de bismuto rombohedral, en la que los enlaces Bi-Bi tienen un ángulo de 95° . De manera que cualquier defecto estructural se ve magnificado en estos nanotubos multicapa y aumenta la rugosidad del nanotubo.

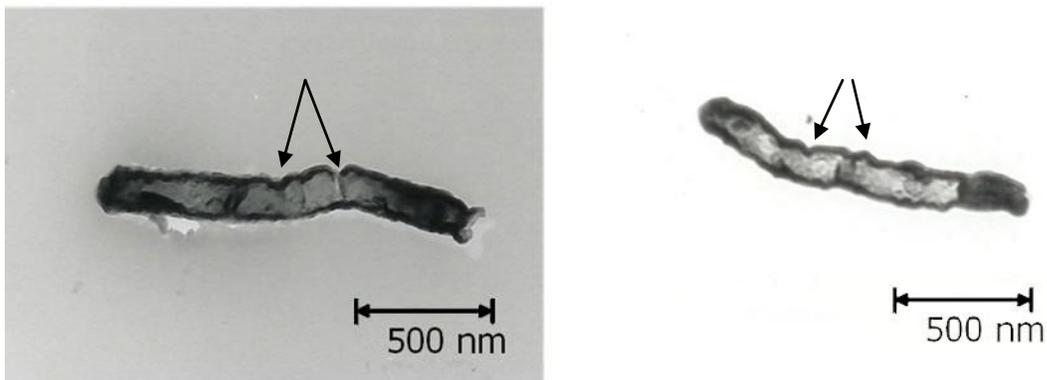


Figura 6.21 Imágenes de microscopía TEM de baja resolución de una muestra de bismuto al vacío calentado durante 15 minutos. Las flechas señalan la presencia de defectos estructurales.

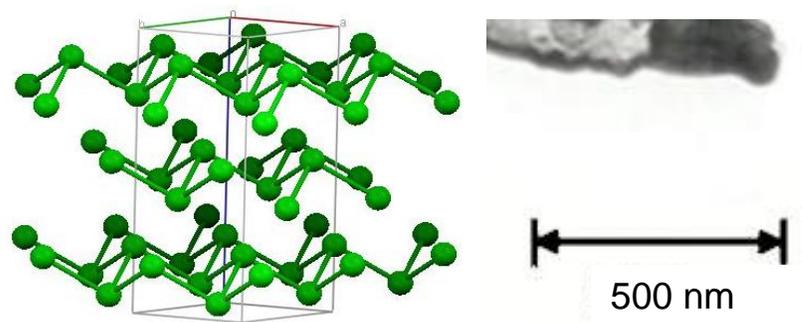


Figura 6.22 a) estructura rombohedral del bismuto. B) Contorno irregular de un nanotubo de bismuto.

El calentamiento de polvo de bismuto en vacío por irradiación de microondas permite la formación de nanopartículas e incluso nanotubos de bismuto. Como fue mostrado en el análisis elemental no tenemos evidencia del óxido de bismuto. Las muestras estudiadas y calentadas durante 15 minutos muestran una gran cantidad de nanotubos. Sin embargo, a mayores tiempos de calentamiento la temperatura aumenta hasta fundir la probeta de Pyrex, lo cual es un limitante para el calentamiento por microondas en este tipo de ampollitas.

En las secciones anteriores se ha estudiado la síntesis y caracterizado la morfología de nanopartículas calentando mediante irradiación de microondas para obtener la evaporación de bismuto. Como se comentó en el capítulo 3, se ha reportado en la literatura el uso de las microondas en la síntesis química de nanopartículas, a continuación se exponen los resultados de aplicarlas en una reacción solvotermal para la síntesis de nanopartículas de bismuto.

6.5 Síntesis por irradiación de microondas vía solvotermal.

Las reacciones solvotermales se llevan a cabo a altas temperaturas y altas presiones. Estas presiones provienen de vaporización de los reactivos en un vaso hermético (autoclave de teflón). Para esta reacción hemos elegido trióxido de bismuto como precursor y etilenglicol como reductor. En la síntesis química de nanopartículas generalmente sucede un proceso de nucleación en el que una vez alcanzadas las condiciones necesarias para la reacción (temperatura y presión en el caso de la síntesis solvotermal), es el tiempo el factor determinante para el tamaño o forma de la partícula.

El punto de ebullición del etilenglicol es de 187°C, por lo que es necesario superar esta temperatura para generar presión dentro de la autoclave de teflón. Considerando también las limitaciones de seguridad del equipo, las temperaturas a las que se realizamos la síntesis fueron de 200°C y 220°C, alcanzando presiones cercanas a los 300 psi (2 MPa). Los parámetros de tiempo fueron 10, 15 y 30 minutos.

En la primera de las muestras se usó el menor de los tiempos mencionados en el capítulo de metodología (10 minutos) y se calentó a una temperatura de 200°C. Se observa que después de realizar el calentamiento en estas condiciones, el óxido de bismuto se sedimenta en la autoclave y la mezcla mantiene todavía el color amarillento que le caracteriza por la presencia del óxido de bismuto, por lo que se determina que no se han alcanzado las condiciones necesarias para que sucediera la reducción del óxido de bismuto. Para las muestras calentadas a mayor tiempo o mayor temperatura, se observa un cambio en el color de la mezcla, de amarillo a gris metálico, para antes y después del calentamiento (Figura 6.23)

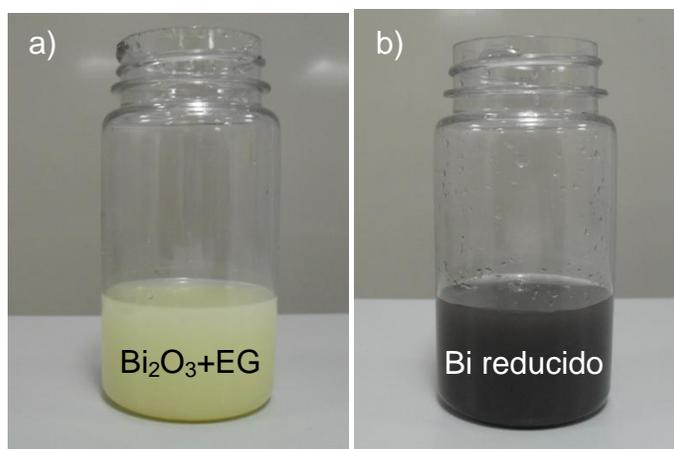


Figura 6.23 Color de la mezcla $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{EG}$ a) antes y b) después del calentamiento.

Las muestras calentadas durante 15 minutos a 200°C fueron analizadas utilizando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Figura 6.24-6.28). En la Figura 6.24 a) se muestran nanopartículas con diámetros 5 nm y en la Figura 6.24 b) un acercamiento a una de ellas. Es interesante comparar los incisos a) y b) de la Figura 6.24 con la Figura 6.24 c) en los que se observan nanopartículas con el mismo ancho pero más largas (alrededor de 10 nm), incluso en el Figura 6.24 d) se observa una nanoestructura con un diámetro de 5 nm y una longitud de 58 nm, de manera que al analizar esta serie de imágenes es posible afirmar que estas partículas son el resultado un crecimiento del tipo *bottom-up*, en el que las partículas siguen un proceso de nucleación, el cual consiste en que mientras sucede la reacción de reducción del óxido de bismuto, los átomos se van agregando a la partícula, construyendo en ocasiones, diferentes formas nano estructuradas.

En las muestras calentadas en estas mismas condiciones, se observan mas estructuras alargadas, con longitudes de hasta 65 nm como las que se muestran en el inciso a) de la Figura 6.25, sin embargo, el acercamiento del inciso b) de la misma Figura 6.25, se puede apreciar (al igual que en la Figura 6.24 d)) que en realidad no es una sola estructura sino que está constituida de varias estructuras alargadas más delgadas.

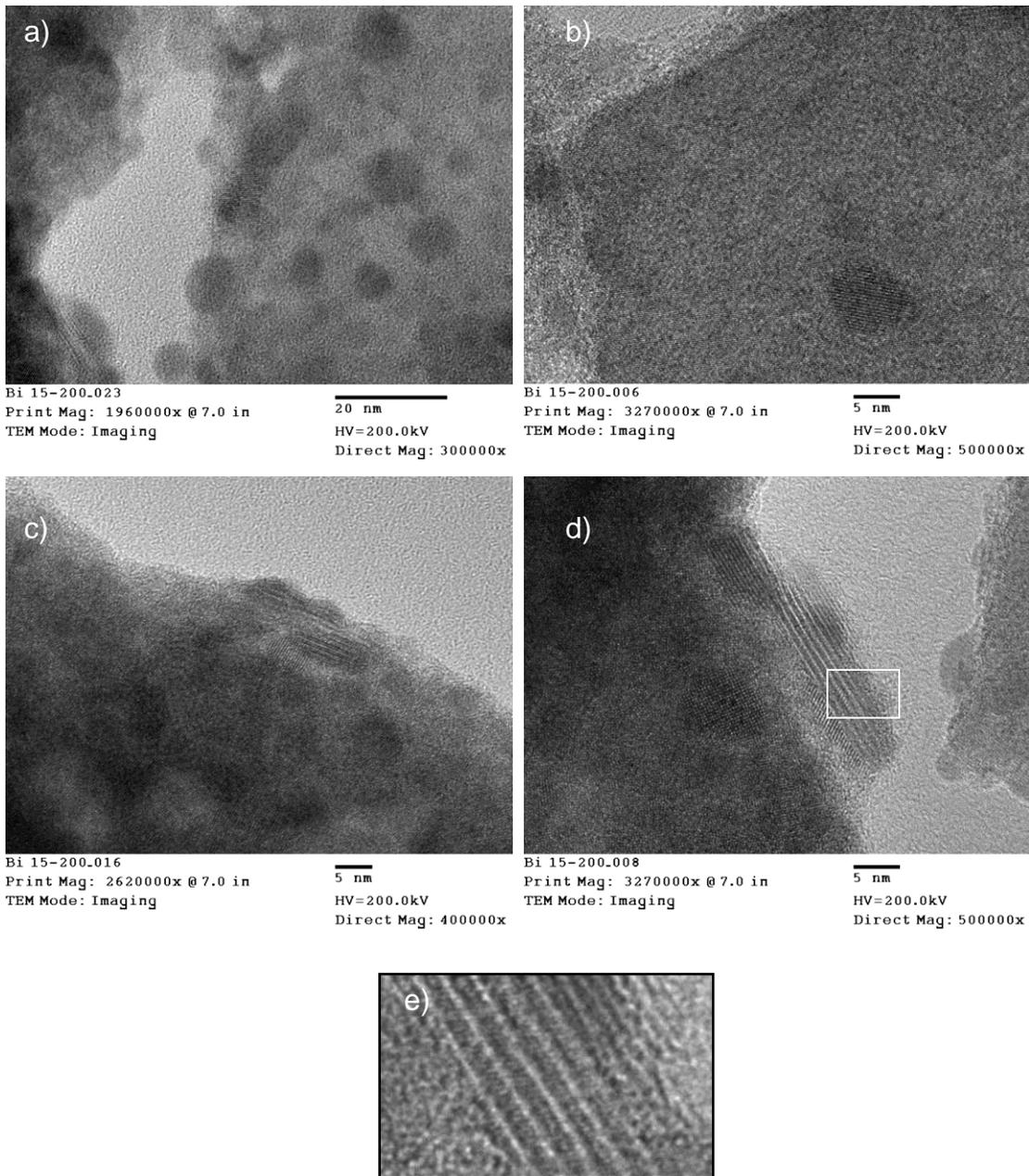
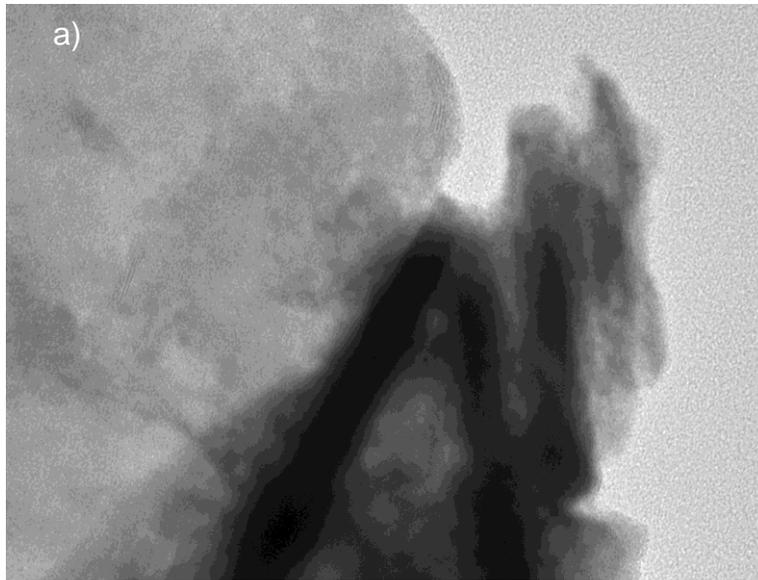


Figura 6.24 Imágenes de microscopía TEM de alta resolución 15 minutos 200°C. En a) y b) se observan nanopartículas menores a 10 nm. c) y d) muestran el crecimiento de los aglomerados de nanotubos, e) imagen ampliada de la zona seleccionada del inciso d) que muestra nanotubos con diámetros de 0.78 nm.



Bi 15-200.024

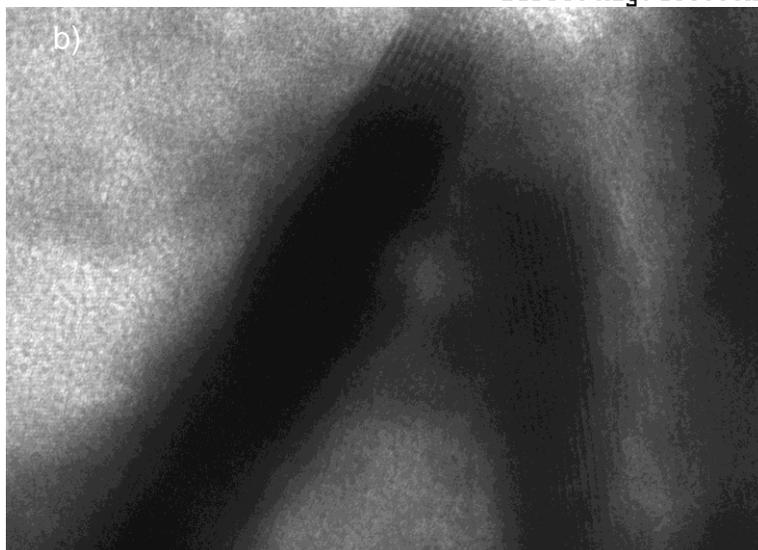
Print Mag: 982000x @ 7.0 in

TEM Mode: Imaging

20 nm

HV=200.0kV

Direct Mag: 150000x



Bi 15-200.025

Print Mag: 2620000x @ 7.0 in

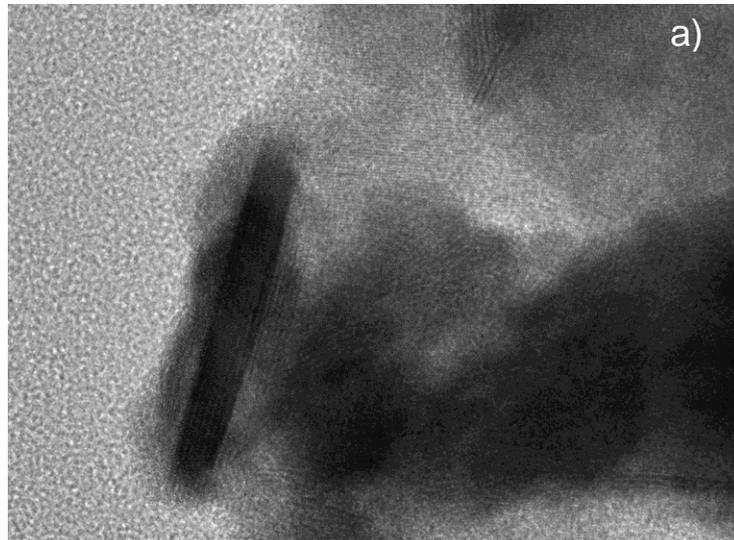
TEM Mode: Imaging

5 nm

HV=200.0kV

Direct Mag: 400000x

Figura 6.25 Nanotubos aglomerados de bismuto en imágenes de microscopía TEM de alta resolución. Muestras calentadas durante 15 minutos a 200°C.



Bi 15-200-037

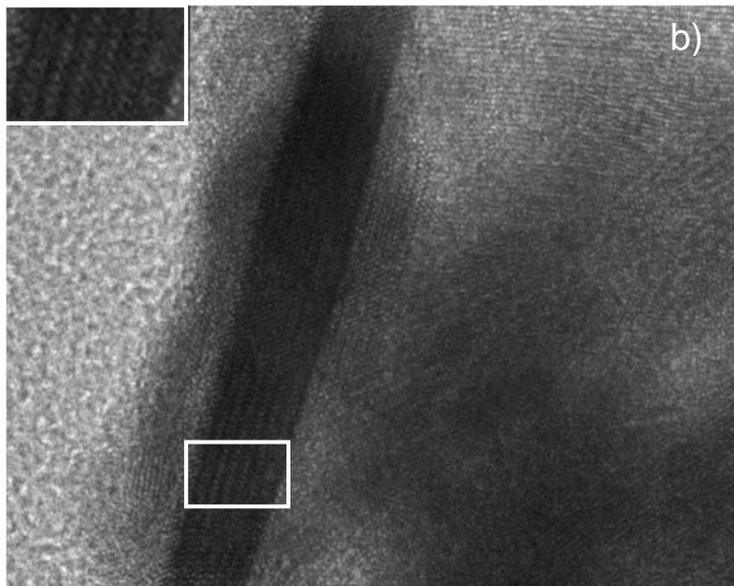
Print Mag: 1960000x @ 7.0 in

TEM Mode: Imaging

20 nm

HV=200.0kV

Direct Mag: 300000x



Bi 15-200-036

Print Mag: 3270000x @ 7.0 in

TEM Mode: Imaging

5 nm

HV=200.0kV

Figura 6.26 Imagen de microscopía TEM de alta resolución de una muestra calentada durante 15 minutos a 200°C. a) Aglomeración de nanotubos, en el b) se muestra un acercamiento a la estructura.

En la Figura 6.26 a) se mostró otra de estas estructuras alargadas y en el acercamiento de la Figura 6.26 b) incluso es posible mediante un análisis del programa *Gatan* realizar un cálculo por píxeles para determinar que la distancia entre ejes de los nanotubos es de 1.2 nm.

Aglomerados similares a los que se muestran en las Figuras 6.24-6.26, han sido reportados en los nanotubos de carbono. Estos conjuntos de nanotubos alineados de carbono son conocidos como “honeycomb”, están constituidos de nanotubos con paredes delgadas (1-2 capas) y se mantienen unidos debido a fuerzas de van der Waals [81-83].

Para demostrar que los nanotubos de bismuto pueden formar aglomerados de nanotubos similares a los “honeycomb” reportados en la literatura, hemos recurrido a los cálculos computacionales utilizando uno de los nanotubos obtenidas en la sección 6.1. Se duplicó la estructura (3,3) abierto y se colocaron inicialmente a una distancia menor a la de un enlace de Bi-Bi (2.9 Å). Utilizando el método de funcionales de la densidad B3LYP/SBKJC ECP se optimizó la geometría de las dos estructuras.

Los resultados de la optimización se muestran en la Figura 5.27 y determinan lo siguiente:

- Las estructuras se encuentran localizadas en un mínimo local de energía potencial por lo que permanecen como nanotubos en lugar de formar una estructura más compleja.
- La distancia entre los nanotubos de bismuto se optimiza a una longitud igual a la de los enlaces de van der Waals para el bismuto. Lo que confirma que los nanotubos de bismuto como los observados en la Figura 6.26 pueden formar arreglos similares a los “honeycomb” de nanotubos de carbono.

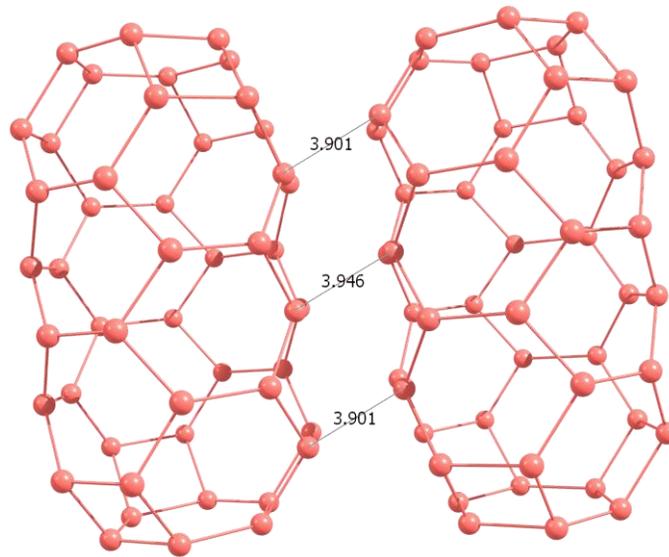


Figura 6.27 Resultados de la optimización de dos nanotubos de bismuto.

Para conocer a detalle la estructura cristalina se realizó un patrón de difracción de las muestras calentadas durante 15 minutos a 200°C. En Figura 6.28 a) se observan los planos referentes a una estructura de bismuto y son comparables a los reportados en la bibliografía (Figura 6.28 b).

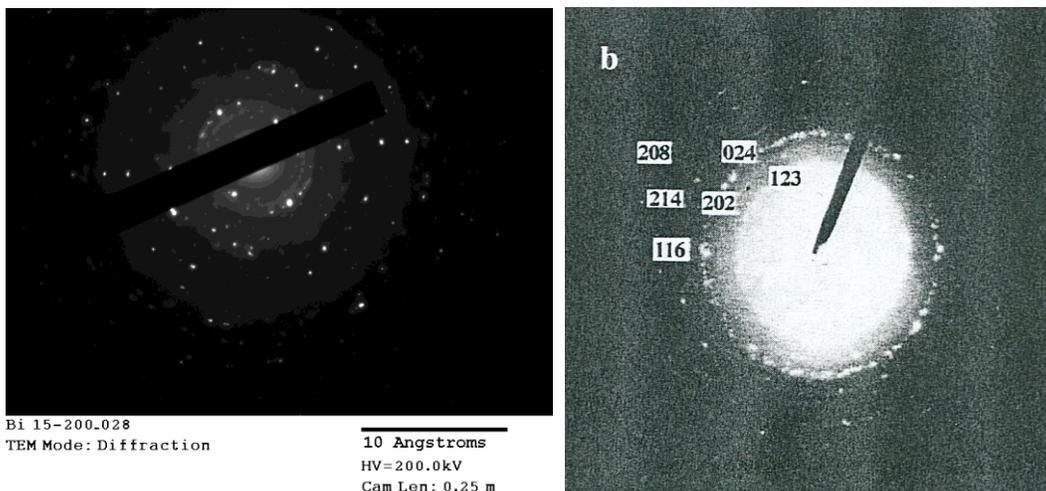


Figura 6.28 Patrón de difracción de los nanotubos de bismuto.

Para analizar las nanoestructuras obtenidas de las muestras calentadas durante 30 minutos y 200°C, se utilizó microscopía electrónica de transmisión con un aumento 3,270,000 veces, en estos resultados se observa una mayor cantidad de aglomerados de nanotubos de bismuto como los que se muestran en la Figura 6.29.

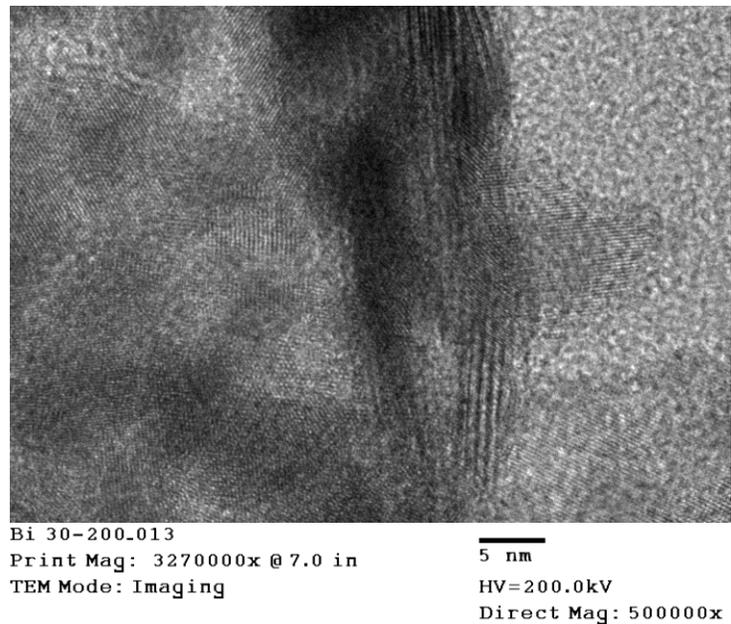


Figura 6.29 Imagen TEM para una muestra calentada durante 30 minutos a 200°C.

En la Figura 6.30 se realizó un acercamiento a la escala de 5 nm y es posible realizar un análisis por el programa *Gatan* en el que se determina un diámetro para los nanotubos de 1.3 nm en la parte más angosta de la Figura y 0.833 nm en la parte más ancha, la razón de esta variación son defectos estructurales a lo largo de los nanotubos como el indicado en la figura.

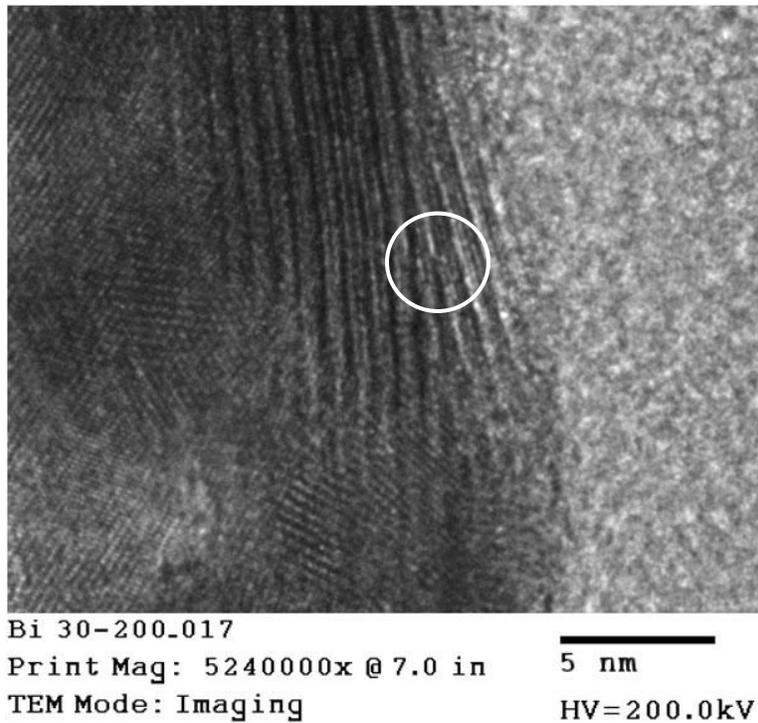
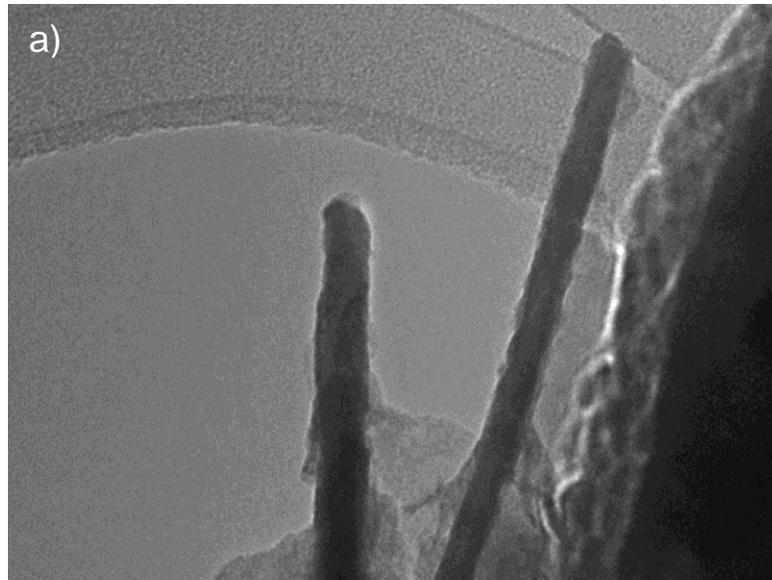


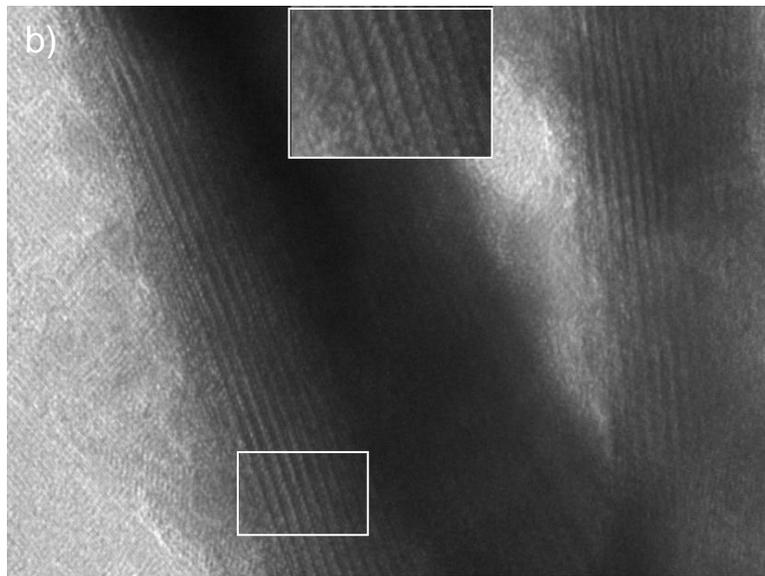
Figura 6.30 Imagen de TEM para una muestra calentada durante 30 minutos a temperatura de 200°C. Con el círculo esta señalado un defecto estructural que genera un bifurcación en las paredes del tubo.

Calentando las muestras a una temperatura de 220°C durante 10 minutos se obtienen resultados distintos a los obtenidos con las muestras calentados durante 10 minutos a temperatura 200°C (en estas condiciones no sucedió la reducción del óxido de bismuto). En los resultados de estas muestras a 220°C, la presencia de nanoestructuras como la de la Figura 6.31 a) son fácilmente localizables y por lo general con nanopartículas de bismuto adheridas sobre ellas. Acercamientos como el de la Figura 6.31 b) muestran que también se tratan de aglomerados de nanotubos de bismuto del tipo honeycomb, aunque es interesante notar que la mayoría de estos nanotubos superan por mucho los 100 nm de largo, mientras que los diámetros de estos permanecen sin variación considerable.



BI220-10.010
Print Mag: 655000x @ 7.0 in
TEM Mode: Imaging

20 nm
HV=200.0kV
Direct Mag: 100000x



BI220-10.018
Print Mag: 3930000x @ 7.0 in
TEM Mode: Imaging

5 nm
HV=200.0kV
Direct Mag: 600000x

Figura 6.31 Imagen de microscopía electrónica de transmisión para una muestra calentada durante 10 minutos a 220°C.



BI220-10.012

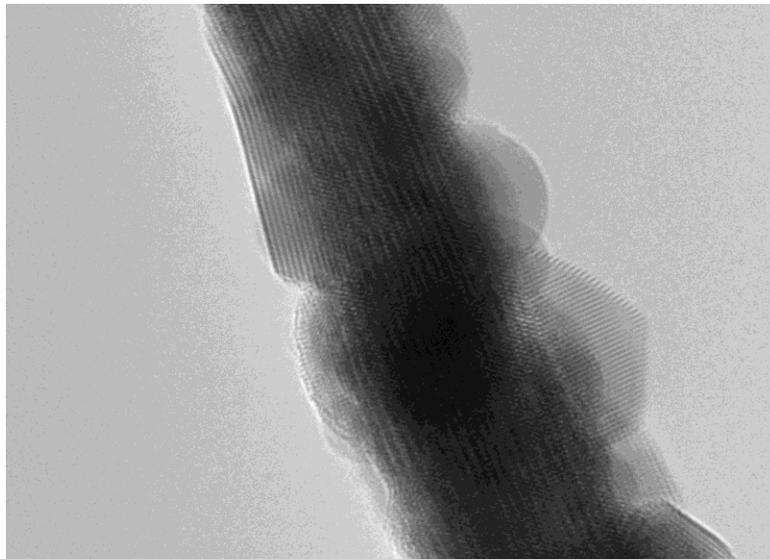
Print Mag: 3270000x @ 7.0 in

TEM Mode: Imaging

5 nm

HV=200.0kV

Direct Mag: 500000x



BI220-10.019

Print Mag: 3270000x @ 7.0 in

TEM Mode: Imaging

5 nm

HV=200.0kV

Direct Mag: 500000x

Figura 6.32 Imagen de microscopía electrónica de transmisión para una muestra calentada durante 10 minutos a 220°C.

Las nanopartículas adheridas a los cúmulos de nanotubos tienen diámetros no mayores a los 10 nm y por la naturaleza de este tipo de microscopía, en algunos casos dificultan la observación de los nanotubos de bismuto (Figura 6.32).

En la Figura 6.33 se presentan dos imágenes de TEM de alta resolución en las que se muestran nanopartículas con diámetros aproximados de 15-20 nm, estas nanopartículas se encuentran sobre el carbono amorfo utilizado en la preparación de la rejilla.

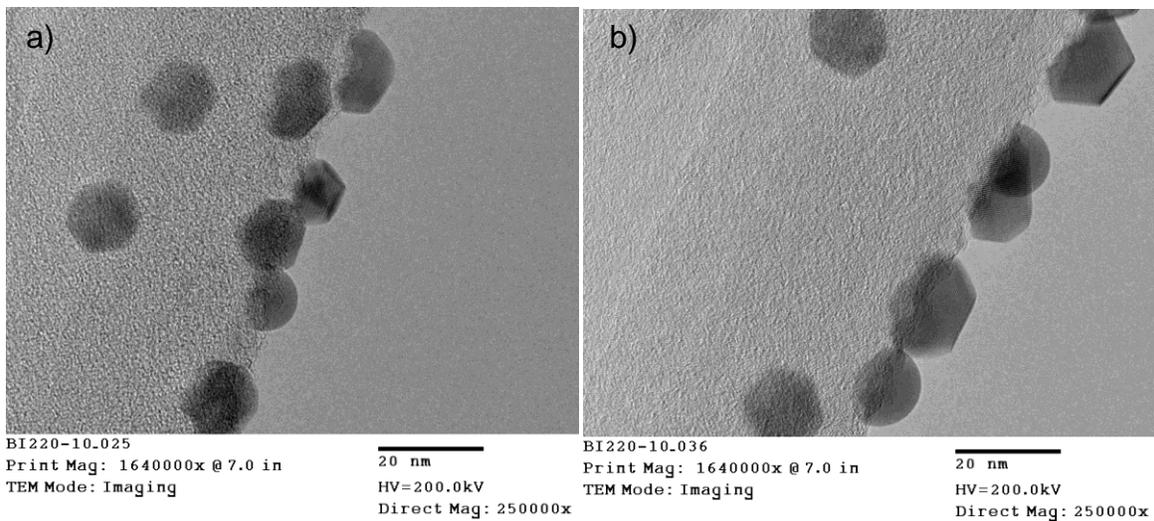
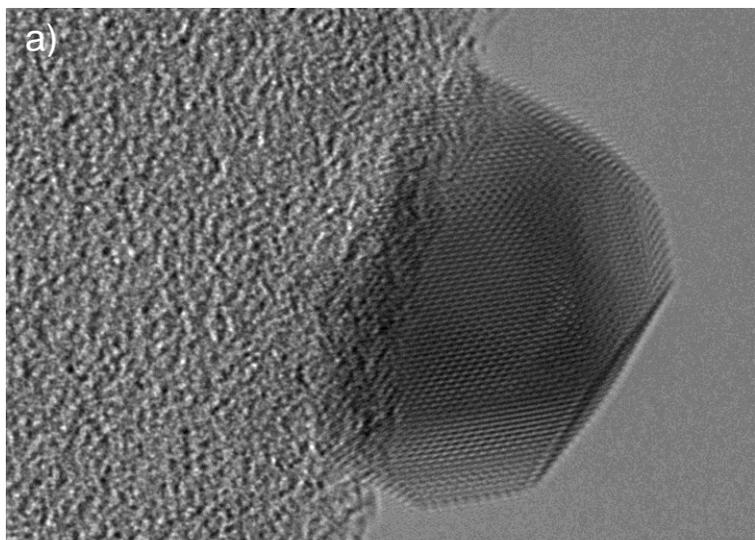
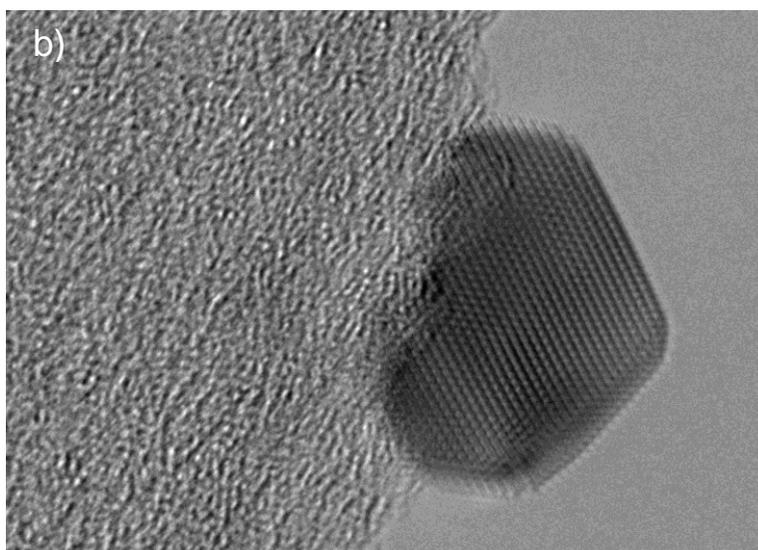


Figura 6.33 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en alta resolución para las muestras calentadas durante 10 minutos a 220°C, en las que se observan nanopartículas con ángulos definidos.

En la Figura 6.34 se observan dos de estas nanopartículas con mayor acercamiento y utilizando el programa Gatan se puede determinar que la distancia entre los átomos mostrada en el Figura 6.34 b) es de 0.32 nm. Varias de estas nanopartículas muestran ángulos bien definidos, característicos de los cúmulos o aglomerados de átomos en los que la forma geométrica está en función del número de átomos.



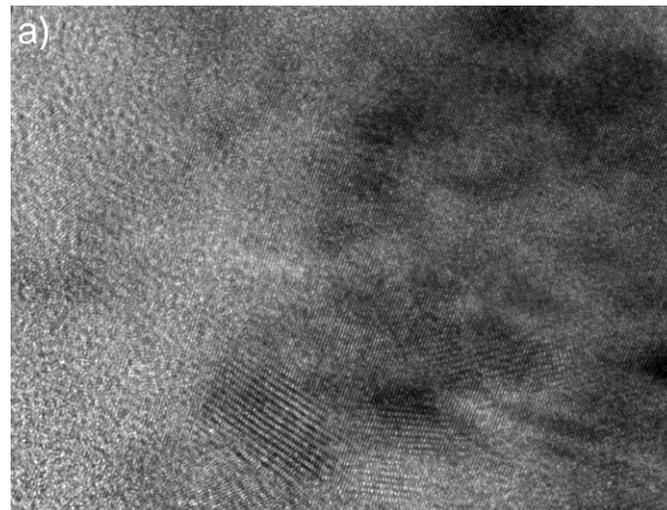
a)
 BI220-10.027
 Print Mag: 5240000x @ 7.0 in
 TEM Mode: Imaging
 5 nm
 HV=200.0kV
 Direct Mag: 800000x



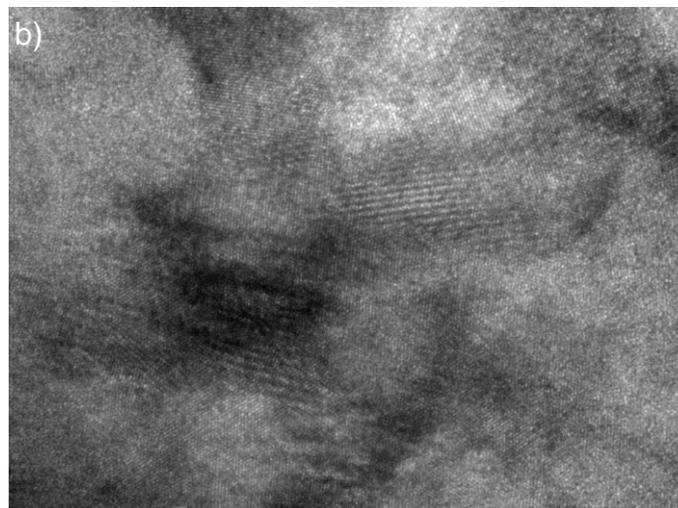
b)
 BI220-10.028
 Print Mag: 5240000x @ 7.0 in
 TEM Mode: Imaging
 5 nm
 HV=200.0kV
 Direct Mag: 800000x

Figura 6.34 Imágenes de microscopía TEM de alta resolución de muestras calentadas durante 10 minutos a 220°C. a) Nanopartícula con un diámetro visible de 18.8 nm b) nanopartícula de 13.52 nm x 17.94 nm y una distancia entre átomos de 3.2 Å.

En los resultados de TEM para las muestras calentadas a una temperatura de 220°C con tiempos de 15 minutos, se aprecia que se siguen formando nanopartículas (Figura. 6.35 a)) y nanotubos de bismuto aglomerados como honeycomb (Figura. 6.35 b))



Bi 15-220.010
Print Mag: 3930000x @ 7.0 in
TEM Mode: Imaging
5 nm
HV=200.0kV



Bi 15-220.012
Print Mag: 3930000x @ 7.0 in
TEM Mode: Imaging
5 nm
HV=200.0kV

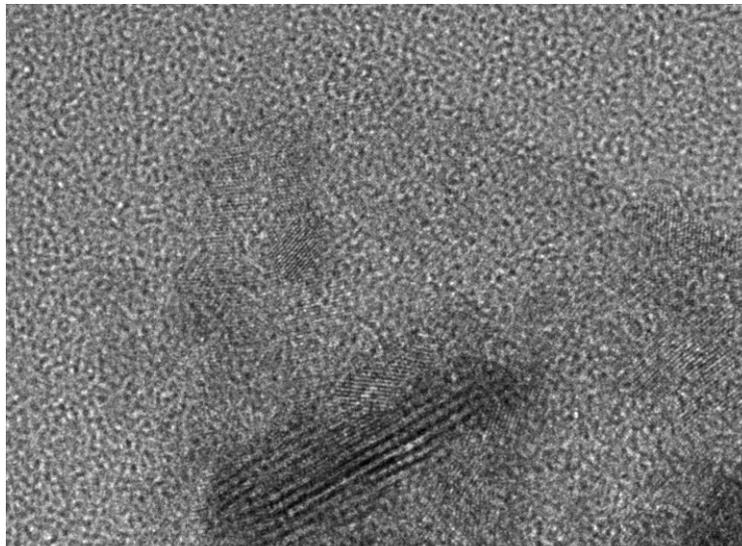
Figura 6.35 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión 15 minutos 220°C en las que se observan a) nanopartículas y b) nanotubos de bismuto.

Las muestras calentadas durante 30 minutos a una temperatura de 220°C también se han estudiado mediante microscopía electrónica de transmisión. Las muestras contienen nanopartículas de bismuto semiesféricas en grandes cantidades y con diámetros mayores a los 10 nm. También se observan que los nanotubos de bismuto que se obtuvieron en estas muestras tienen diferentes longitudes (Figura 6.36 y Figura 6.37), lo que sugiere que el proceso de nucleación continúa.

Estos nanotubos se aprecian en aglomeraciones honeycomb pero el número de los nanotubos unidos es menor (3-6 nanotubos) conforme aumenta la longitud de los nanotubos de bismuto. La característica del crecimiento recto también se pierde conforme se incrementa la longitud (Figura 6.37).

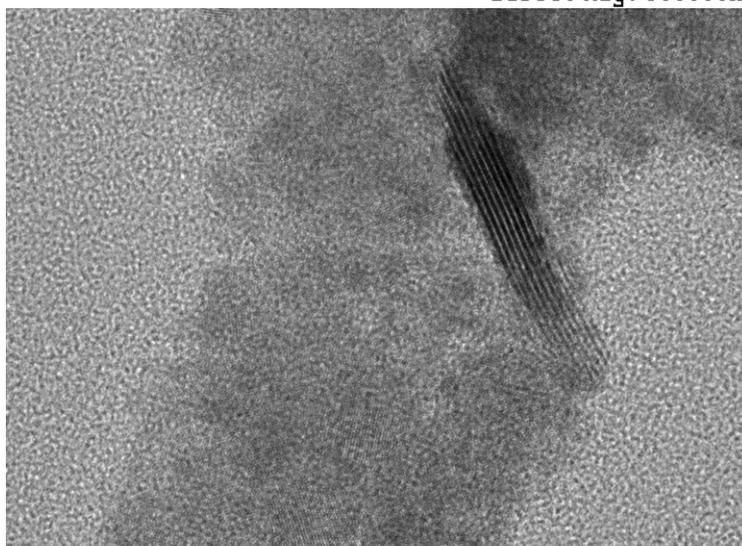
Se observa un crecimiento en las paredes de los nanotubos lo que significa que los nanotubos ahora son multicapa. En los honeycombs de carbono las fuerzas de van der Waals solo mantienen unidos a los nanotubos con paredes delgadas lo que podría explicar la segregación de los nanotubos de bismuto considerando que se comportan de forma similar a los honeycombs de carbono.

La explicación de formación de las curvas en los nanotubos de bismuto en parte se ha considerado en la sección de cálculos computacionales, en la que se explicó el uso de pentágonos en la estructura de los nanotubos y fullerenos para cerrar las estructuras. En la pared del ángulo interior del tubo doblado, se genera un defecto estructural en el que en lugar de hexágonos se forman heptágonos y para compensar esto, en la pared de la parte exterior del nanotubo, el defecto estructural consiste en la formación de pentágonos.



Bi 30-220-027
Print Mag: 3270000x @ 7.0 in
TEM Mode: Imaging

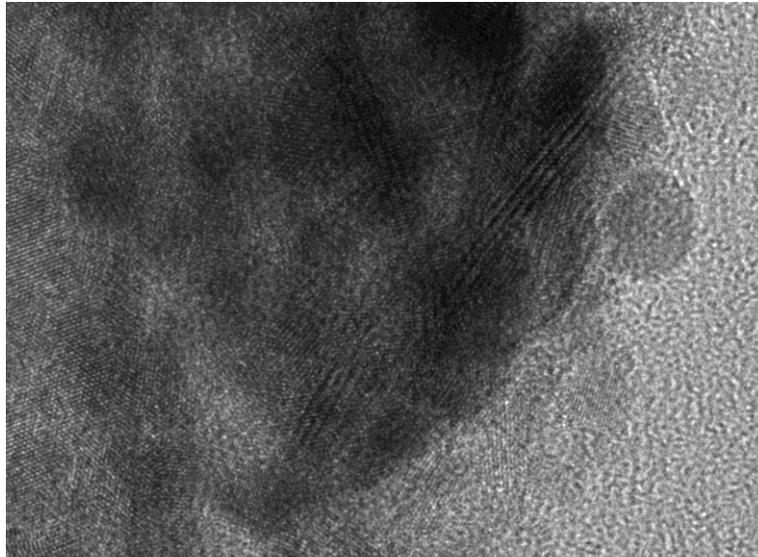
5 nm
HV=200.0kV
Direct Mag: 500000x



Bi 30-220-002
Print Mag: 1960000x @ 7.0 in
TEM Mode: Imaging

20 nm
HV=200.0kV
Direct Mag: 300000x

Figura 6.36 Imágenes de microscopía electrónica de barrido para una muestra calentada durante 30 minutos a 220°C. En la imagen se observan cúmulos de nanotubos con longitudes de 45 nm.



Bi 30-220.035

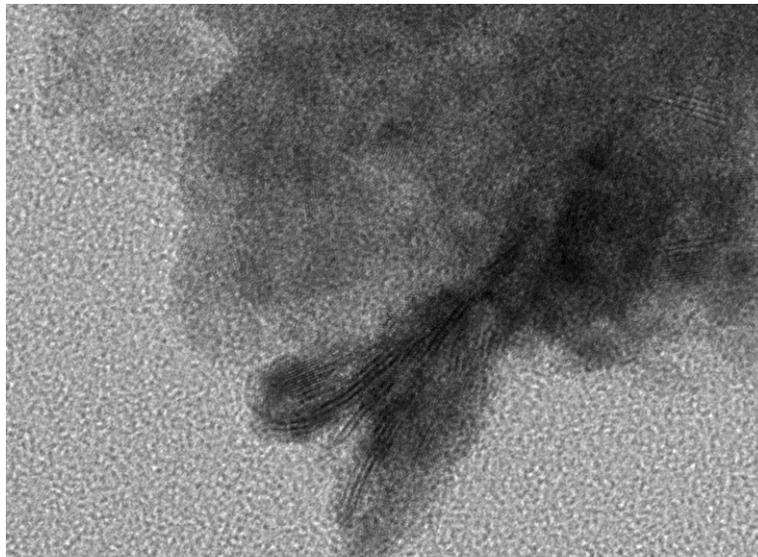
Print Mag: 3270000x @ 7.0 in

TEM Mode: Imaging

5 nm

HV=200.0kV

Direct Mag: 500000x



Bi 30-220.048

Print Mag: 1960000x @ 7.0 in

TEM Mode: Imaging

20 nm

HV=200.0kV

Direct Mag: 300000x

Figura 6.37 Imágenes de microscopía electrónica de barrido para una muestra calentada durante 30 minutos a 220°C. En la imagen se observan cúmulos de nanotubos con diámetros de 1.5 nm.

Para las muestras calentadas a 220°C durante 45 se obtuvieron nanopartículas esféricas de diversos diámetros (algunas de estas con diámetros superiores a las 2 μm) y nanotubos de bismuto en gran cantidad y con diámetros aproximados a los 21 nm. Las primeras imágenes de microscopía electrónica de barrido se enfocaron solo a las partículas de hasta media micra (Figura 6.38). Incluso se realizó un análisis de espectroscopia para descartar la posibilidad de que se hubiese oxidado la muestra pero solo se determinaron cantidades de oxígeno despreciables (Figura 6.39).

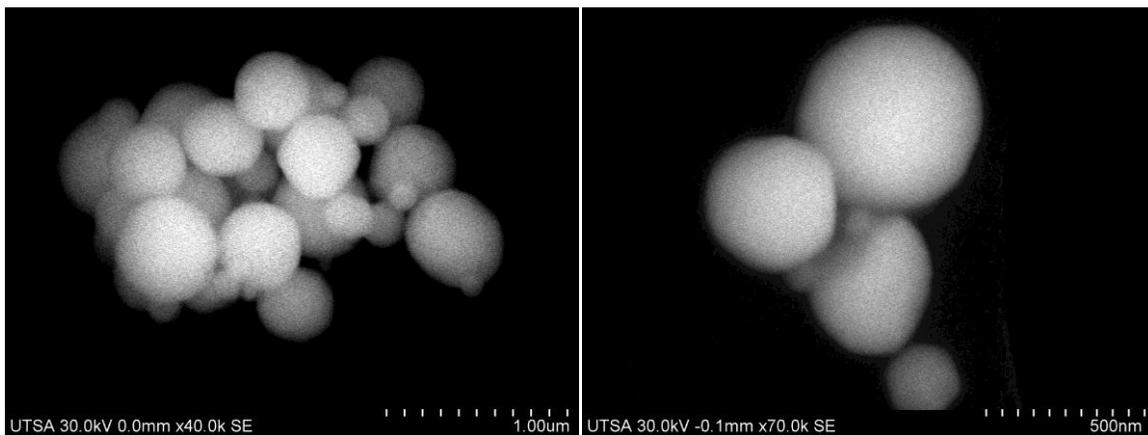


Figura 6.38 Imágenes de microscopía electrónica de barrido para una muestra calentada durante 45 minutos a 220°C en la que se observan nanopartículas de hasta 500 nm de diámetro.

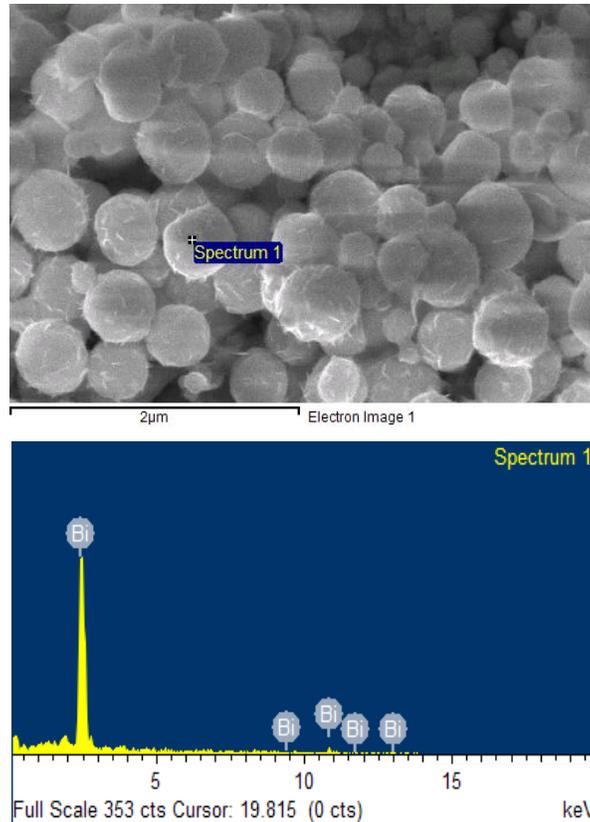


Figura 6.39 Imagen de un equipo SEM para una muestra calentada durante 45 minutos a 220°C (la correspondiente espectrometría se indican los picos característicos del bismuto).

Sin embargo al analizar las muestras utilizando una mayor cantidad de aumentos a las partículas más grandes, fue posible determinar que estas partículas en realidad están constituidas de nanopartículas y nanotubos similares a las que se obtuvieron en los tiempos de calentamiento antes mencionados (10,15 y 30 minutos) y que éstas se han aglomerado hasta formar cúmulos de casi 2 μm de diámetro. En la figura 6.40 se muestra en el fondo el contorno de uno de estos grandes cúmulos y más al frente partículas de 250 nm a 400 nm. Se aprecia en el contorno una gran cantidad de estructuras alargadas en forma de fibras entrelazadas pero con diámetros aún nanométricos.

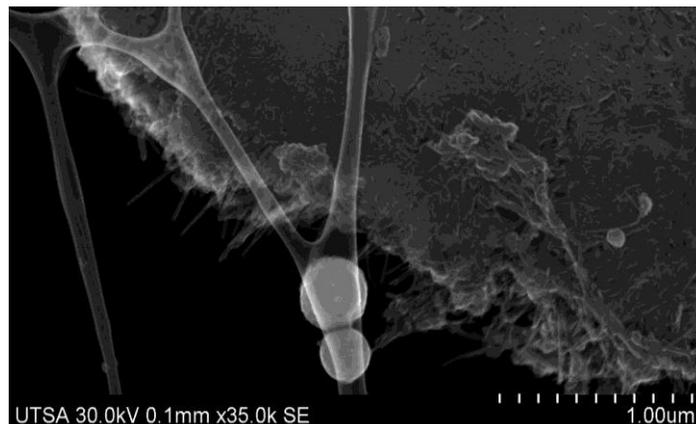


Figura 6.40 Imágenes de un equipo SEM para una muestra calentada durante 45 minutos a 220°C. a) contorno de un cúmulo de nanopartículas de bismuto.

La Figura 6.41 corresponde a imágenes S-TEM del contorno de una de estos aglomerados de nanopartículas y se pueden observar nanotubos largos que sobresalen de cúmulo con hasta 300 nm de largo y 20 nm de diámetro. El acercamiento de la muestra demuestra un canal interior hueco característico de los nanotubos en el que el espesor de la pared del tubo permite afirmar que son nanotubos multicapa.

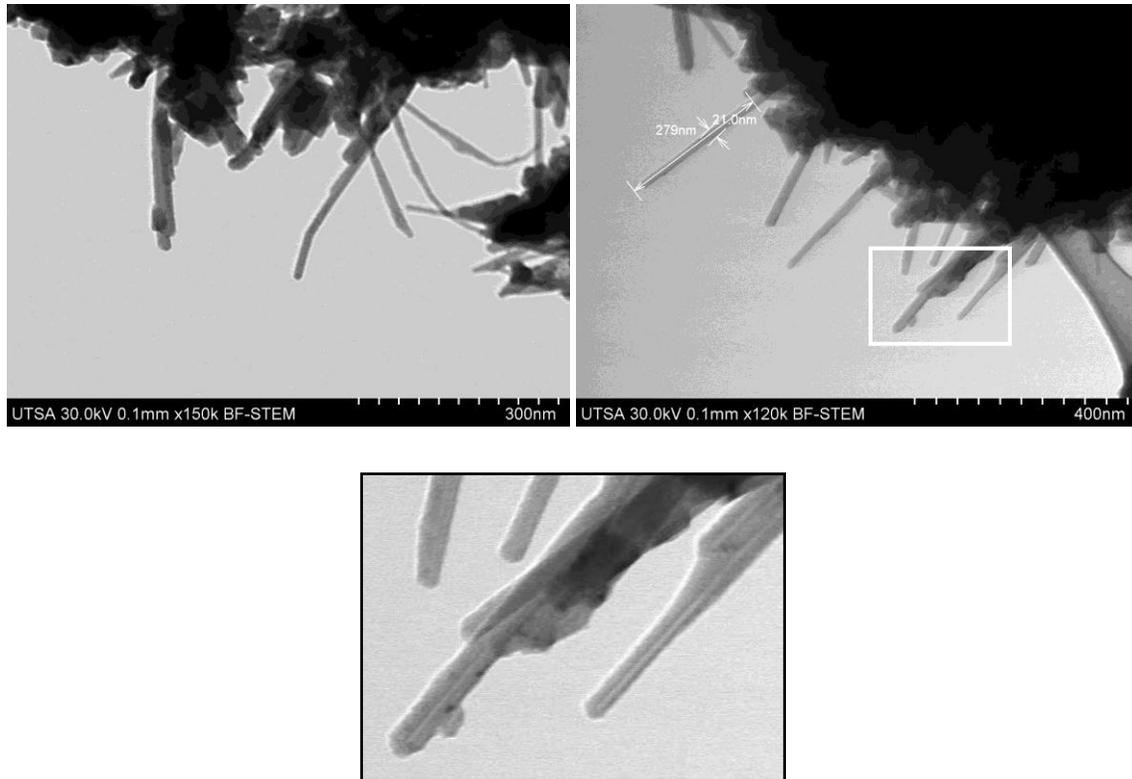


Figura 6.41 Imágenes de un equipo S-TEM para una muestra calentada durante 45 minutos a 220°C. Se observan nanotubos de multicapa de 21 nm de diámetro y de 280 nm de largo (en el acercamiento se puede ver el canal interior de los nanotubos).

Las muestras también fueron analizadas con espectroscopia Raman (ver Figura 6.42). Sin embargo no existe ningún espectro Raman reportado en la literatura para los nanotubos de Bismuto.

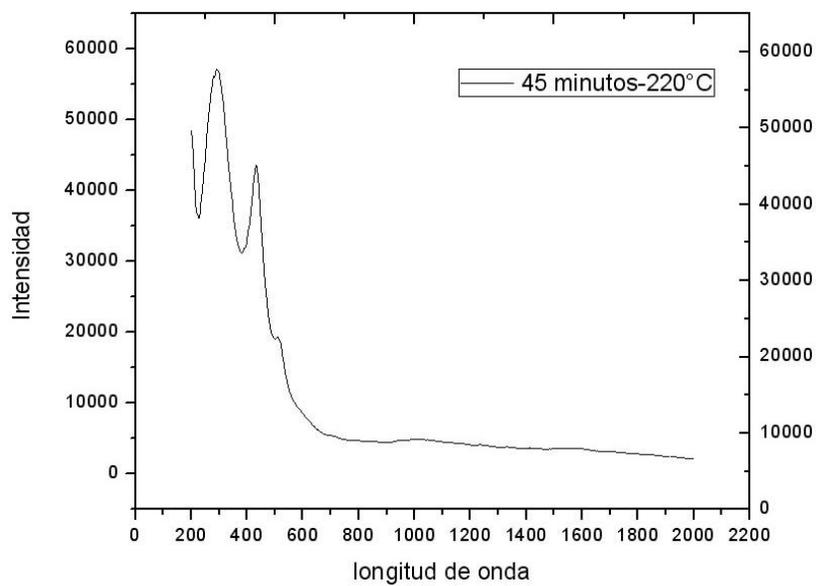


Figura 6.42 Espectroscopia Raman para una muestra calentada durante 45 minutos a 220°C.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo se tienen las siguientes conclusiones:

- Mediante cálculos de química computacional se ha establecido la posible existencia de los nanotubos de bismuto, teniendo estas partículas las siguientes características:
 - Las estructuras son mínimos locales, lo cual implica la estabilidad de las partículas.
 - Hasta un arreglo de (6,6) son nanotubos semiconductores pero en los nanotubos abiertos la conductividad es mejor.
 - Estos nanotubos se pueden unir mediante fuerzas de van der Waals para formar arreglos del tipo honeycomb.

Estos resultados han sido demostrados de manera experimental, al encontrar amplia evidencia de los nanotubos de bismuto en el desarrollo de esta investigación. Más allá de esto, este tipo de cálculos predice la existencia de nanoestructuras de bismuto análogas a los fulerenos de carbono, de las cuales hemos estudiado 5 estructuras: $\text{Bi}_{20}(\text{C}_{5V})$, $\text{Bi}_{24}(\text{C}_{6V})$, $\text{Bi}_{28}(\text{C}_7)$, $\text{Bi}_{32}(\text{D}_{3H})$, $\text{Bi}_{60}(\text{C}_I)$, de estas estructuras concluimos lo siguiente:

- Los fulerenos de bismuto son estructuras que se encuentran en mínimos locales de energía.
- Las estructuras Bi_{20} , Bi_{24} y Bi_{28} son semiconductoras mientras que Bi_{32} y Bi_{60} son conductoras y en todos los casos la presencia de hidrógeno dentro de los fulerenos mejora la conductividad de las estructuras.
- Los cálculos de DFT indican que la densidad gravimétrica de hidrógeno dentro de estas estructuras bismuto pueden alcanzar hasta un 4.04%, sin embargo de los resultados de dinámica molecular se ha concluido la inviabilidad de usar estos fulerenos de bismuto como moléculas

almacenadoras de hidrógeno, esto se debe a que el diámetro de los hexágonos es la mayor abertura en la estructura y mide 0.58 nm lo cual es suficientemente grande para dejar escapar las moléculas de hidrógeno.

- La conductividad de los fulerenos es menor que la de los nanotubos cerrados y a su vez, la conductividad de los nanotubos abiertos es mejor que la de los nanotubos cerrados, por lo que se concluye que la presencia de pentágonos en la estructura reduce la conductividad, además de generar la concavidad de la estructura.
- Mediante la síntesis por irradiación de microondas en condiciones atmosféricas es posible obtener nanopartículas de bismuto de diámetros entre 60 nm y 70 nm en tiempos de calentamiento de 30 minutos. Durante el calentamiento de 60 minutos las nanopartículas aumentan su diámetro hasta 100 nm – 200 nm, y estas se comienzan a aglomerar. Mediante este método de calentamiento se observan también rastros de óxido de bismuto.
- En el calentamiento de bismuto metálico dentro de ampollas al vacío:
- Con un tiempo de 5 minutos en vacío es posible obtener nanopartículas de tamaños de 5-100 nm.
 - Al aumentar el tiempo a 10 minutos la cantidad de estas partículas aumenta y comienzan a aparecer aglomeración.
 - Durante el calentamiento a 15 minutos se forman los nanotubos de bismuto de diámetros de entre 90 y 100 nm con longitudes superiores a una micra.
- En la síntesis con radiación de microondas de vía solvotermal a una temperatura de 200°C,
- El tiempo necesario para obtener nanotubos es desde 15 minutos. Los diámetros de los nanotubos obtenidos son de 1.2-1.4 nm.
 - Mediante esta síntesis tanto en los tiempos de 15 y de 30 minutos se obtienen nanotubos de una sola capa los cuales se unen y alinean

formando la aglomerados del tipo “honeycomb” debido a las fuerzas de Van der Waals.

- Mediante la síntesis por radiación de microondas vía solvotermal, a una temperatura de 220°C:
 - Con un tiempo de calentamiento de 10 minutos se obtienen nanopartículas geométricas con diámetros alrededor de 20 nm y nanotubos de una sola capa con diámetros de 0.8 nm los cuales forman también estructuras “honeycomb”.
 - Con el calentamiento durante 30 minutos se obtienen nanotubos de bismuto de una sola capa y se observa un incremento en el diámetro de los nanotubos a 1.1 nm y esto a su vez provoca que la la union de nanotubos tipo “honeycomb” se forme en menores cantidad con tan solo de 5-2 nanotubos. La longitud de estos nanotubos de bismuto es mayor, lo que provoca el crecimiento no recto de los mismos.
 - Para las muestras calentadas a 220°C durante 45 minutos se obtuvieron nanopartículas esféricas de diversos tamaños con diámetros de hasta 2 μm y nanotubos multicapa de hasta 300 nm de largo y 20 nm de diámetro.

REFERENCIAS

1. Gilbert, H.D. There's Plenty of Room at the Bottom. Reinhold Publishing Corp 1961, p. 228-296.
2. Taniguchi, N. On the Basic Concept of Nanotechnology. International Conference on Production Eng. Tokyo, 1974, p. 18-23.
3. Social implications of nanoscience and nanotechnology. <http://www.nano.gov>
4. Serena, P.A.; Correia, A. Nanotecnología: el motor de la próxima revolución tecnológica, Apuntes de Ciencia y Tecnología, 2003, 9, p. 32-42.
5. Poole, C.P.; Owens, F.J. Introducción a la nanotecnología. Editorial Reverté, 2007, p. 24-25
6. http://www.rel-uita.org/nanotecnologia/medicina_nanologica.htm.
7. <http://www.revistananociencia.ece.buap.mx/5nr2/11Espana%20.pdf>.
8. <http://al-quimicos.blogspot.com/2008/12/bismuto.html>.
9. <http://www.comosehace.cl/procesos/JoselgnacioSanchez/3-5.htm>.
10. <http://www.goodfellow.com/S/Bismuto.html>.
11. Dresselhaus, M.S.; Zhang Z.; Sun X.; Cronin S.B. International Conference on Thermoelectrics, 1988, p. 43.
12. Zhang Z.B.; Ying, J.Y.; Dresselhaus M.S. Bismuth quantum-wire arrays fabricated by a vacuum melting and pressure injection process, J. Mater. Res., 1998. 13, p. 1745-1748.
13. Theodore, L. Nanotechnology: Basic Calculations for Engineers and Scientists. Wiley Interscience, 2006, p. 60-62.
14. Kim S.H.; Choi, Y.S.; Kang, K.Y. Controlled growth of bismuth nanoparticles by electron beam irradiation in TEM, J. Alloys and Compounds, 2007, 427, p. 330-332.
15. Sepulveda G.S.; Villareal E.; Ferrer, N.; Torres C.; Gao X.Z.; Yakaman, M. In situ formation of bismuth nanoparticles through electron beam irradiation, Nanotechnology, 2007, 18, p. 335604.
16. Wegner, K.; Piseri, P.; Vahedi, T.H.; Milani, P.; Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology, J. Phys. D: Appl. Phys., 2006, 39, p. 439-459.
17. Klabunde, K.J.; Treviño, C. Metal atom/vapor approaches to active metal cluster/particles. In Active Metals, Fürstner A. VCH Weinheim, 1996, p. 237-238.
18. Swihart, M.T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. Interface Sci., 2003, 8, p. 127-133.
19. Grass, R.N.; Stark, W.J. Flame Spray synthesis under a non-oxidizing atmosphere: Production of metallic bismuth nanoparticles by reducing flame spray synthesis, J. Nanoparticle Res., 2002, 8, p. 729-736.

20. Lee, G.J.; Lee, H.M.; Rhee, C. K. Bismuth nanopowder electrode for trace analysis of heavy metal using anodic stripping voltametry, *Electrochem Comm.*, 2007, 9, p. 2514-2518.
21. Benoit, R. Bismuth nanoparticles, synthesis and properties. Ph. D. Thesis, Universite D'Orleans, 2005, available at: http://crmd.cnrs-orleans.fr/these/Rapports-pdf/th%E8se_roland_Benoit.
22. Benoit, R. Bismuth nanoparticles: synthesis characterization and novel properties, *The European Physical Journal D*, 2003, 24, p. 123-125.
23. Balan, L.; Schneider, R.; Billaud, D.; Fort, Y.; Ghanbaja, J. A new synthesis of ultrafine nanometre-sized bismuth particles. *Nanotechnology*, 2004, 15, p. 940-944.
24. Balan, L.; Bourget, D. Synthesis of metal/polymer nanocomposite by UV-radiation curing, *European Polymer J.*, 2006. 42, p. 3180-3189.
25. Zhong, G.Q.; Zhou H.L.; Zhang, J.R.; Jia, Y.Q. A simple method for preparation of Bi and Sb metal nanocrystalline particles. *Mater. Lett.*, 2005, 59, p. 2252-2256.
26. Wang, Q.; Jiang, C.; Cao, D.; Chen, Q. Growth of dendritic bismuth microspheres by solution-phase process, *Mater. Lett.*, 2006, 61, p. 3037-3040.
27. Wang, Y.W.; Hong, B.H.; Kim, K.S. Size Control of Semimetal Bismuth Nanoparticles and the UV-Visible and IR Absorption Spectra, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109, p. 7067-7072.
28. Fang, J.; Stokes, K.L.; Wiemann, J.; Zhou, W. Nanocrystalline bismuth synthesized via an in situ polymerization-microemulsion process, *Mater. Lett.*, 2000, 42, p. 113-120.
29. Fang, J.; Stokes, K.L.; Wiemann, J.A.; Zhou, W.L.; Dai, J.; Chen, F.; O'Connor, C.J. *Microemulsion-processed bismuth nanoparticles*, *Mater. Sci. Engin.: B*, 2001, 83, p. 254-257.
30. Wang, Y.W.; Kim, J.S.; Kim, G.H. Quantum size effects in the volume plasmon excitation of bismuth nanoparticles investigated by electron energy loss spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, p.143106.
31. Li, L.Z., Y.; Yang., Y.W.; Huang, X.H.; Li, G.H.; Zhang, L.D. Diameter-depended thermal expansion properties of Bi nanowire arrays, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, p.037912.
32. Cornelius, T.W.; Brötz, J.; Chtanko, N.; Dobrev, D.; Mieke, G.; Neumann, R.; Toimil, M.E. Controlled fabrication of poly- and single-crystalline bismuth nanowires, *Nanotechnology*, 2005, 16 p. S201-S207.
33. Toimil, M.E.; Chtanko, N.; Cornelius, T.W.; Dobrev, D.; Enculescu, I.; Blick, R.H.; Neumann, R. , Fabrication and contacting of single Bi nanowires, *Nanotechnology*, 2004, 15, p. 1041-1045.
34. Tian, Y.; Meng, G.; Biswas, S.K.; Ajanyan, P.M.; Sun, S.H.; Zhang, L.D. Y-branched Bi nanowires with metal–semiconductor junction behavior, *Appl. Phys. Lett.*, 2004. 85, p. 967-969
35. Li, L.; Zhang, Y.; Yang, Y.W.; Li, G.H; Wang, X.; Zhang, L. Synthetic control of large-area, ordered bismuth nanowire arrays, *Mater. Lett.*, 2005, 59, p. 1223-1226.

36. Wang, J.; Liu, G. Templated one-step synthesis of compositionally encoded nanowire tags. *Anal. Chem.*, 2006, 78, p. 2461-2464.
37. Zhang, Y.; Li, L.; Li, G.H., Fabrication and anomalous transport properties of an Sb/Bi segment nanowire nanojunction array, *Nanotechnology*, 2005, 16, p. 2096-2099.
38. Choi, D.S.; Balandin, A.A.; Leung, M.S.; Stupian, G.W.; Presser, N.; Chung, S.W.; Heath, J.R. Transport study of a single bismuth nanowire fabricated by the silver and silicon nanowire shadow masks, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, p.141503.
39. Reppert, J.; Rao, R.; Skove, M.; He, J.; Craps, M.; Tritt, T.; Rao, A.M. Laser-assisted synthesis and optical properties of bismuth nanorods, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 442, p. 334-338.
40. Cheng, Y.T.; Weiner, A.M.; Wong, C.A.; Balogh, M.P.; Lukitsch, M.J. Stress-induced growth of bismuth nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81, p. 3248.
41. Xu, J.; Zhang, W.; Morris, M.A.; Holmes, J.D. The formation of ordered bismuth nanowire arrays within mesoporous silica templates, *Mat. Chem. Phys.*, 2007, 104, p. 50-55.
42. Owen, J.H.; Miki, K.; Bowler, D.R. Self-assembled nanowires on semiconductor surfaces, *J. Mat. Sci.*, 2006, 41, p. 4568.
43. Li, L.Y.; Yang, W.; Huang, X.H.; Li, G.H.; Ang, R.; Zhang, L.D. Fabrication and electronic transport properties of Bi nanotube arrays, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, p. 103119.
44. Li, Y.; Wang, J.; Deng, Z.; Wu, Y.; Sun, X.; Yu, D.; Yang, P., Bismuth Nanotubes: A Rational Low-Temperature Synthetic Route, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, p. 9904-9905.
45. Yang, B.; Cun, L.; Hanmei H.; Yang, X.; Li, Q.; Quian, Y. A room-temperature route to bismuth nanotube arrays, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2003, p. 3699-3702.
46. Chen, Y.; Gong, R.; Zhang, W.; Xu, X.; Fan, Y.; Liu, W. Synthesis of single-crystalline bismuth nanobelts and nanosheets. *Mater. Lett.*, 2005, 59, p. 909-911.
47. Fu, R.; Xu, S.; Lu, Y.N.; Zhu, J.J., Synthesis and Characterization of Triangular Bismuth Nanoplates, *Cryst. Growth Des.*, 2005, 5, p. 1379-1385.
48. Stevens, K.J.; Cheong, K.S.; Knowles, D.M.; Laycock, N.J.; Ayes, A.; Partridge, J.; Brown, S.A.; Hendy, S.C. Electron microscopy of bismuth building blocks for self-assembled nanowires, *Curr. Appl. Phys*, 2006, 6, p. 453-456.
49. Gao L.; Lu, H.; Li, S.F.; Guo, Z. X. Size- and charge-dependent geometric and electronic structures of Bi_n (Bi(-)_n) clusters (n=2-13) by first-principles simulations, *J. Chem. Phys*, 2008, 128, p. 1-9.
50. Zhao, Y.; Zhang, Z.; Dang, H, A simple way to prepare bismuth nanoparticles, *Mater. Lett.*, 2004, 58, p. 790-793.
51. Bisrat. Y.; Luo, Z.P.; Davis, D.; Lagoudas, D. Highly ordered uniform single-crystal Bi nanowires: fabrication and characterization, *Nanotechnology*, 2007, 18, p. 395601.

52. Wang, J.; Wang, X.; Peng, Q.; Li, Y. Synthesis and Characterization of Bismuth Single-Crystalline Nanowires and Nanospheres, *Inorg. Chem.* 2004, 4, p. 7552-7556.
53. Balan, L.S., R.; Billaud, D.; Fort, Y.; Ghanbaja, J. A, *A new synthesis of ultrafine nanometre-sized bismuth particles*. *Nanotechnology*, 2004. **15**(8): p. 940-944.
54. Balan, L.B., D., *Synthesis of metal/polymer nanocomposite by UV-radiation curing*. *European Polymer J.*, 2006. **42**(12): p. 3180-3189.
55. Zhong, G.Q.; Zhou, H.L.; Zhang, J.R.; Jia, Y.Q. A simple method for preparation of Bi and Sb metal nanocrystalline particles, *Mater. Lett.*, 2005, 59, p. 2252-2256.
56. Wang, Q.J., C.; Cao, D.; Chen, Q., *Growth of dendritic bismuth microspheres by solution-phase process*. *Mater. Lett.*, 2007. **61**(14): p. 3037-3040.
57. Gao, Y.; Niu, H.; Zeng, C.; Chen, Q. Preparation and characterization of single-crystalline bismuth nanowires by a low-temperature solvothermal process, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 367, p. 141-144.
58. Ould-Ely, T.; Thurston J.H.; Kumar, A.; Respaud, M.; Guo, W.; Weidenthaler, C.; Whitmire, K.H. Wet-Chemistry Synthesis of Nickel-Bismuth Bimetallic Nanoparticles and Nanowires. *Chem. Mater.* 2005. 17 p. 4750-4754.
59. Park, S.K.; Kang, K.; Han, W.; Vogt, T.; Synthesis and characterization of Bi nanorods and superconducting NiBi particles, *J. Alloys and Compounds*, 2005, 400, p. 88-91.
60. Chen, J.W.; Wu, L.; Chen, L.; Syntheses and characterizations of bismuth nanofilms and nanorhombuses by the structure-controlling solventless method, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, p. 586-591.
61. Changrong S.; Hai-Tao L.; Jia M.L. Bismuth nanotubes: Potential semiconducting nanomaterials, *Nanotechnology*, 2002, 13, p. 746-749.
62. Shih, P.; Shin, I.; A study of the size effect on the temperature-dependent resistivity of bismuth nanowires with rectangular cross-sections, *Nanotechnology*, 2004, 15, p. 1489.
63. Agrawal, B.K.; Singh, V.; Srivastava, R.; Agrawal, S. Effect of spin-orbit interaction on the electronic and optical properties of ultrathin bismuth nanowires—a density functional approach, *Nanotechnology*, 2007, 18, p. 415705.
64. Black, M.R. The optical properties of the bismuth nanowires. Ph. D Thesis, Massachusetts Institute of technology, Cambridge, 2003.
65. Olson, E.A.; Efremov M.Y.; Zhang M. Size dependent melting of bismuth nanoparticles, *J. appl. Phys.*, 2005, 97, p. 034304.
66. Vázquez D.A.; López, H.I.; De La Fuente, I.G.; Aguilar G.J. Síntesis de nanopartículas de ZnS vía microondas, *Ingenierías*, 2008, 11, p. 60-63.
67. Martínez, S.; Serrano, T.; Gómez, I.; Hernández, A. Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS obtenidas por microondas, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V*, 2007, 46, p. 97-101.

68. Kar S.; Chaudhuri S. Controlled Synthesis and Photoluminescence Properties of ZnS Nanowires and Nanoribbons. *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109, p. 3298-3302.
69. Zhu Y.; Bando, Y.; Xue, D.; Golberg, D. Nanocable-Aligned ZnS Tetrapod Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125 p. 16196-16197.
70. Zhao, Q.; Zhang, Z.; Bai, X.; Size-selective Synthesis of Zinc Sulfi de Hierarchical Structures and Their Photocatalytic Activity, *Crystal Growth & Design*, 2007, 7, p. 153-158.
71. Chen, X.; Xu, H.; Zhao, F.; Lin, W.; Lin, G.; Fu, Y. Kinetically Controlled Synthesis of Wurtzite ZnS Nanorods through Mild Thermolysis of a Covalent Organic-Inorganic Network, *Inorg. Chem.*, 2003, 42 p. 3100-3106.
72. Kharissova, O.; Ortiz, U.; Rodríguez, G.; Hinojosa M.; Aguilar, J. Caracterización de nanotubos obtenidos mediante microondas, *Ciencia UANL*, 2005, 8, p. 245-149.
73. Cao, G., *Nanostructures and nanomaterials*, Imperial College Press, 2004, p. 7-9.
74. Tolaymat, T.M.; Badawy, A.M.; Genaidy, A.; Scheckel, K.G.; Luxton, T.P.; Suidan, M. *Science of the Total Environment*, 2010, 408, p. 999 - 1005.
75. HyperChem(TM) Professional 8.0.4 Hypercube, I., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA. (programa computacional)
76. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J.A.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N.J.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, Ö.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J. , *Gaussian 09, Revision B.1*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. (programa computacional)
77. <http://www.chemcraftprog.com>. (programa computacional)
78. Brent F.; Howe, J. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, Springer, 2007 p. 85-93.
79. Ashley R.C.; Colin Nigel, N.E. *Microscopy techniques for materials science*, CRC, 2002, p. 361-362.
80. Mina Y.; Yang, S.; Wang, E.; Zhang, Z. Charged Fullerenes as High-Capacity Hydrogen Storage Media, *Nano Letters*, 2007, 7, p. 2578-2583.
81. Huang, Z.P.; Carnahan, D.L.; Rybczynski, J.; Giersig, M.; Sennett, M.; Wang, D.Z.; Wen, J.G.; Kempa K.; Ren, Z.F. Growth of large periodic arrays of carbon nanotubesh, *Applied Physics Letters*, 2003, 82 p. 460-462.

82. Li, S.; Li, H.; Wang, X.; Song, Y.; Liu, Y.; Jiang, L.; Zhu, D. Super-Hydrophobicity of Large-Area Honeycomb-Like Aligned Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, p. 9274-9276.
83. Kempa, K.; Kimball B.; Rybczynski, J.; Huang, Z.P.; Wu, P. F.; Steeves, D.; Sennett, M.; Giersig, M.; Carnahan, D.L.; Wang, D.Z.; Lao, J.Y.; Li, W.Z.; Ren, Z.F. Photonic Crystals Based on Periodic Arrays of Aligned Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, 2003, 3, p. 13-18.