



INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA A. C.

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

Síntesis y Caracterización de Nanotubos por  
Molienda Mecánica

Tesis que presenta

J. Jesús Velázquez Salazar

Para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias Aplicadas

En la opción de  
Nanociencias y nanotecnología

Codirectores de la Tesis:

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

Prof. Humberto Terrones

Prof. Mauricio Terrones

San Luis Potosí, S.L.P., noviembre de 2006



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis y Caracterización de Nanotubos por Molienda Mecánica**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción Nanociencias y Nanotecnología fue elaborada por **J. Jesús Velázquez Salazar** y aprobada el 30 de noviembre de 2006 por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados para la Tecnología Moderna del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

---

Dr. Emilio Muñoz Sandoval  
(Codirector de la tesis)

---

Dr. Humberto Terrones  
(Codirector de la tesis)

---

Dr. Mauricio Terrones  
(Codirector de la tesis)



## Créditos institucionales

Esta tesis fue elaborada en la división de Materiales Avanzados para la Tecnología Moderna del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del los Doctores Emilio Muñoz Sandoval, Humberto Terrones y Mauricio Terrones.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (93268) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 019 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 30 días del mes de noviembre del año 2006, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Humberto Terrones Maldonado</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Mauricio Terrones Maldonado</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Emilio Muñoz Sandoval</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Facundo Ruiz</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. Fernando Jaime Rodríguez Macías</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS  
EN LA OPCIÓN DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

sustentó el C.

**J. Jesús Velázquez Salazar**

sobre la Tesis intitulada:

*Síntesis y Caracterización de Nanotubos por Molienda Mecánica*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Emilio Muñoz Sandoval**  
**Dr. Humberto Terrones Maldonado**  
**Dr. Mauricio Terrones Maldonado**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 19:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fé el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 30 días del mes noviembre de 2006.

**L.C.C. Ivonne Lizette Cuevas Velez**  
Jefa del Departamento de Asuntos Escolares

**Dr. Marcial Bonilla Martín**  
Secretario Académico



*Con todo cariño a mi madre*  
*Ma. Velia Salazar Rodríguez.*

*A la memoria de mi padre*  
*Ramiro Velázquez Robles.*

*A mis hermanos*  
*Por todo su apoyo y cariño*

*A mis sobrinos*

# Agradecimientos

Por valiosa dirección en la elaboración de este trabajo de tesis

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

Dr. Humberto Terrones Maldonado.

Dr. Mauricio Terrones Maldonado.

Al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán, por su apoyo y confianza.

Por su colaboración en la revisión de esta tesis:

Dr. Fernando Jaime Rodríguez Macías.

Dr. Facundo Ruiz

Por sus comentarios al: Dr. Florentino López Urías.

Daniel Ramírez-González

Lisette Noyola

Gricel Ramírez Manzanares.

A las instituciones:

*Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)*

*Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICyT)*

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N*

(CINVESTAV-unidad Querétaro)

Por su apoyo y facilidades brindadas en la realización de este trabajo de tesis.

# Resumen

En este trabajo se presentan los resultados concernientes a la síntesis y caracterización de nanotubos de nitruro de boro producidos por un método de molienda mecánica-tratamiento térmico. Este método consta de dos pasos: molienda mecánica seguido de un tratamiento térmico. En la primera etapa, el polvo amorfo es obtenido por la molienda mecánica, y es seguido por el calentamiento de los polvos amorfos de BN a 1100°C por 4 horas en una atmósfera de Ar, los nanotubos crecen durante la segunda etapa. Usando el estado de arte de las técnicas de caracterización, propusimos un mecanismo de crecimiento para la formación de nanotubos de BN. Este mecanismo se basa en la aglomeración cristalización y precipitación del material de BN alrededor de las nanopartículas partícula de Fe que se surgen del vial. Un mecanismo de deslizamiento de los conos en crecimiento es el responsable para la formación de los nanotubos de tipo bambú. Adicionalmente, se presentan los resultados obtenidos para el caso del disulfuro de molibdeno y otras combinaciones.

# Abstract

In this work reported results concerning to the synthesis and characterization of boron nitride nanotubes produced by a ball-milling-annealing method. The method involves two separate steps: mechanical milling followed by thermal annealing. In the first step, the amorphous powders were obtained after ball-milling, and followed by annealing amorphous BN powders at 1100°C for 4 hours in an Ar atmosphere, nanotubes growth during the second step. Using state-of-the-art characterization techniques, we proposed a novel growth mechanism accounting for the formation of BN nanotubes. This mechanism is based on the agglomeration, crystallization and precipitation of BN material around Fe-based alloyed nanoparticles arising from the ball-milling container. A sliding mechanism of the growing BN cups is responsible for the formation of the bamboo-shaped tubes. Additionally, the results obtained for the case of molybdenum disulfide and other combinations appear.

# Índice general

<b>1. Introducción: Nanoestructuras a Partir de Grafito y Otros Materiales Laminares</b>	<b>1</b>
<b>2. Aleado Mecánico y Tratamientos Térmicos</b>	<b>17</b>
2.1. Método del Aleado Mecánico/Molienda Mecánica . . . . .	18
2.2. Tratamiento Térmico . . . . .	24
2.3. Propiedades Mecánicas de los Materiales . . . . .	25
2.3.1. Aleación Dúctil-Dúctil . . . . .	25
2.3.2. Componentes dúctil-quebradizas . . . . .	26
2.4. Conclusiones . . . . .	29
<b>3. Producción de Nanotubos de Nitruro de Boro por Molienda Mecánica</b>	<b>34</b>
3.1. Introducción . . . . .	34
3.2. Antecedentes . . . . .	37
3.3. Desarrollo Experimental: Síntesis de Nanotubos de BN por Molienda Mecánica . . . . .	42
3.4. Resultados . . . . .	44
3.4.1. Difracción de Rayos X . . . . .	44
3.4.2. Análisis Térmico de los Polvos de BN . . . . .	48
3.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido de los Polvos Molidos y Tratados Térmicamente . . . . .	51
3.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión de Nanotubos de BN . . . . .	55
3.5. Mecanismo de Crecimiento de Nanotubos de BN . . . . .	66

3.6. Discusión . . . . .	73
3.7. Conclusiones . . . . .	74
<b>4. Nanoestructuras de <math>MoS_2</math></b>	<b>81</b>
4.1. Introducción . . . . .	81
4.2. Producción de Nanoestructuras de $MoS_2$ mediante Molienda Mecánica y Tratamiento Térmicos . . . . .	94
4.3. Desarrollo Experimental: Nanoestructuras de Formadas a partir de Mo- 75 %at. de S . . . . .	95
4.4. Resultados . . . . .	96
4.4.1. Difracción de Rayos X de los Polvos Producidos con 25 %at. de Mo y 75 %at. de S . . . . .	96
4.4.2. Nanoestructuras Formadas Utilizando Mo-67 % at. de S . . . . .	99
4.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Nanoestructuras de $MoS_2$ . . . . .	103
4.4.4. Microscopía electrónica de Transmisión de Nanoestructuras de $MoS_2$ . . . . .	106
4.5. Discusión . . . . .	115
4.6. Conclusiones . . . . .	116
<b>A. Synthesis and state of art characterization of BN bamboo-like nanotubes: Evidence of a root growth mechanism catalyzed by Fe</b>	<b>121</b>
<b>B. Síntesis de Nanoestructuras de <math>BNC-Fe</math></b>	<b>129</b>
B.1. Nanoestructuras de $(BN)_x C_y Fe_z$ . . . . .	129
B.2. Desarrollo Experimental . . . . .	129
B.3. Resultados . . . . .	130
B.3.1. Difracción de Rayos X . . . . .	130
B.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	133
B.4. Mecanismos de Crecimiento de Tubos Huecos . . . . .	138
B.5. Discusión . . . . .	138
B.6. Conclusiones . . . . .	140

<b>C. Síntesis de Nanoestructuras de <i>BN-Fe</i></b>	<b>143</b>
C.1. Nanoestructuras de BN-Fe . . . . .	143
C.2. Resultados . . . . .	144
C.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	144
C.3. Discusión . . . . .	145
C.4. Conclusión . . . . .	145
<b>D. Variante en la Síntesis de Nanoestructuras de <i>MoS<sub>2</sub></i></b>	<b>148</b>
D.1. Composición de Mo-67 %at S . . . . .	148
D.2. Resultados . . . . .	149
D.2.1. Difracción de Rayos X . . . . .	149
D.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	151
D.3. Discusión . . . . .	152
D.4. Conclusiones . . . . .	153
D.5. Composición de Mo-67 %at S. (2) . . . . .	154
D.6. Resultados . . . . .	154
D.6.1. Difracción de Rayos X . . . . .	154
D.6.2. Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	156
D.7. Discusión . . . . .	159
D.8. Conclusión . . . . .	161

# Índice de figuras

1.1.	Representación esquemática de los sistemas conocidos como: “bottom to up” y el “top to bottom”. El llamado “bottom to top” es partir de bloques constructores, cúmulos de átomos o moléculas, para construir un material nanoestructurado. La otra aproximación es el llamado “top to bottom” mediante el cual partimos de un material en bulto reduciéndolo a partes nanoscópicas mediante una descomposición estructural. . . . .	2
1.2.	(a) Estructura de fullerita ( $C_{60}$ ) formando un cristal cúbico centrado en las caras (Terrones, <i>et. al.</i> [4]). (b) Es una imagen de SEM de nanotubos alineados fabricados por el método spray pyrolysis [7] . . . . .	3
1.3.	Se muestran las imágenes en HRTEM de fullerenos inorgánicos, donde (a) corresponde a una estructura de un fullereno inorgánico de $MoS_2$ , y (b) es un fullereno inorgánico de $WS_2$ [27] . . . . .	4
1.4.	Estructura atómica de nitruro de boro hexagonal (Terrones, <i>et. al.</i> [30]). . . . .	5
1.5.	En la imagen (a) se muestra el molino Spex 8000, y en la imagen (b) el vial de acero	6
1.6.	En las imágenes de TEM (a) y (b) se muestran nanotubos de BN obtenidos, después de un calentamiento a $1300^\circ C$ por 10 horas en $N_2$ , partiendo de material previamente molidos por 140 horas [57]. . . . .	7
1.7.	La imagen (a) es una estructura laminar de $MoS_2$ , en la imagen (b) se muestra la estructura laminar de $WS_2$ . . . . .	8
1.8.	En la imagen (a) es una micrografía de TEM de un fullereno multicapa de $MoS_2$ [63], y (b) es una imagen de alta resolución de un nanotubo de multicapas de $MoS_2$ [27]. Por otro lado, en la imagen (c) de HRTEM se observan dos tipos de estructuras, un pequeño nanotubo de $WS_2$ y partículas metálicas encapsuladas por las multicapas de $WS_2$ [27] . . . . .	8

2.1.	En la imagen (a) se muestra el vial, bolas de acero inoxidable y polvo de BN antes de realizar la molienda, se introduce el polvo de BN junto con las bolas de acero inoxidable en vial como se observa en la imagen (b) y el vial es cerrado en una atmósfera inerte. En la imagen (c) se muestra como el vial es colocado en el brazo del molino de bolas Spex 8000D. La imagen (d) muestra el molino Spex 8000D .	19
2.2.	Esquema pictórico del proceso de la repetida fragmentación y coalescencia de polvos durante el aleado mecánico. Se muestran los diferentes eventos que pueden ocurrir dependiendo del ángulo de impacto. La fractura dinámica es favorecida por los impactos normales a la superficie de las partículas. Cuando el ángulo de impacto cambia, otros tipos de fractura pueden darse como son el forjado de fractura o el cizallamiento. El aleado directo es una coalescencia debido al impacto normal a la superficie de la partícula. Con otros ángulos de impacto, el aleado indirecto es el más recurrente durante el mecanismo de coalescencia. . . . .	20
2.3.	Tres posibles mecanismos de fractura durante el AM, (a) la fractura forjada es el mecanismo de fragmentación. Estas fracturas son formadas por los severos impactos en la circunferencia de las partículas. (b) Fractura de cizallamiento, la fractura se forma de manera perpendicular al eje menor de la partícula. (c) Fractura dinámica, la separación es producida por el efecto de la reflexión de la tensión de la onda. . . . .	21
2.4.	Tamaño de grano/partícula en función del tiempo de molienda, el refinamiento del polvo se incrementa con la alta energía de la molienda, la razón de peso bolas-polvo, la baja temperatura, etc. . . . .	22
2.5.	Micrografía electrónica de barrido de un sistema dúctil-dúctil (Ag-Cu) donde se muestra la evolución de los pliegues laminares durante la molienda 2.5. . . . .	26
2.6.	Deformación característica de polvos aleados mecánicamente . . . . .	27
2.7.	Esquema de la evolución microestructural durante la molienda de una combinación de polvos dúctil-quebradizo. Este es un caso típico de dispersión de óxidos .	28
3.1.	El Mecanismo de crecimiento de nanotubos de BN [30] . . . . .	36
3.2.	Estructura de grafito y nitruro de boro (BN) . . . . .	38

3.3.	En la imagen (a-b), se muestra el apilamiento de las capas para las estructuras h-BN y r-BN, las cuales son representadas como $ab' ab' \dots$ o $abcabc \dots$ respectivamente. Las imágenes c y d, son las proyecciones de w-BN y c-BN respectivamente en un plano $(11\bar{2}0)$ o $(1\bar{1}0)$ , las diferentes posiciones en el apilamiento están denotadas por 1, 2 y 3 a lo largo del eje c. . . . .	39
3.4.	Imágenes de HRTEM de nanotubos de BN, en la imagen (a) se muestra un nanotubo de multicapas de BN, y en la imagen (b) se tiene un nanotubo de BN con una partícula metálica en la punta [6]. . . . .	39
3.5.	Imágenes típicas de HRTEM de nanotubos de BN, se observan nanotubos conteniendo varias capas: seis (a), tres (b), dos (c) y una (d) [7] . . . . .	40
3.6.	(a) imagen de HRTEM de un nanotubo de triple capa con una partícula metálica en la punta. (b) Partícula metálica junto con las capas de BN [8]. . . . .	40
3.7.	imagen de TEM que muestra: (a) varios nanotubos de BN; (b) imagen típica de un nanotubo de BN, este tiene un diámetro de 100nm, y con un espesor de pared de 10 nm, las flechas indican la abertura en ambos extremos[9, 10]. . . . .	41
3.8.	(a) imagen del molino de bolas Spex 8000D; (b) imagen de una horna de tubo thermolyne 1200 . . . . .	43
3.9.	Patrón de difracción de rayos X de BN con diferentes tiempos de molienda . . . . .	45
3.10.	Patrones de difracción de rayos X de BN con para diferentes tiempos de molienda después del tratamiento térmico . . . . .	46
3.11.	Se comparan los patrones de XRD para la muestra de BN (a) sin molienda, (b) y con 60 horas de molienda, (c) Patrón de XRD de la muestra (b) con un tratamiento térmico a $1100^{\circ}C$ por 4 horas en un flujo de $N_2$ . . . . .	47
3.12.	Comparación de los patrones de DRX para la muestra de BN, (a) sin molienda, (b) con 72 horas de molienda, (c) la muestra mostrada en (b) con un tratamiento térmico a $1100^{\circ}C$ por 4 horas en un flujo de $N_2$ . Se observa la transición de la fase amorfa a una fase cristalina de BN . . . . .	48
3.13.	En la imagen se muestran las mediciones de TGA y DTA, obtenidas de polvo de BN molidos 60 y 72 horas. Observando dos procesos de estructuración para obtener una estructura estable de BN, durante el calentamiento de la muestra de BN con una razón de $\frac{20^{\circ}C}{min}$ con un flujo de gas de $N_2$ . . . . .	50

3.14. Micrografías de microscopía de barrido de los polvos de BN con un tiempo de molienda de 14(a), 20(b) y 72 (c, d) horas. En (a y b) su morfología es una estructura compacta formada por hojuelas aglomeradas, mientras que en (c,d) se observan nanopartículas conformando un aglomerado. . . . .	52
3.15. Las imágenes de microscopía de barrido (a-d) muestran nanotubos de BN producidos después del calentamiento de los polvos amorfos de BN, obtenidos al moler h-BN por 60 horas (a-b) y 72 horas (c-d). Es importante observar que estas fibras están sujeta siempre a una partícula (señalada con las flechas negras). . . . .	54
3.16. Espectro de EDX de la nanopartícula del metal (derecha), mostrado en la imagen de TEM (izquierda), la cual está situada en el extremo de un nanotubo típico de tipo bambú de BN. El tubo fue crecido después de que los polvos amorfos de BN se calentaran a 1100°C por 4 horas en atmósfera de $N_2$ . El BN amorfo fue obtenido después de 72 h de molienda mecánica. La partícula es claramente una aleación formada por Fe ( 94 %), Ni (5 %), y el Cr (1 %). La composición de esta aleación es debida a la pared del recipiente de acero usado como dispositivo de molienda. La señal de Cu es debida a la rejilla usada para analizar la muestra por TEM. . . . .	56
3.17. Mapeo elemental de dos nanotubos de BN utilizando la técnica de EELS. Los nanotubos BN fueron obtenidos después del calentamiento de las muestras por 4 h en $N_2$ , las cuales fueron molidas previamente por 60 h (a-d) y 72 h (e-i). (a) y (e) corresponden a las imágenes campo claro de los nanotubos de BN; (b) y (f) son los mapas de B; (c) y (g) corresponden a los mapas del N; (d) y (h) son los mapas del Fe; y (i) es el mapeo de C que corresponde a la malla de carbono que es parte de la rejilla de TEM. De estos mapeos, es claro que el B y la N existen dentro de la misma región del tubo, y se encuentran distribuidos de forma homogénea dentro de la nanoestructura. . . . .	57
3.18. Espectro de EELS obtenido de un nanotubo típico de BN que muestra los picos 188 y 401 eV, correspondientes a los bordes de ionización de la capa k del B y N respectivamente. Hay que notar que los picos de B y de N exhiben las interacciones $\pi^*$ y $\sigma^*$ , características estructurales de la hibridación $sp^2$ . . . . .	58

- 3.19. Imágenes de HRTEM (a-f) de un nanotubo de BN producido por el calentamiento de los polvos amorfos BN molidos por 72 horas. Los filamentos consisten en estructuras apiladas divididas en compartimientos en forma de cono o bambú, alineadas a lo largo del eje del tubo, que adoptan la morfología de la partícula de la aleación metálica; (b) es una ampliación de la región de (a) marcada dentro de un cuadro que exhibe el apilamiento de los planos, cuando existen planos adicionales de BN estos adoptan la morfología cónica (el espacio interplanar es de 0.33 nm); (c,f) imágenes de HRTEM de un extremo del nanotubo de BN que contiene la partícula Fe; (d,e) es un aumento del área seleccionada mostrada en (c) donde se muestra una partícula policristalina que indica la carencia de la correlación epitaxial entre las partículas del metal y planos depositados de BN (002) con una distancia entre los planos de 0.38 nm. Las imágenes muestran diversas orientaciones cristalinas de la partícula aglomeradas (véase las líneas paralelas blancas). . . . . 59
- 3.20. (a) Imagen que corresponde a un nanotubo de tipo bambú por contraste Z, donde el área brillante corresponde a la presencia del elemento de Fe y la región con menos contraste denota al BN y al carbono, (b) es la punta del nanotubo en contraste z, donde se observan las partículas de Fe formando el aglomerado, (c) es el mapeo de los elementos individuales de Fe y (d) de N . . . . . 61
- 3.21. (a) Imagen de contraste Z, de la interfase entre las partículas de Fe y las capas de BN. (a) Aquí se observan distintos contrastes de cada elemento en el tubo, la parte más brillante corresponde al Fe y la de menor brillo corresponde a BN, (b) es una imagen que muestra el aglomerado de partículas metálicas de Fe. (c) imagen de contraste Z de un nanotubo de tipo bambú en el cual se observan las cavidades cónicas, se muestra además el perfil del nanotubo de BN con un diámetro externo de  $0.0425 \mu m$  . . . . . 62
- 3.22. Imagen (a) de HRTEM, donde se pueden observar los planos apilados de BN que conforman la pared del nanotubo, Las flechas indican dislocaciones; (b) se muestra el espectro de EELS mostrando las capas de ionización para el B y el N en la capa K, tomado del recuadro de la imagen a. . . . . 63

3.23. (a) Imagen de HRTEM de una partícula poliedral de Fe encapsulada en BN durante el calentamiento de los polvos previamente molidos durante 60 horas; (b) corresponde a la transformada de Fourier de la imagen mostrada en (a), en la cual se pueden observar halos que indican la presencia de BN (espaciamiento interplanar BN (002) = 0.339 nm) y de Fe = 0.1836 nm . . . . .	64
3.24. La imagen de TEM muestra (a) la morfología de una hojuela formada a partir de las capas turbostráctico, así como los nanoarcs, (b) imagen que corresponde a una barra u hojuela de BN; en la imagen (c), se muestra la transformada de Fourier, donde se observa un halo producido por por los planos policristalinos de BN (0.334 nm). La figura (d) es una imagen de auto correlación donde se muestran las dislocaciones al reconstruir la transformada de Fourier . . . . .	65
3.25. (a) Imagen de TEM de polvo amorfo de BN y partículas metálicas, se observa la etapa inicial de encapsulación de las partículas metálicas de Fe-Ni-Cr por las capas cristalinas de BN. (b) se muestra de manera esquemática las partículas inmersas en polvo de BN amorfo. . . . .	66
3.26. (a) imagen de TEM de un nanotubo de BN donde se observa una partícula catalizadora en un extremo, (b-c) son imágenes ampliadas de la pared del nanotubo de BN, observándose los planos cristalinos apilados de BN. (d) imagen de las capas curvas apiladas formando un cono. . . . .	67
3.27. (a) Imagen de TEM donde se observa la partícula metálica y las capas cristalinas de BN que toman la forma de la partícula metálica, y las cavidades que se formaron después del desplazamiento de las capas curvas de BN, (b) imagen del esquema de crecimiento del nanotubo de BN donde se muestra el desplazamiento y la forma que toman las capas cristalinas de BN de la partícula metálica . . . .	68
3.28. (a) un aglomerado de partículas metálicas de Fe-Cr-Ni con distintas orientaciones cristalinas. (b) ampliación de las partículas metálicas aglomeradas, mostrando distintas distancias interplanares y diferentes orientaciones cristalinas. (c) Imagen de contraste Z en la cual se muestra un aglomerado de partículas metálicas de distintos diámetros y es posible notar las capas cristalinas de las paredes del nanotubo de BN. (d) esquema de la segunda etapa de crecimiento del nanotubo de BN donde se hace notar el aglomerado de partículas metálicas cristalinas. . . .	69

3.29. Las imágenes (a-d) de TEM muestran la etapa final del crecimiento, en cada nanotubo de BN de tipo bambú se puede observar el extremo con el aglomerado de partículas metálicas. La imagen (e) muestra el esquema en la etapa final del crecimiento del nanotubo de BN. . . . .	70
3.30. Mecanismo propuesto de crecimiento de nanotubos de BN: (a-g) muestran los productos obtenidos por la molienda de los polvos de h-BN y partículas de Fe, Ni, Cr presentes en el vial. Conforme se calienta esta mezcla, las partículas metálicas se agrupan y los planos de BN comienzan a cristalizarse alrededor de ellas. Las nanopartículas de Fe, Ni, Cr se esparcen en el material amorfo de BN de manera heterogénea durante la molienda como se puede observar en la imagen (a); al aumentar la temperatura, el material de BN comienza a emigrar y se precipita. Las capas cristalinas adoptan la forma de la nanopartícula de Fe (ver imagen (b)). La primera estructura cristalina de BN en forma cónica se desliza debido a las tensiones mecánicas en el interior de las capas cristalinas, y son liberadas cuando se desliza dejando un espacio vacío entre la partícula metálica y las capas cristalinas de BN (c); con respecto a la imagen (d), el proceso anterior es constante, y las nanopartículas metálicas de Fe, Ni, Cr tienden a aglomerarse; en la imagen (e), se observa la fusión de varias partículas metálicas, aumentando su tamaño y como resultado se observa un incremento en las capas y con curvatura precipitada de BN; de la imagen (f), se muestra el proceso de la aglomeración del metal, así como el desplazamiento continuo de las capas curvas, dando como resultado el crecimiento del nanotubo; en la imagen (g) la partícula de Fe alcanza un tamaño crítico que inhibe la formación de las capas adicionales de BN, y se interrumpe el proceso de crecimiento. . . . .	72
4.1. Dibujo esquemático de las capas MoS <sub>2</sub> y grafito. . . . .	82
4.2. (a) imagen de TEM de un tubo de WS <sub>2</sub> ; (b) imágenes de estructuras de fullerenos inorgánicos [1, 4, 5]. . . . .	82
4.3. (a) Micrografía de SEM de fibras de MoS <sub>2</sub> , (b) imagen de TEM de tubos de MoS <sub>2</sub> , (c) imagen de TEM de tubos huecos de MoS <sub>2</sub> [6] . . . . .	83

4.4.	(a) imagen de un modelo octaedral que muestra la subred del Mo. (b) son imágenes de TEM donde se muestran estructuras cerradas de tres capas cambiando su inclinación de 10° y 20° [9]. . . . .	83
4.5.	(a) Imagen de SEM que muestra los manojos de tubos, (b) imagen de TEM que muestra las puntas de los racimos. Las imágenes de HRTEM de la sección transversal del racimo: (c) nanotubos de $MoS_2$ , y (d) en una imagen que muestra la distancia centro-centro de dos tubos [10, 11]. . . . .	84
4.6.	Imagen de SEM de un microtubo hueco de $MoS_2$ [10, 11]. . . . .	85
4.7.	(a) Imagen de SEM de nanotubos de $WS_2$ , (b) imagen típica HRTEM de un nanotubo de $WS_2$ , (c-e) imágenes de diferentes puntas cerradas, conteniendo posibles defectos [12]. . . . .	85
4.8.	(a) Imagen de SEM de nanotubos de $HfS_2$ , (b-c) imágenes de baja resolución de TEM de nanotubos de $HfS_2$ donde se observan puntas rectangulares cerradas(d) imagen de HRTEM de un nanotubo de $HfS_2$ , se observan las franja de la red con una separación de 5.8 Å [13] . . . . .	86
4.9.	(a) Imagen de TEM de baja resolución de nanoestructuras de $ZrS_2$ mostrando nanorods, onions y además de nanotubos, (b) imagen de TEM de un solo nanotubo [13]. . . . .	87
4.10.	(a) Imagen obtenida por SEM de nanoestructuras de $TaS_2$ ; (b) imagen de TEM de baja resolución de nanotubos de $TaS_2$ [13]. . . . .	87
4.11.	(a) Imagen de HRTEM de un nanotubo de $WS_2$ de diámetro de 73 nm y con distintos espesores en la pared del tubo. (b) Imagen de dos nanotubos de $WS_2$ enredados con diámetros de 15 nm y el periodo de la espiral de 110 nm, (c) imagen de un microlistones de $WS_2$ con un diámetro de 0.2 $\mu m$ , junto un nanotubo de 50 nm de diámetro [11] . . . . .	88
4.12.	(a) Micrografía de SEM de nanotubos de $WS_2$ ; (b) imagen de TEM de un nanotubo de multicapas de $WS_2$ , la distancia entre las dos capas es de 0.62 nm [20]. . . . .	88

4.13. (a) Imagen de HRTEM de un nanotubo de MoS <sub>2</sub> , (b) imagen de nanotubos de MoS <sub>2</sub> abiertos terminado en forma triangular. (c) Patrón difracción de electrones de un nanotubo de MoS <sub>2</sub> mostrando en la parte superior derecha un patrón de difracción en zigzag, (d) es una imagen simulada de un nanotubo zigzag de MoS <sub>2</sub> , a lo largo del eje del tubo (el eje c), y el patrón de difracción simulado de una sola capa zigzag [18]. . . . .	89
4.14. (a) Esquema experimental de un reactor vertical para sintetizar nanopartículas de fullerenos inorgánicos de MoS <sub>2</sub> : a-tubo interno; b-tubo middle; c-boquillas; d-tubo externo; (b) volatilizador del reactor interno [20]. . . . .	90
4.15. (a) Imagen de TEM de nanopartículas de fullerenos inorgánicos de MoS <sub>2</sub> de estructura de capas concéntricas. La distancia entre dos caps es de 0.62nm [20]; (b) Imagen de fullerenos inorgánicos de MoS <sub>2</sub> con distintos tamaños (c) 200nm y (d) 2000 Å [21] . . . . .	91
4.16. (a) imagen que muestra fullerenos inorgánicos y nanotubos de WS <sub>2</sub> , sometido a una presión de 9.73 GPa, sin sufrir ninguna deformación; (b) imagen de un fullereno hueco de WS <sub>2</sub> sometido a una presión de 23.6 GPa, mostrando defectos en su estructura marcados por las flechas; (c) imagen que muestra un daño considerable en el fullereno de WS <sub>2</sub> en las capas indicado por la flecha, una presión de 20.4 GPa. (d) Imagen de un fullereno de MoS <sub>2</sub> a una presión de 24.6 GPa, donde se observa que no presenta deformaciones [24]. . . . .	92
4.17. Diagrama de fase binario de Mo-S . . . . .	95
4.18. Patrones de difracción de rayos X de los polvos de Mo-75 % at. S con diferentes tiempos de molienda. . . . .	97
4.19. Patrones de difracción de rayos X de la composición de Mo-75 % at. S con tratamiento térmico a 1000°C en una atmósfera de N <sub>2</sub> por 4 horas, en donde se puede apreciar las distintas transformaciones de fase en función del tiempo de AM. . .	98

4.20. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de la composición Mo-75 % at. S con tratamiento térmico a $999^{\circ}C$ en un flujo de $N_2$ por 4 horas y sin tratamiento térmico. Los patrones de XRD con 20, 37 y 51 horas de AM ver figura 4.20 (a,c y e)) muestran la superposición de las fases cristalinas de S y Mo, en donde no se pueden observar cambios en su estructura. Los cambios estructurales son observados después del calentamiento de los polvos, para los tiempos de 20, 37 y 51 horas. Las fases formadas son $MoO_2$ , Mo, $Mo_2S_3$ , $MoS_2$ y $MoO_3$ ver la figura 4.20 (b,d y f) . . . . .	100
4.21. Patrón de difracción de rayos X de la composición de Mo-75 % at. S, con 68 horas de AM y con tratamiento térmico a $999^{\circ}C$ en un flujo de $N_2$ por 4 horas, se formaron las fases de $MoS_2$ , $Mo_2S_3$ y $MoO_2$ . . . . .	101
4.22. (a) Patrón de difracción de rayos X de la composición de Mo-67 %at S, que corresponde a la muestra con 51 horas de AM, en la cual se puede observar que las partículas de azufre se difundieron dentro de las capas laminares de molibdeno. La fig. (b) corresponde al patrón de XRD, de la muestra calentada a una temperatura de $600^{\circ}C$ por 4 horas en un flujo de $N_2$ de donde se puede comprobar la cristalización de las nanopartículas características de la fase de $MoS_2$ . . . . .	102
4.23. Micrografías de SEM que corresponden a los productos del aleado mecánico de polvos de Mo-75 %at S después de 37 y 51 horas respectivamente. Notar las fracturas en (a) debido a la transferencia de energía mecánica por la molienda. . . . .	103
4.24. Micrografías de SEM, de la composición Mo-75 %at S con un tiempo de molienda de 20 y 37 horas, con tratamiento térmico a $999^{\circ}C$ en un flujo de $N_2$ por 4 horas. En las figuras (a) y (b) se observan apilamientos estructurales en distintas direcciones de partículas de distintos tamaños. . . . .	104
4.25. Micrografía de la composición Mo-75 %at S con un tiempo de aleado mecánico de 51 horas, seguido de un tratamiento térmico. Se muestra un aglomerado de fibras de óxido de molibdeno, con una longitud de aproximadamente $3 \mu m$ y un diámetro de 600 nm. . . . .	105

4.26.	Micrografía de barrido de la muestra con composición Mo-75 %at S con un tiempo de AM de 68 y 83 horas, con tratamiento térmico a $999^{\circ}C$ en flujo de $N_2$ por 4 horas. Se observan estructuras adheridas al aglomerado compacto (a) y (b), para 83 horas de AM se tiene una morfología de barras sobre la superficie del aglomerado. . . . .	105
4.27.	La imagen de TEM muestra la distancia interplanar de 0.623 nm, en dirección (002), lo que es equivalente al apilamiento de los planos triples de $MoS_2$ , que son similares a los del grafito. . . . .	106
4.28.	(a) Imagen de TEM característica del $MoS_2$ producido en este estudio, con una distancia entre los planos de 0.624 nm; (b) se muestra que la distancia entre los planos es de 0.625 nm y 0.271 nm respectivamente. . . . .	107
4.29.	(a) Imagen de HRTEM de $MoS_2$ donde se observa un patrón hexagonal sobre la superficie. Los puntos brillantes son los sitios que ocupa el Mo. (b) Imagen ampliada de una sección tomada de la figura (a), donde identificaron las posiciones de los átomos de S y Mo, obteniendo la distancia Mo-Mo que corresponde al parámetro de red $a=0.313\text{ nm}$ . . . . .	108
4.30.	Estructura cristalografica de 2H- $MoS_2$ [33]. . . . .	108
4.31.	Imágenes de TEM de una nanopartícula de $MoS_2$ , con una distancia entre los planos de 0.623 nm (a) y 0.271 nm que corresponde a la distancia entre los átomos, en la imagen (b). . . . .	109
4.32.	(a) imagen de la celda unitaria hexagonal de $MoS_2$ , (b)imagen de una triple capa de coordinación prismática trigonal alrededor del átomo de Mo, con seis átomos de S enlazados. La imagen (c) muestra las distancias obtenidas para el prisma trigonal Mo con los átomos de S. La distancia interplanar medida para este tipo de estructura hexagonal de $MoS_2$ es de 0.623 nm. Las imágenes (d-f) muestran el análisis de las distancias entre los átomos. . . . .	110
4.33.	Imágenes de TEM de partículas de $MoS_2$ producidas en este trabajo (a) muestra un listón que consiste de tres capas de $MoS_2$ mientras que en (b) se observa una partícula posiblemente de $MoO_x$ cubierta con $MoS_2$ . Las distancias interplanares corresponden a 0.64 nm. . . . .	110

4.34. Imagen (a) de TEM de una estructura de MoS <sub>2</sub> , y (b) patrón de difracción de electrones, simulado (o transformada de Fourier) mostrando la distancia de los planos del MoS <sub>2</sub> . . . . .	111
4.35. La imagen muestra el arreglo cristalino de la estructura MoS <sub>2</sub> , y (b) muestra el patrón de difracción de electrones simulado, mostrando los planos (110) y (100) de la estructura cristalina de MoS <sub>2</sub> , con la distancia $\sim 0,158$ nm y $\sim ,271$ nm respectivamente. . . . .	112
4.36. La imagen muestra la superposición de dos planos idénticos con un pequeño ángulo de diferencia entre ellos. La imagen de Moiré que se forma es perpendicular al haz de electrones. . . . .	112
4.37. Imagen de TEM de una nanopartícula o nanoliones por la superposición de dos estructuras hexagonales cristalinas de MoS <sub>2</sub> , en (b) se observan dos estructuras cristalinas rotadas un ángulo de 15.3°entre ellas, mostrando que en en el plano (110) la distancia entre los planos es de 0.158 nm y en el plano (101) la separación es de 0.27 nm del cristal de MoS <sub>2</sub> . . . . .	113
4.38. Imagen (a) de TEM que muestra un patrón de Moiré producido por la superposición de dos planos cristalinos, los vectores de difracción tienen un ángulo entre ellos de 17.91°. La distancia interplanar es de 0.178 nm, en la imagen (b) se muestra la transformada de Fourier de (a). . . . .	114
4.39. La imagen de TEM muestra el patrón de Moiré producido por la superposición de tres planos cristalinos. . . . .	115
B.1. Patrón de difracción de rayos X de mezcla BNC-Fe, donde observa la fase amorfa del material, después del aleado mecánico. . . . .	131
B.2. Representación esquemática de los dos tipos de depósito de material. En la región B se depositó la muestra de BNCFE al ser transportada por el flujo de N <sub>2</sub> durante el calentamiento, y la muestra restante permaneció en la cápsula de alumina. . .	131
B.3. Patrón de difracción de rayos X de la mezcla BNC-Fe después de un tratamiento térmico a 1100°C en N <sub>2</sub> por 4 horas. Esta muestra corresponde a la sublimada que se deposito en el tubo de cuarzo (Región B). . . . .	132

- B.4. Patrón de difracción de rayos X de la fase de C y  $\text{Fe}_3\text{C}$ , de la muestra de BNC-Fe obtenida de la cápsula de alumina (Región A) después de un tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$  por 4 horas. . . . . 133
- B.5. Imágenes de SEM de la muestra que se depósito en el tubo de cuarzo (Región B), durante el calentamiento a  $110^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$ . En la figura (a-b) se observan esferas formando collares con diámetros similares y en la imagen (b) se observa una fibra señalada por la flecha blanca, en las imágenes de (c-d), se observan fibras y esferas, sin ninguna dirección preferencial. . . . . 134
- B.6. Micrografías de SEM de la muestra de la cápsula de alumina (Región A), después del tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$ , (a), su morfología corresponde a una estructura solida formada por esferas compactas formando un aglomerado, es posible que sean de hierro. En la micrografía (b) se muestran las partículas esféricas formando collares, cubriendo las posibles partículas aglomeradas de hierro. En las imágenes(e-f), se observan tubos huecos con diferentes aberturas en los extremos, el diámetro de los tubos es de 200-250 nm. . . . . 135
- B.7. En la imagen de SEM (a), se observan dos etapas de crecimiento del nanotubo hueco, en ella se aprecia la fase inicial de la abertura, así como la fase en su etapa final, por otro lado en la figura (b), se observa el tubo completamente abierto . . . 136
- B.8. Imágenes de SEM de las distintas etapas de crecimiento del tubo hueco, en la imagen (a) se muestra un tubo en su etapa de crecimiento que inicia a partir de un bulbo que esta adherido a un aglomerado de  $\text{FeO}_x$ , denotado por el círculo. La flecha indica la abertura del tubo hueco, que no está completamente abierto. En la imagen (b) se observa otro tubo hueco, que esta adherido a la base del aglomerado metálico, y un extremo libre del tubo es hueco, indicado por la flecha. También se observa otro tubo hueco, con un bulbo y el tubo crece por precipitación del carbono. Lo interesante de este tubo hueco es que en su interior se pueden observar dos esferas. En las imágenes (c-d) se muestran dos tubos huecos adheridos al aglomerado, indicado por la flecha negra. Cabe señalar que el diámetro exterior del tubo no es mayor a 100 nm, aún que la longitud del tubo varía de acuerdo a la cantidad del material de carbono se puede precipitar del bulbo o aglomerado. 137

B.9.	Estás imágenes representan el mecanismo propuesto para las diferentes etapas de crecimiento de un tubo hueco. En la imagen (a), se muestra un bulbo de $\text{FeO}_x$ con una protuberancia, donde se tiene una fisura en la parte superior, esta fisura sirve como núcleo para comenzar la precipitación del carbono. En la figura (b) se muestra el bulbo deformado debido a la precipitación del carbono formando las paredes del tubo, en la punta libre del tubo el rompimiento de los enlaces de los átomos es mayor. En las figuras (c-d) continúa el crecimiento del tubo mediante la precipitación del carbono, el diámetro del bulbo deformado disminuye conforme crece el tubo, tiende a reordenarse con el fin de minimizar la energía. Como se observa en la figura (e), la abertura producida por el rompimiento de los enlaces de los átomos tiende a disminuir debido al ordenamiento de los átomos. La etapa final del tubo se observa en la imagen de la figura (f), en ella se puede ver que en la base del tubo ya no existe el bulbo y en el extremo libre del tubo hueco termina en circunferencia. . . . .	139
C.1.	Micrografías de SEM de la composición de BN/Fe 4:1 después del aleado mecánico. Se presenta una morfología de partículas aglomeradas en los polvos. . . . .	144
C.2.	Micrografías de microscopía de barrido de la composición de BN/Fe 4:1 con un tratamiento térmico a $1000^\circ\text{C}$ por 4 horas en un flujo de $\text{N}_2$ . Su morfología presenta partículas soldadas formando capas, y aglomerados de distintos diámetros. . . . .	145
D.1.	Patrón de XRD de la composición de Mo-67 %at S después de un aleado mecánico de 51 horas. En la figura D.1 (b) se observa el patrón de XRD después de un tratamiento térmico a $600^\circ\text{C}$ por 4 horas en un flujo de $\text{N}_2$ , durante el proceso de calentamiento se formó la fase la fase de $\text{MoS}_2$ . . . . .	150
D.2.	Patrón de difracción de rayos X de la composición de Mo-67 %at S+Fe después de un tratamiento térmico a $600^\circ\text{C}$ por 4 horas en $\text{N}_2$ con 35 horas de aleación mecánica. Durante el tratamiento térmico se formaron nuevas fases de $\text{MoS}_2$ y $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . . . . .	151

D.3. En la imagen de la figura (a), se muestran los polvos después de 35 horas de aleación mecánica, en ellas se observan estructuras compactas formando aglomerados muy grandes. La micrografía de la figura (b), corresponde a los polvos después de un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}C$  en  $N_2$  por 4 horas, ambas imágenes muestran morfologías compactas. . . . . 152

D.4. Patrones de difracción de rayos X de la mezcla de Mo-67 %at S, (a) después de 65 horas de aleado mecánico, (b) seguido de un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}C$  por un período de 4 horas usando una mezcla de gas de  $H_2-N_2$  ( $H_2 = 10\%$  y  $N_2 = 90\%$ ), donde se muestra el reordenamiento cristalino que corresponde a la nueva fase de  $Fe_{0,66}Mo_3S_4$ , se observa además la fase de hierro . . . . . 155

D.5. (a) muestra el patrón de RXD de la composición de Mo-67 %at S con 95 horas de aleado mecánico, en el se observan las fases de Mo y Fe. En (b) se muestra el patrón de RXD con tratamiento térmico a  $1000^{\circ}C$  por 4 horas usando una mezcla de gas de  $H_2-N_2$  ( $H_2 = 10\%$  y  $N_2 = 90\%$ ), durante este proceso se formó la fase de  $FeMo_3S_4$ . con un tiempo de AM de 95 horas. . . . . 156

D.6. Micrografía de SEM de la composición Mo-67 %at S con un tiempo de AM de 65 y 95 horas, se observa la morfología de (a) como un aglomerado de partículas de diferentes tamaños, para 95 horas de AM (b) su morfología corresponde a un aglomerado. . . . . 157

D.7. Micrografías de SEM de la composición Mo-67 %at S con 65 horas de molienda, y después de un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}C$  utilizando una mezcla de gas de  $\frac{H_2}{N_2}$  por 4 horas. Se observan (a) estructuras compactas formando aglomerados y (b-d) varios filamentos unidos de unas cuantas micras de longitud, y diferentes diámetros, debido al proceso de extrusión y/o precipitación durante el calentamiento. 158

D.8. Micrografías de SEM de la composición Mo-67 %at S después de 65 horas de molienda, con un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}C$  con una mezcla de gas de  $\frac{H_2}{N_2}$  por 4 horas, las figuras (a-d), muestran los crecimientos de los racimos a partir de las partículas de Fe, las cuales toman como fuente potencial de átomos al aglomerado lo que les permite crecer, los filamentos tienen varias micras de longitud formando racimos. . . . . 160

# Capítulo 1

## Introducción: Nanoestructuras a Partir de Grafito y Otros Materiales Laminares

En los últimos años, la ciencia y la tecnología de nanoestructuras ha sido un campo interdisciplinario muy amplio que varios países han desarrollado intensamente. Ha sido su desarrollo tan importante, que actualmente es posible fabricar materiales reforzados con nanoestructuras para aplicaciones diversas, por ejemplo aleaciones de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  y  $\text{AlTi}$  son materiales que soportan altas temperaturas, porque presentan una baja densidad, una buena resistencia a la oxidación y además son resistentes a la corrosión a altas temperaturas, una aplicación directa es en la industria aeroespacial [1]. De este modo, la síntesis controlada de este tipo de materiales nanométricos nos permite no solo explorar su utilización en innovaciones tecnológicas, sino también, nos permite descubrir nuevas propiedades físicas, químicas o biológicas, que a su vez, pueden ser utilizadas en la fabricación de dispositivos de vanguardia, tales como puntos cuánticos semiconductores, partículas magnéticas para sistemas de grabación de alta densidad, etc. De acuerdo con algunos científicos [2, 3], hay dos aproximaciones para desarrollar ciencia y tecnología a nivel nanométrico: el llamado *de abajo hacia arriba* (figura 1.1 (a)) que consiste en partir de bloques constructores, cúmulos de átomos o moléculas, para construir un material nanoestructurado. La otra aproximación es el llamado *de arriba hacia abajo* (figura 1.1 (b)) mediante

el cual partimos de un material en bulto, reduciendo sus dimensiones mediante una descomposición estructural y de esta manera estudiar sus propiedades físicas y químicas. Una nanoestructura presenta en muchos de los casos, propiedades físicas y químicas que no presentaba el material en bulto respectivo.

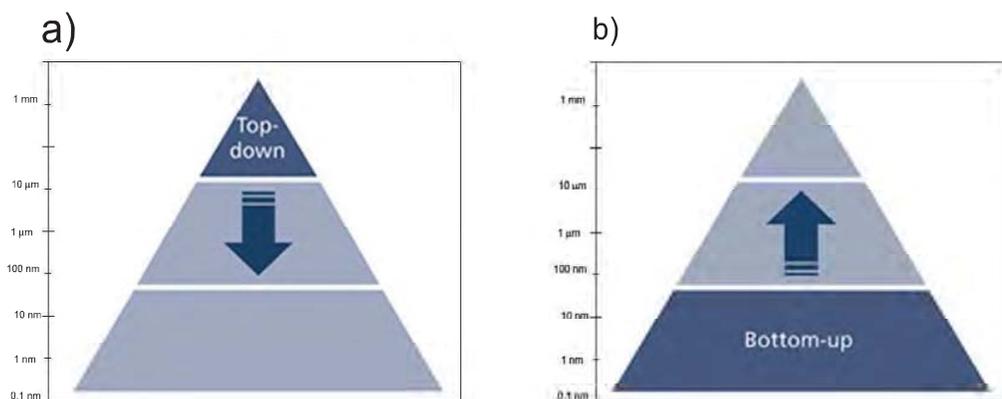


Figura 1.1: Representación esquemática de los sistemas conocidos como: “bottom to up” y el “top to bottom”. El llamado “bottom to top” es partir de bloques constructores, cúmulos de átomos o moléculas, para construir un material nanoestructurado. La otra aproximación es el llamado “top to bottom” mediante el cual partimos de un material en bulto reduciéndolo a partes nanoscópicas mediante una descomposición estructural.

También se ha establecido que materiales construidos a partir del ensamblaje de entidades nanoscópicas presentan propiedades fisicoquímicas macroscópicas nuevas y muy interesantes. Un ejemplo de este tipo de materiales es la fullerita [4, 5] (ver imagen 1.2 (a), la cual es un arreglo cristalino cúbico de núcleos de  $C_{60}$ ) o tapetes de nanotubos alineados (ver figura 1.2 (b)) en donde se han encontrado propiedades eléctricas y magnéticas que otros materiales de carbono no presentan. [6].

Con el descubrimiento de los fullerenos en 1985 [8], comenzó básicamente la posibilidad de fabricar, estudiar y utilizar éstos nanomateriales para desarrollar una aplicación tecnológica. La identificación de los nanotubos de carbono por Iijima [9] impulsó de manera importante este campo de la ciencia moderna y el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología del carbono. Estas dos formas novedosas de carbono (fullerenos y nanotubos) presentan propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas y magnéticas que se encuentran dando la pauta para para desarrollar nuevos productos

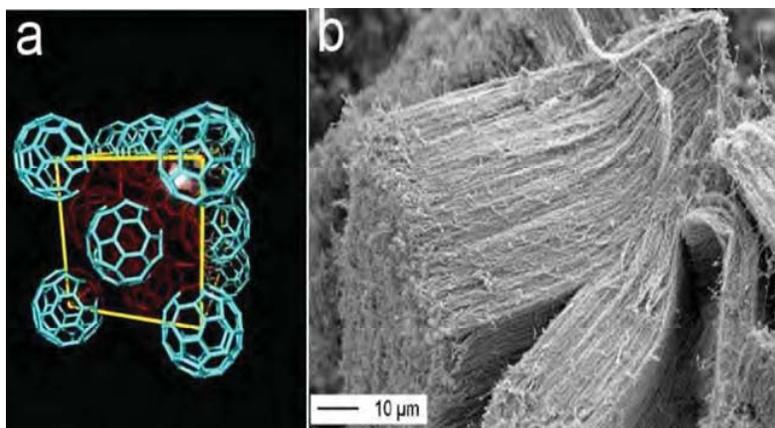


Figura 1.2: (a) Estructura de fullerita ( $C_{60}$ ) formando un cristal cúbico centrado en las caras (Terrones, *et. al.* [4]). (b) Es una imagen de SEM de nanotubos alineados fabricados por el método spray pyrolysis [7]

tecnológicos nunca antes fabricados.

Aparte de los fullerenos y los nanotubos que pueden ser construidos a partir de hojas de grafito, existe otro tipo de nanomateriales que pueden ser generados a partir de hojas de otros materiales laminados tales como nitruro de boro BN [3, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19], disulfuro de Molibdeno  $MoS_2$  [20], disulfuro de tungsteno  $WS_2$  [21, 22] y otras combinaciones entre carbono, boro y nitrógeno [23, 24, 25, 26].

En particular, materiales por capas como el BN,  $BC_2$ ,  $BC_3$ ,  $MoS_2$  y  $WS_2$  son capaces de formar estructuras fullerénicas. Por ejemplo, los fullerenos inorgánicos de  $MoS_2$  y  $WS_2$  se muestran en la figura 1.3 [16, 20, 22].

La producción controlada de estos materiales puede lograrse utilizando métodos pirolíticos, mediante el uso de precursores orgánicos tales como  $BCl_3$ ,  $C_2H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3CN$ ,  $BCl_3$  entre otros o bien mediante las reacciones de  $H_2S$  con nanopartículas de  $WO_x$ ,  $MoO_x$  a temperaturas mayores a los  $800^\circ C$ . Esta área de los nanomateriales laminares es novedosa en el mundo y se vislumbran varias aplicaciones de estos materiales, por ejemplo en la producción de lubricantes sólidos utilizando nanopartículas de  $WS_2$  o  $MoS_2$  [28, 29], porque los iones actúan como bolitas nanométricas rodando. También existen otros disulfuros metálicos laminares que, en principio, son capaces de formar nanotubos, como por ejemplo el  $NbS_2$ , el cual es un material supercon-

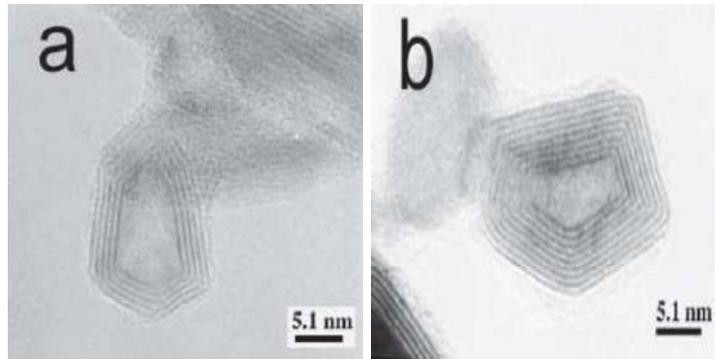


Figura 1.3: Se muestran las imágenes en HRTEM de fullerenos inorgánicos, donde (a) corresponde a una estructura de un fullereno inorgánico de  $\text{MoS}_2$ , y (b) es un fullereno inorgánico de  $\text{WS}_2$  [27]

ductor a bajas temperaturas.

El nitruro de boro hexagonal (h-BN) es una estructura cristalina similar a la del grafito, las capas están formadas por anillos hexagonales separadas una distancia 0.333 nm, en la cual cada átomo de boro está conectado a tres átomos de nitrógeno y viceversa. La distancia interatómica de  $B-N$  es de 0.144 nm, la estructura pertenece al grupo espacial  $P63mc$  con los parámetros de red,  $a=0.250$  nm y  $c=0.666$  nm. Entre los planos, los átomos de boro y nitrógeno interactúan por fuerzas de Van der Waals. El h-BN es un aislante con un gap de 5.8 eV, mientras que el grafito es un semi-metal. La secuencia de apilamiento de las capas se describe como  $\dots AaAa\dots$  (ver Fig.1.4). Debido a su estructura laminar que presenta el material de BN es posible obtener fullerenos y nanotubos [31]. Se han desarrollado diferentes métodos de fabricación de nanotubos de BN, por ejemplo, nanotubos de BN con una o varias capas han sido generados por: 1) descarga por arco [5, 12], 2) ablación láser [11, 13], 3) plasma [14], 4) calentamiento térmico [15], 5) reacciones de sustitución usando nanotubos de carbono como templates [16, 17, 18], y 6) mediante la deposición química de vapor [39, 19, 22, 20, 21, 23].

Los nanotubos de BN se han propuesto para ser utilizados en la electrónica, energía nuclear y en la metalurgia, como semiconductor, material superduro y como lubricante capaz de operar a altas temperaturas. También es usado como material refractario, y para productos de pulimento de acero, etc. [33]. Diferentes nanoestruc-

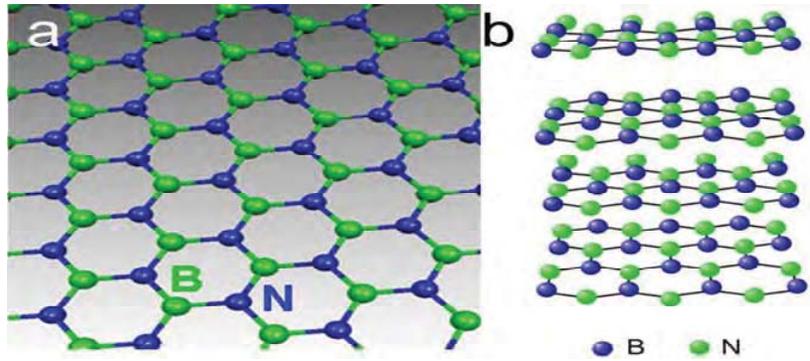


Figura 1.4: Estructura atómica de nitruro de boro hexagonal (Terrones, *et. al.*[30]).

turas de BN ya se han sintetizado exitosamente por diferentes métodos. Por ejemplo Chopra, *et. al.* utilizaron el método de descarga por arco [5] involucrando barras de tungsteno, llenas de BN compactados en una atmósfera de  $N_2$ . Subsecuentemente Loiseau *et. al.*, usando el mismo método de arco, pero remplazando los electrodos por  $HfB_2$ , obtuvieron nanotubos varias capas de BN en el cátodo. Paralelamente Terrones *et. al.* [13] mediante la técnica de descarga por arco utilizando electrodos de Ta-BN en atmósfera de  $N_2$  obtuvieron nanotubos de H-BN y otras estructuras poliedrales. Posteriormente, un método completamente diferente, fue utilizado por el grupo de Chen, *et. al.*. Este método consiste en deformar, fracturar y soldar repetidamente los materiales de BN en bulto mediante el uso de aleación mecánica. En particular, este método se ha utilizado para obtener aleaciones de materiales que comúnmente no se pueden obtener fácilmente por otras técnicas. Su uso se ha extendido para la producción de materiales nanoestructurados.

Mediante el proceso de molienda se pueden obtener nanopartículas, que se encuentran en un estado metaestable, y que son altamente reactivas, con un desorden estructural considerable de tal manera que, mediante un tratamiento térmico, es posible la re-cristalización de diferentes nanoestructuras. El proceso de aleado mecánico fue desarrollado en los años 60 por la Compañía Internacional de Níquel (International Nickel Company (INCO)), buscando producir la dispersión de óxidos en super aleaciones a base de Fe y Ni, con el fin de aumentar la resistencia mecánica a altas temperaturas de estos materiales. También se han obtenido aleaciones que tienen como base Al, Ti, Si, Mo y Ni entre otros, así como intermetálicos de Ni-Al, Al-Zr,

Fe-Al [47]. En el caso de nanoestructuras, el proceso consiste en utilizar uno o varios materiales iniciadores sometiéndolos a un proceso de deformación de alta energía mediante el molino de bolas (ver Fig. 1.5). El material iniciador se introduce en los viales (que pueden ser de materiales diferentes) y estos se colocan en brazos vibradores del molino que agita los viales a altas frecuencias de vibración por períodos de tiempo que pueden ir desde minutos, u horas o hasta días. En los viales también se colocan pequeñas bolas de acero (o de otro material) de diferentes tamaños que son las que producen diferentes daños en los materiales. Se puede decir que este método, llamado también molienda mecánica (cuando sólo se desea producir la fase amorfa o simplemente reducir el tamaño de las partículas), tiene ventajas sobre otros métodos puesto que se pueden producir aleaciones a niveles nanoscópicos y debido al fenómeno de difusión, es posible obtener aleaciones con tamaños de grano extremadamente pequeños. Es importante mencionar que las aleaciones se forman mediante la energía mecánica. En el capítulo 2 de este trabajo de tesis explicamos más detalladamente esta técnica de aleado mecánico.

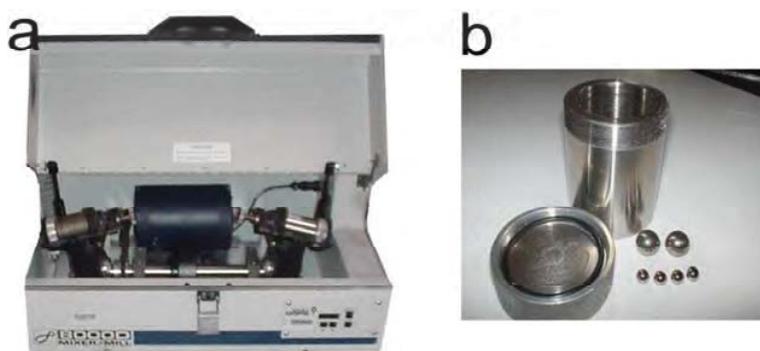


Figura 1.5: En la imagen (a) se muestra el molino Spex 8000, y en la imagen (b) el vial de acero

Aprovechando que el carbono y el nitruro de boro son materiales laminares, Chen y colaboradores, han logrado sintetizar nanoestructuras de estos materiales mediante esta técnica [2, 1, 31, 51, 52]. Estos investigadores propusieron un crecimiento de nanotubos de carbono y BN mediante difusión superficial en el tratamiento térmico de partículas nanoscópicas catalizadoras obtenidas de un proceso de molienda mecánica [3, 54, 55, 56]. Chadderton, *et. al.* [57] produjeron nanotubos de BN, como se muestran en la figura 1.6 y propusieron un mecanismo de crecimiento. Ellos ar-

gumentan que las partículas catalizadoras, provenientes de las paredes internas del vial, son de hierro y de cromo pero no lo demuestran contundentemente. Además, realizan una molienda de 140 horas y un tratamiento térmico de 10 horas en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura superior a los 1200°C.

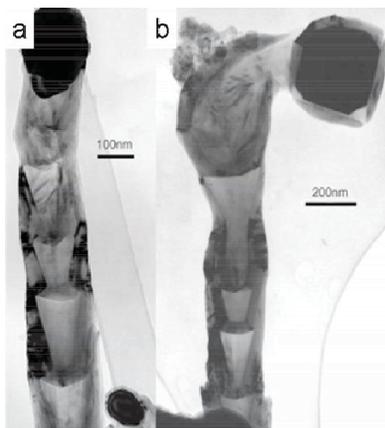


Figura 1.6: En las imágenes de TEM (a) y (b) se muestran nanotubos de BN obtenidos, después de un calentamiento a 1300°C por 10 horas en  $N_2$ , partiendo de material previamente molidos por 140 horas [57].

Tampoco mencionan si éstas son las condiciones óptimas para formar los nanotubos de BN. También, especulan que la partícula es monocristalina y que en algunos nanotubos el crecimiento de la capa de BN es epitaxial sin proporcionar evidencias claras. Con el propósito de profundizar en el estudio de nanotubos de BN sintetizados por un proceso combinado de molienda mecánica y tratamiento térmico, en el capítulo 3 de este trabajo de tesis presentamos un estudio sistemático y extenso de este tipo de materiales. Por otra parte, el disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ), el cual es laminar y miembro de los dicalcogenuros metálicos ( $NbS_2$ ,  $ReS_2$ ,  $WS_2$ ), consiste de una capa metálica entre dos capas de azufre (ver figura 1.7). El apilamiento de las triples capas es similar a las de grafito y por tanto se han podido sintetizar diferentes nanoestructuras con curvatura y tubulares de  $MoS_2$  [58, 59, 60, 61, 62] (ver figura 1.8). El proceso de síntesis de nanoestructuras de  $MoS_2$  es diferente al que se ha usado normalmente para los nanotubos de carbono.

Las propiedades físicas y ópticas de nanotubos de  $MoS_2$  han sido estudiadas por diferentes investigadores. Por ejemplo, las propiedades de emisión de los nanotubos

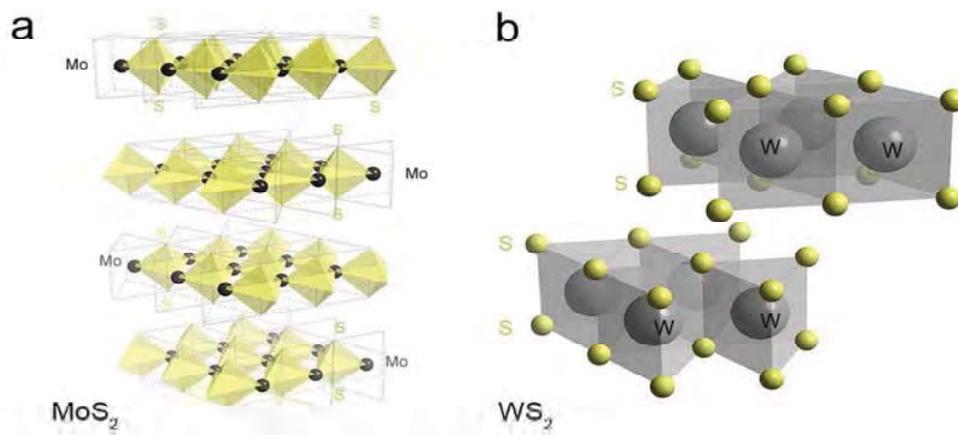


Figura 1.7: La imagen (a) es una estructura laminar de MoS<sub>2</sub>, en la imagen (b) se muestra la estructura laminar de WS<sub>2</sub>

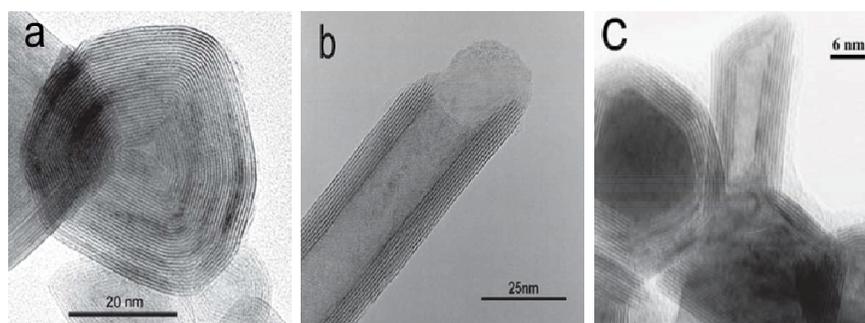


Figura 1.8: En la imagen (a) es una micrografía de TEM de un fullereno multicapa de MoS<sub>2</sub>[63], y (b) es una imagen de alta resolución de un nanotubo de multicapas de MoS<sub>2</sub> [27]. Por otro lado, en la imagen (c) de HRTEM se observan dos tipos de estructuras, un pequeño nanotubo de WS<sub>2</sub> y partículas metálicas encapsuladas por las multicapas de WS<sub>2</sub> [27]

de MoS<sub>2</sub> fueron estudiadas por Nemanic *et. al.* [65]. También se han calculado las propiedades ópticas de nanotubos MoS<sub>2</sub> de una capa [66]. Dada la importancia que tienen las nanopartículas de MoS<sub>2</sub> en las propiedades tribológicas, pueden ser usadas como aditivos para en lubricantes líquidos y como lubricantes sólidos en seco, con un bajo coeficiente de fricción entre 0.008 y 0.01 *M* [67], es de gran interés tecnológico reducir el uso de lubricantes líquidos que suelen ser poco prácticos, tal como en la tecnología espacial, ultra altos vacíos, en herramientas de corte o transporte automotivo [68, 69, 70]. Motivados por la importancia que tiene el MoS<sub>2</sub> para estas aplicaciones tecnológicas, en el capítulo 4 de este trabajo de tesis hemos estudiado el proceso de producción y caracterizado de nanoestructuras de MoS<sub>2</sub> por medio del proceso combinado de aleado mecánico y tratamiento térmico. En este trabajo de tesis nos hemos concentrado en hacer un estudio sistemático de dos materiales principalmente: 1) BN y 2) MoS<sub>2</sub> y utilizando el estado del arte en caracterización mediante microscopía electrónica y análisis elemental. En los apéndices A, B y C se presenta adicionalmente estudios preliminares de nanoestructuras de BNFe, BNC-Fe y MoS<sub>2</sub>.

# Bibliografía

- [1] A. Takasaki y Y. Furuya. Mechanical Alloying of the Ti–Al System in Atmosphere of Hydrogen and Argon. *Nanostructured Materials*, 11:1205–1217, 1999.
- [2] C. C . Koch. Top down synthesis of nanostructured materials mechanical and thermal processing methods. *Rev. Adv Mater. Sci.*, 5:91–99, 2003.
- [3] E. L. Hu and T. Shaw. *In Nanostructure Science and Technology*, page 15. 1999.
- [4] M. Terrones H. Terrones y J. L. Morán-López. Curved nanomaterials. *Current Science*, 81(8):1011–1029, 2001.
- [5] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, y D. R. Huffman. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon. *Nature*, 347:354–358, 1990.
- [6] F. Villalpando-Páez, A. H. Romero, E. Muñoz-Sandoval, L. M. Martinez, H. Terrones y M. Terrones. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CNx nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 386:137–143, 2004.
- [7] R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Ruhle, Y. A. Kim, T. Hayashi y M. Endo. Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis. *Appl. Phys. Lett.*, 77:3385–3387., 2000.
- [8] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien; R. F. Curl, y R. E. Smalley. C<sub>60</sub>: buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [9] S. Iijima. Helical microtubules of graphite carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.

- [10] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie y M. L. Cohen. Stability and band-gap constancy of boron-nitride nanotubes. *Europhys Lett.*, 28:335–340, 1994.
- [11] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louis, y A. Zettl. Boron-nitride nanotubes. *Science*, 269:966, 1995.
- [12] A. Louiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, y H. Pascard. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. *Phys. Rev. Lett*, 76:4737, 1996.
- [13] M. Terrones, W. K. Hsu, H. Terrones, J. P. Zhang, S. Ramos, J. P. Hare, R. Castillo, K. Prassides, y A. K. Cheetham, H. W. Kroto, D. R. M. Walton. Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures. *Chem. Phys. Lett*, 259:568, 1996.
- [14] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, y H. Yusa. Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure. *Appl. Phys. Lett*, 69:2045, 1996.
- [15] M. Terauchi, M. Tanaka, H. Matsuda, M. Takeda, y K. Kimura. Helical nanotubes of hexagonal boro nitride. *J. Electrón Microsc*, 1:75, 1997.
- [16] Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams, y S. Bulcock. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling. *Chem. Phys. Lett*, 299:260, 1999.
- [17] J. Cummings y A. Zettl. Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons. *Chem. Phys. Lett.*, 316:211, 2000.
- [18] D. Goldberg, Y. Bando, K. Kurashima, y T. Sato. Ropes of BN multi-walled nanotubes. *Solid State Commun*, 116:1, 2000.
- [19] T. Laude, Y. Matsui, A. Marraud, y B. Jouffrey. Long ropes of boron nitride nanotubes grown by a continuous laser heating. *Appl. Phys. Lett*, 76:3239, 2000.
- [20] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, y G. Hodes. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide. *Nature*, 360:444–446, 1992.

- [21] L. Margulis, G. Saltra, R. Tenne, y M. Tallanker. Nested fullerene-like structures. *Nature*, 365:113–114, 1993.
- [22] Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, N. Grobert, B. H. Chang, M. Terrones, H. Terrones, H. W. Kroto, DRM Walton, y B. Q. Wei. Morphology, structure and growth of WS<sub>2</sub> nanotubes. *Chem. Mater*, 10:2570–2577, 2000.
- [23] Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, y S. G. Louis. Chiral tabules of hexagonal BC<sub>2</sub>N. *Phys. Rev. B*, 50:4976–4979, 1994.
- [24] D. Goldberg, PS Dorozhkin, Y. Bando, Z.C. Dong, C.C. Tang, Y. Uemura, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, y M. Terrones. Structure, transport and field-emission properties of compound nanotubes: CN<sub>x</sub> vs. BCN<sub>x</sub> ( $x < 0,1$ ). *Appl. Phys. A*, 76:499–507, 2003.
- [25] M. Terrones, D. Golberg, N. Grobert, T. Seeger, M. Reyes-Reyes, M. Mayne, R. Kamalakaran, P. Dorozhkin, Z-C Dong, H. Terrones, M. Rühle, y Y. Bando. Carbon nitride nanocomposites:formation of aligned C<sub>X</sub>N<sub>Y</sub> nanofibers. *Adv. Mater.*, 11:655–658, 199.
- [26] M. Terrones, N. Grobert, y H. Terrones. Synthetic routes to nanoscale B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> architectures. *Carbon*, 40:1665–1684, 2002.
- [27] R. Sen, A. Govindaraj, K. Suenaga, S. Suzuki, H. Kataura, S. Iijima, y Y . Achiba. Encapsulated and hollow closed-cage structures of WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> prepared by laser ablation at 450-1050°C. *Chem. Phys. Lett.*, 340:242–248, 2001.
- [28] Hollow nanoparticles of WS<sub>2</sub> as potential solid-state lubricants. L. Rapoport, Yu. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. R. Cohen y R. Tenne. *Nature* , 387:791 , 1997.
- [29] Fullerene-like materials and nanotubes from inorganic compounds with a layered (2-D) structure. R. Tenne *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 208:83–92, 2002.

- [30] Curved nanostructured materials. H. Terrones y M. Terrones *New J. Phys.*, 5:126.1–126.37, 2003.
- [31] H. Terrones, M. Terrones, F. Lopez-Urias, J. A. Rodriguez-Manzo, y A. L. Mackay. Shape and complexity at the atomic scale: the case of layered nanomaterials. *Phil. Trans. R. Soc. Lond A*, 362:039–20632, 2004.
- [32] G. Dolberg, Y. Bando, Z. L. Wang, C. Hui. Electron microscopy of nanotubes. *Kluwer Academic, Dordrecht*, page 221.
- [33] D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, H. D. Gu, K. M. Leung, G. W. Zhou, Z. F. Dong, y Z. Zhang. Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 72:1966, 1998.
- [34] Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, H. Tanaka, y S. Komatsu. Boron nitride nanotubes, webs, and coexisting amorphous formed by the plasma jet method. *Appl. Phys. Lett.*, 75:9299–931, 1999.
- [35] J. Zhang, Z. Q. Li, y J. Xu. Formation and Structure of Boron Nitride Nanotubes *J. Mater. Sci. Technol.*, 21:128-130, 2005.
- [36] T. S. Bartnitskaya, G. S. Oleinik, A. V. Pokropivnyi, y V. V. Pokropivnyi. Synthesis, structure and mechanism of the formation of boron nitride nanotubes *JETP Lett*, 69:163, 1999.
- [37] D. Golberg, W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, y T. Sato. Insights into the structure of BN nanotubes. *J. Appl. Phys.*, 86:2364, 199.
- [38] F. F. Xu , Y. Bando, D. Golberg, M. Hasegawa y M. Mitome. Phases and crystallization of encapsulated cobalt nanorods inside BN nanotubes. *Acta Mater.* 52 (2004) 601., 51:601, 2004.
- [39] R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, K. R. Harikumar, Gargi Raina, Jin-Ping Zhang, A. K. Cheetham y C. N. R. Rao. B-C-N, C-N and B-N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts. *Chem. Phys. Lett.*, 287:671, 1998.

- [40] O. R. Lourie, C. R. Jones, B. M. Bartlett, P. C. Gibbons, R. Ruoff, y W. E. Buhro . CVD growth of boron nitride nanotubes. *Chem. Mater*, 12:1808–1810, 2000.
- [41] R. Ma, Y. Bando, y T. Sato. CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts. *Chem. Phys. Lett*, 337:61, 2001.
- [42] R. Ma, Y. Bando, y T. Sato. Coaxial nanocables: Fe nanowires encapsulated in BN nanotubes with intermediate C layers. *Chem. Phys. Lett*, 35:1, 2001.
- [43] R. Ma, Y. Bando, y T. Sato. Controlled synthesis of BN nanotubes, nanobamboos, and nanocables. *Adv. Mater*, 14:366, 2002.
- [44] C. C. Tang, Y. Bando, y D. Golberg. Multi-walled BN nanotubes synthesized by carbon-free method. *J. Solid State Chem*, 177:2670–2674, 2004.
- [45] D. A. Lelonis, J. W. Tereshko, y C. M. Anderson. Boron nitride powder- a high performance alternative for solid lubrication. *Advance Ceramics*.
- [46] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, y A. Zettl. Boron nitride nanotubes. *Science*, 269:966–967, 1995.
- [47] L. S. Peng y G. S. Collins. Disorder of feal by mechanical milling. *Materials Science*, 537:235–238, 1997.
- [48] Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams y P. Willis. Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes. *Mater. Sci. Forum.*, 312-314:173–178, 1999.
- [49] Y. Chen, L. T. Chadderton, J. S. Williams y J. F. Gerald. Solid-state formation of carbon and boron nitride nanotubes. *Journal of Metastable and Nanocrystalline*, 8:63–67, 1999.
- [50] Y. Chen, J. F. Gerald, L. T. Chadderton y L. Chaffron. Investigation of nanoporous carbon powders produced by high energy ball milling and formation of carbon nanotubes during subsequent annealing. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2-6:375–380, 1999.

- [51] Y. Chen, M. Conway, y J.S. Williams. Large-quantity production of high-yield boron nitride nanotubes. *J. Mater. Res.*, 17, 2002.
- [52] Y. Chen, M. J. Conway y J. D. F. Gerald. Carbon nanotubes formed in graphite after mechanical grinding and thermal annealing. *Applied Physics A Materials Science and Processing*, 76:633–636, 2002.
- [53] Y. Chen, L.T. Chadderton, J. F. Gerald y J. S. Williams. A solid state process for formation of boron nitride nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 74:2960–2962, 1999.
- [54] Y. Chen, J. F. Gerald, L. T. Chadderton, y L. Chaffron. Nanoporous carbon produced by ball milling. *Appl. Phys. Lett.*, 74(19):2782–2784, 1999.
- [55] Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams y P. Willis. Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes. *Mater. Sci. Forum.*, 312-314:173–178, 1999.
- [56] Y. Chen, J. F. Gerald, L. T. Chadderton y L. Chaffron. Investigation of nanoporous carbon powders produced by high energy ball milling and formation of carbon nanotubes during subsequent annealing. *Mater. Sci. Forum.*, 312-314:375–380, 1999.
- [57] L. T. Chadderton y Y. Chen. A model for the growth of bamboo and skeletal nanotubes: Catalytic capillarity. *J. of Cristal Growth*, 240:164–19, 2002.
- [58] R. Tenne, R. Margulis, M. Genut, y G. Hodes. Polyhedral and cylindrical structures of tungstene disulfide. *Nature*, 360:444–446, 1992.
- [59] R. Tenne, R. Margulis, y G. Hodes. Fullerene-like nanocrystals of tungstene disulfide. *Adv. Mater.*, 386(5):323–324, 1993.
- [60] X.L. Li, J.P. Ge,Y. y D. Li. Atmospheric pressure chemical vapor deposition: An alternative route to large-scale MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> inorganic fullerene-like nanostructures and nanoflowers source. *Chemistry-A European Journal*, 10(23):6163–6171, 2004.
- [61] Li, XL, y Li, YD. MoS<sub>2</sub> nanostructures: Synthesis and electrochemical Mg<sub>2</sub> intercalation. *J. Phys. Chemistry B*, 108(37):13893–13900, 2004.

- [62] Y. F. Zhu, Y. Tian, y Y. He. Low temperature synthesis and characterization of molybdenum disulfide nanotubes and nanorods. *Materials Chemistry and Physics*, 87(1):87–90, 2004.
- [63] Reshef Tenne. Inorganic fullerene-like structures - IFs. Technical report, Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, 2005.
- [64] J. Chen y F. Wu. Review of hydrogen storage in inorganic fullerene-like nanotubes. *Appl. Phys. A*, 78:989–994, 2004.
- [65] V. Nemanic, M. Zumer, B. Zajec, J. Pahor, M. Remskar, A. Mrzel, P. Panjan, y D. Mihailovic. Field-emission properties of molybdenum disulfide nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 82(25):4573–4575, 2003.
- [66] E. Dobardzic, B. Dakic, M. Damnjanovic, y I. Milosevic. Zero m phonons in MoS<sub>2</sub> nanotube. *Phys. Review B*, 7112(12):1405–1405, 2005.
- [67] Chhowalla y G. A. J. Amaratunga. Thin films of fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles with ultra-low friction and wear. *Nature*, 407:164, 2000.
- [68] R. Tenne. Fullerene–like materials and nanotubes from inorganic compounds with a layered ( $2 - d$ ) structure. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 208:8392, 2002.
- [69] M. Chhowalla, y G. A. J. Amaratunga. Thin films of fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles with ultra-low friction and wear. *Nature*, 407, 2000.
- [70] K. J. Wahl, y I. L. Singer. Quantification of a lubricant transfer process that enhances the sliding life of a MoS<sub>2</sub> coating. *Tribology Letters*, 1:59–66, 1995.

## Capítulo 2

# Aleado Mecánico y Tratamientos Térmicos

La técnica experimental que se utilizó en este trabajo consiste en dos etapas. La primera etapa se refiere a la producción de nanopartículas a partir de uno o más componentes de materiales en bulto, por el proceso de aleado mecánico. Esta técnica produce cambios estructurales en el material, a través de una mezcla compleja de fracturas, soldaduras y una alta producción de deformaciones plásticas. Este fenómeno ocurre a temperatura ambiente y en condiciones fuera del equilibrio. La segunda parte experimental de esta tesis consiste en realizar tratamientos térmicos en atmósferas inertes de las nanopartículas de polvos metaestables, que fueron producidas por el aleado mecánico. En este capítulo se introduce un breve panorama de las características mecánicas de los materiales en bulto, y las combinaciones binarias o ternarias que se pueden dar en el proceso de aleado mecánico. Posteriormente se presenta con más detalle la técnica de aleado mecánico y finalmente una breve explicación acerca de los efectos estructurales del tratamiento térmico en el producto obtenido mediante el aleado mecánico.

## 2.1. Método del Aleado Mecánico/Molienda Mecánica

El aleado mecánico (AM)/molienda mecánica (MM) es un proceso de molienda de alta energía que puede ser usado para producir aleaciones de varios elementos, mezclar o generar fases amorfas, siendo posible la síntesis de fases en equilibrio y fuera de equilibrio a partir de polvos de diversos sólidos. Además, ha sido utilizada para producir nanomateriales[1].

Una de las grandes ventajas del aleado mecánico es la síntesis de nuevas aleaciones que en principio no pueden ser producidas por otras técnicas. Desde su desarrollo en 1960 por John S. Benjamin y sus colegas en el laboratorio Paul D. Merica de la Compañía Internacional de Níquel (International Nickel Company (INCO)), esta técnica se ha venido perfeccionando de tal manera que en la actualidad es muy usada para producir nuevos compuestos intermetálicos y en particular, aprovechando que se pueden realizar mezclas a nivel local, también conocidas como son las nanoaleaciones.

Las primeras aleaciones producida por este método fueron las super aleaciones en base al hierro [2]. Mediante esta técnica es también posible producir fases amorfas de compuestos intermetálicos como son níquel-titanio [3], níquel-zirconio [4], aleaciones ternarias Ti-Al-Nb [5], y de otros tipos [6, 7, 8, 9]. Además, es posible obtener otras aleaciones amorfas moliendo mezclas de polvos cristalinos [10, 8, 11, 12, 13, 14, 15, 11]. El equipo utilizado para los propósitos de aleado mecánico presentados en este trabajo consta de: a) un vial, b) un número de bolas de acero y c) un equipo de molienda (Spex 8000D. La selección del tamaño y constitución de las bolas depende del tipo de aleación que se desea obtener.

En nuestro desarrollo experimental se utilizaron bolas de acero inoxidable (su composición se define como Fe-Cr-Ni) con dos diámetros diferentes de 0.25 y 0.5 cm, debido a que se buscaba la mayor transferencia de energía mecánica producida en el interior del vial en cada impacto, obteniendo como consecuencia la producción de polvos en fases amorfas o metaestables en un corto tiempo durante el proceso de aleado mecánico.

Las bolas se introducen en el vial, que es un cilindro de algún material, por ejemplo de tugtsteno, agata (en nuestro caso fue de acero inoxidable) con una tapa de rosca, junto con los materiales que se quieren mezclar o amorfizar, entonces es sometido a intensos movimientos vibratorios haciendo uso del equipo de molienda mecánica (ver figura 2.1).

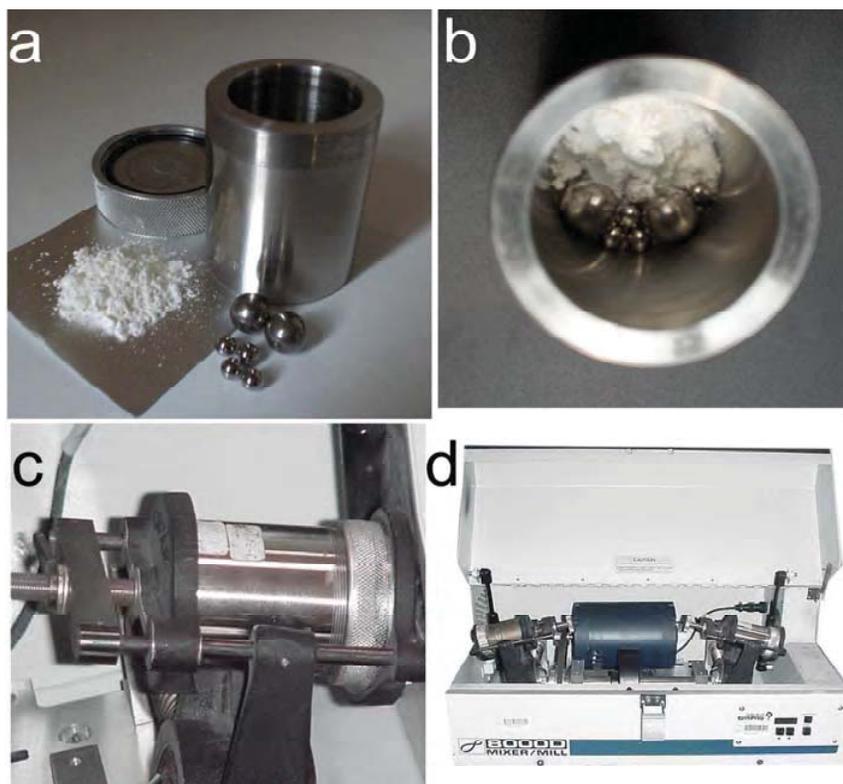


Figura 2.1: En la imagen (a) se muestra el vial, bolas de acero inoxidable y polvo de BN antes de realizar la molienda, se introduce el polvo de BN junto con las bolas de acero inoxidable en vial como se observa en la imagen (b) y el vial es cerrado en una atmósfera inerte. En la imagen (c) se muestra como el vial es colocado en el brazo del molino de bolas Spex 8000D. La imagen (d) muestra el molino Spex 8000D

En este proceso ocurre una gran cantidad de colisiones en el sistema, que en su gran mayoría son de tipo bola-polvo-bola [16]. Como puede observarse en la representación pictórica de este proceso, presentada en la figura 2.2, las partículas atrapadas entre las bolas en el momento de la colisión sufren una deformación plástica, causando un laminado y endurecimiento de las partículas.

En este proceso hay una adherencia de polvo del material a la superficie de las

bolas, este polvo se define como un compuesto metálico. El aleado ocurre cuando dos partículas superpuestas son laminadas por la colisión y la superficie de contacto queda limpia en las bolas.

Los grandes esfuerzos que se producen durante la deformación y la acumulación del esfuerzo durante las colisiones permiten la fractura de las partículas. Los eventos de aleación y de fractura al parecer ocurren simultáneamente, por lo que se requiere que haya un balance entre estos dos procesos para mantener el equilibrio durante el aleado mecánico.

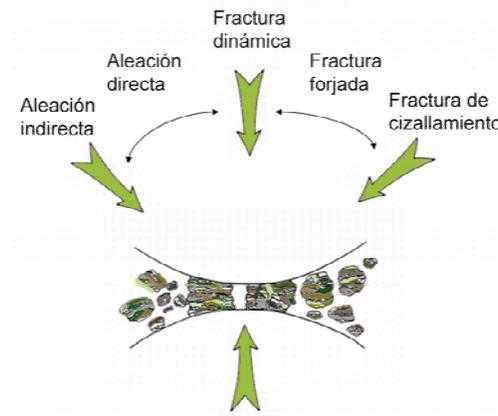


Figura 2.2: Esquema pictórico del proceso de la repetida fragmentación y coalescencia de polvos durante el aleado mecánico. Se muestran los diferentes eventos que pueden ocurrir dependiendo del ángulo de impacto. La fractura dinámica es favorecida por los impactos normales a la superficie de las partículas. Cuando el ángulo de impacto cambia, otros tipos de fractura pueden darse como son el forjado de fractura o el cizallamiento. El aleado directo es una coalescencia debido al impacto normal a la superficie de la partícula. Con otros ángulos de impacto, el aleado indirecto es el más recurrente durante el mecanismo de coalescencia.

Durante este proceso de molienda los polvos atrapados entre las bolas se deforman continuamente y pierden cristalinidad. El impacto fragmenta los granos paulatinamente y a la vez también consiguen soldarse por presión (o soldarse en frío, que es la soldadura fuerte en la cual se obtiene una unión molecular por el flujo en frío del metal bajo presiones sumamente elevadas, sin aplicación de calor) entre los granos pequeños del material.

En este proceso, la energía cinética de las bolas se convierte en energía de deformación, la cual altera la morfología y estructura de los granos de los materiales

utilizados. Continuando con el refinamiento microestructural, el resultado es una fragmentación repetida y la mezcla de los materiales por la fusión y en consecuencia la formación de una aleación. De acuerdo a Maurice y Courtney [17], son tres tipos de mecanismos en que sucede la fractura de las partículas. La figura 2.3 es un dibujo de estos procesos. En la figura 2.3(a) se muestra como un severo impacto produce una fractura en forma radial a lo largo del eje mayor de la partícula, produciéndose una pequeña lamina después del impacto. El segundo tipo de fractura es el cizallamiento de la partícula (figura 2.3(b)). Este tipo de fractura crea grietas que son perpendiculares al eje menor de la partícula. El tercer tipo se considera como una fractura dinámica (ver figura 2.3(c)). En este caso ocurre la división de la partícula, debido a que el esfuerzo producido por el impacto es mayor que la resistencia de la partícula.

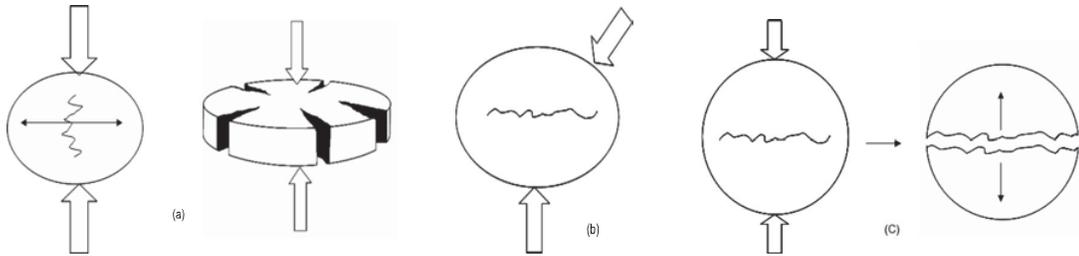


Figura 2.3: Tres posibles mecanismos de fractura durante el AM, (a) la fractura forjada es el mecanismo de fragmentación. Estas fracturas son formadas por los severos impactos en la circunferencia de las partículas. (b) Fractura de cizallamiento, la fractura se forma de manera perpendicular al eje menor de la partícula. (c) Fractura dinámica, la separación es producida por el efecto de la reflexión de la tensión de la onda.

A la vez que suceden estos tres tipos de fracturas, el proceso de impacto deforma plásticamente las partículas de polvo y producen a su vez un endurecimiento. La formación de nuevas superficies permite una aleación de las partículas, lo cual produce un aumento de su tamaño. Se han encontrado partículas hasta tres veces más grandes que las iniciales en muestras sometidas al aleado mecánico.

Las partículas en esta fase tienen una estructura laminar característica, formando un compuesto de varias capas laminares a partir de los materiales iniciales. Este proceso se repite constantemente. Un aspecto importante son los defectos en el cristal inicial, tales como las dislocaciones y vacancias. La presencia de estos defectos en la

estructura refuerza la difusividad de los elementos en la matriz. El aumento de la temperatura durante la molienda favorece la difusión, y por consiguiente, se tiene la aleación de los elementos, en el caso de un solo elemento se ve favorecida la difusión del mismo material logrando una sobresturación sólida del material.

En la Fig. 2.4 se muestra una gráfica típica de evolución del tamaño de partícula con respecto al tiempo de molienda. De acuerdo con esta figura se observa que a medida que aumentamos el tiempo de molienda el tamaño de partícula disminuye de manera logarítmica, de este modo la reducción de tamaño ya no es apreciable después de cierto tiempo.

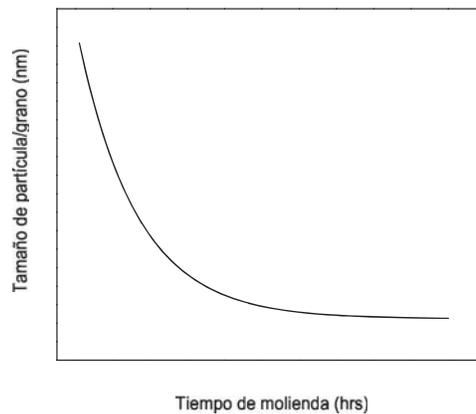


Figura 2.4: Tamaño de grano/partícula en función del tiempo de molienda, el refinamiento del polvo se incrementa con la alta energía de la molienda, la razón de peso bolas-polvo, la baja temperatura, etc.

La naturaleza de los procesos que se producen en la molienda depende del comportamiento mecánico de los componentes del polvo, de su fase de equilibrio, y del estado de tensión. Los parámetros de aleado mecánico que hay que tener en cuenta y que influyen considerablemente en el proceso de reducción del tamaño de las partículas son: el equipo de molienda, y el tiempo de aleado mecánico[18].

Las partículas de polvo consiguen soldarse por presión, especialmente si son dúctiles, ya que experimentan fuertes deformaciones plásticas durante la molienda. Pero la aleación entre los polvos puede sólo ocurrir cuando se mantiene un balance entre la soldadura por presión y la fractura de las partículas. Un agente de control

es adicionado durante la mezcla de los polvos para reducir el efecto de soldadura por presión. Los agentes de control pueden ser sólidos o líquidos. El agente de control es absorbido por la superficie de la partícula de los polvos, y minimiza la soldadura por presión entre las partículas de polvo y la fractura, y así inhibe la aglomeración. Un amplio rango de agentes de control que se pueden usar son: ácido esteárico ( $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ ), hexano ( $C_6H_{14}$ ), ácido oxálico ( $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ), metanol ( $CH_3OH$ ), etanol ( $C_2H_5OH$ ), acetona ( $CH_3COCH_3$ ), alcohol isopropílico  $CH_3CH(OH)CH_3$ , heptano ( $CH_3(CH_2)_5CH_3$ ), tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ), grasa de silicón, grafito ( $C$ ), alúmina ( $Al_2O_3$ ), nitrato de aluminio ( $Al(NO_3)_3$ ) y cloruro de sodio ( $NaCl$ ). La mayoría de estos compuestos se descomponen durante la molienda y pueden interactuar con el polvo y formar otros compuestos secundarios.

La magnitud de contaminación parece depender del tiempo de molienda, la intensidad, la atmósfera en la que se muele el polvo, y la diferencia entre dureza del polvo y el medio de molienda. Una preocupación importante en el proceso de AM de polvos metálicos es la cantidad de impurezas que se introducen en el polvo y lo contaminan. Las impurezas principales son oxígeno y nitrógeno, principalmente de la atmósfera, los agentes de control usados. Otro factor importante es el hierro que se desprende de las bolas de acero inoxidable y del vial de acero inoxidable. Además, es de esperarse que se encuentren niveles de cromo y otras impurezas en algunos casos debido a la composición del acero inoxidable.

La contaminación de los polvos metálicos es posibles que se deba: (1) a la pureza química inicial de los polvos, en donde la contaminación de la fuente puede ser sustitutiva o intersticial, (2) a la atmósfera de la molienda, esta fuente de contaminación es esencialmente intersticial, (3) a el equipo de molienda (viales y bolas), esta fuente de contaminación es principalmente sustitutiva, y (4) a los agentes de control agregados a los polvos, son una fuente de contaminación intersticial tales como oxígeno y nitrógeno. Durante el AM, las colisiones entre las bolas y las paredes del vial, y también entre las bolas que son usadas como medio de molienda ocasionan una fatiga en el material usado como medio de molienda y vial, dando como resultado la incorporación de estas impurezas en el polvo. El nivel de la contaminación puede ser diferente bajo diversas condiciones del proceso y es dependiente en el tipo de

molino, la intensidad de la molienda, el polvo, el tipo de vial y bolas, el tipo de atmósfera, la razón de peso bola-polvo, y de otras.

## 2.2. Tratamiento Térmico

La segunda etapa del proceso que se utiliza en este trabajo corresponde al tratamiento térmico de los polvos tratados mediante aleado mecánico, con el fin de obtener nanoestructuras cristalinas, ya que generalmente los polvos obtenidos del AM presentan fases amorfas y son reactivos al entrar en contacto con el medio ambiente. Nuestro interés no solo radica en la formación de polvos o fases metaestables utilizando fases nanoestructuradas, sino favorecer el reordenamiento y difusión de los átomos y así formar nanomateriales metaestables y cristalinos. La introducción de defectos en la muestra, por la molienda, permite almacenar una cantidad considerable de energía, lo que permitirá acelerar la reacción sólida. La alta densidad de defectos introducidos a los polvos, crean vacancias, por lo que se favorece la migración de los átomos, favoreciendo la nucleación de nuevas fases. Como consecuencia de esta movilidad atómica, las nuevas fases pueden ser nucleadas en las regiones más favorables. El proceso de tratamiento térmico es activar la migración de los átomos, principalmente en las componentes de la interfase. En los procesos convencionales esto solo se logra a temperaturas muy elevadas debido a la baja densidad de defectos. Como consecuencia de la movilidad atómica, nuevas fase pueden ser nucleadas en las regiones más favorables. La temperatura ideal para realizar este proceso depende en principio de las temperaturas de fusión de los materiales iniciales y de las aleaciones que se quieren obtener. Es también importante realizar estos tratamientos térmicos en presencia de un gas inerte. Esto con el fin de lograr una mejor cristalinidad de los productos y así evitar reacciones no deseadas con la humedad o el oxígeno. El dato de esta temperatura puede obtenerse si se realiza una análisis termogravimétrico. Cabe señalar que la síntesis de una nanoestructura depende del AM, esto puede ocurrir en minutos o en horas dependiendo de las características de los materiales iniciales, y también depende de la rapidez y duración del tratamiento térmico. El rango de temperatura que se usó durante el tratamiento térmico de los polvos después de la

molienda fue 1000-1100°C.

En la parte siguiente daremos una breve exposición de las características mecánicas de los materiales que pueden ser utilizados en el aleado mecánico.

## **2.3. Propiedades Mecánicas de los Materiales**

En la aleación mecánica es importante conocer las características mecánicas de los materiales iniciales. En general se conocen dos tipos de materiales de acuerdo a sus características mecánicas: dúctiles y quebradizos. Por lo tanto es posible hacer las combinaciones binarias siguientes: (1) dúctil-dúctil [2] , (2) dúctil-quebradizo [16] y (3) quebradizo-quebradizo. Nuestro principal desarrollo experimental se basa en el uso de materiales: dúctil-dúctil y dúctiles-quebradizos, en donde el BN se considera como un material dúctil, y el proceso que se desarrolla sera dúctil-dúctil. Además también mostraremos experimentos con un sistema binario de Mo-S, que corresponden al sistema dúctil-quebradizo. A continuación se da una breve descripción de las características de este tipo de aleaciones.

### **2.3.1. Aleación Dúctil-Dúctil**

Nuestro sistema involucra la misma componente dúctil de nitruro de boro (BN) hexagonal. Durante la primera fase el BN sera deformado, formando un tipo de hojuela debido al proceso de microforjado. En la fase siguiente las hojuelas consiguen soldarse por presión (sin aplicación de ninguna fuente de calor) entre si, formando un compuesto de estructura laminar, aumentando así el tamaño de la partícula y favoreciendo la fractura. A medida que el tiempo de AM aumenta, la estructura laminar se endurece con lo cual el material se vuelve altamente quebradizo. Como un ejemplo de dos materiales dúctiles Ag-Cu, la micrografía electrónica de barrido de la figura 2.5 muestra esta situación donde se observa las curvas plegadas de una muestra molida con un material dúctil-dúctil.

Las aleaciones inician por la combinación de la disminución en el espacio laminar (o distancias de difusión), por el incremento de defectos en la red, y el calentamiento que también puede ocurrir durante la molienda. La dureza y tamaño de

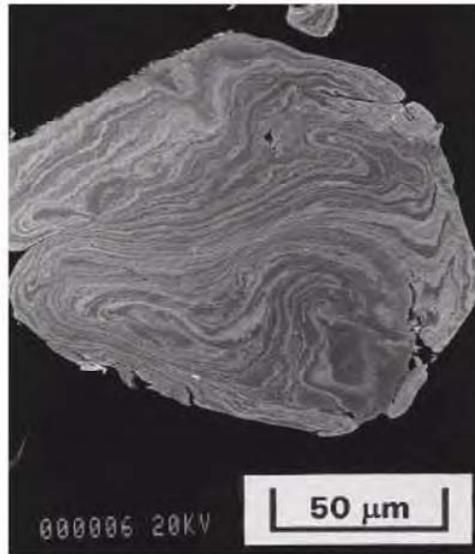


Figura 2.5: Micrografía electrónica de barrido de un sistema dúctil-dúctil (Ag-Cu) donde se muestra la evolución de los pliegues laminares durante la molienda 2.5.

estas partículas tienden a alcanzar la saturación (proceso de estado estacionario). La aleación ocurre a nivel atómico iniciando la formación de un sólido homogéneo en el cual los átomos han sido parcialmente substituidos por otros átomos sin modificar su estructura cristalina (conocida como solución sólida), intermetálicos, o incluso fases amorfas.

### 2.3.2. Componentes dúctil-quebradizas

Benjamin y colaboradores [19] describieron la evolución microestructural de este tipo de sistemas. Por ejemplo, en las aleaciones de dispersión de óxidos, este tipo de sistema se consideran dúctil-quebradizo, porque el óxido es quebradizo y estas partículas se dispersan en la matriz dúctil. En las etapas iniciales de la molienda las partículas dúctiles son aplanadas por las colisiones bola-polvo-bola, mientras que las partículas quebradizas o intermetálicas son fragmentadas, como se muestra en la figura 2.6.

El sistema binario de Mo-S está formado por las componentes dúctil-quebradizo respectivamente. La evolución microestructural de éste en las fases iniciales de la molienda, ocurre a partir de que las partículas de polvo del metal dúctil son aplastadas por las colisiones bola-polvo-bola, al mismo tiempo el material quebradizo es

fragmentado continuamente, como se muestra en la figura 2.6

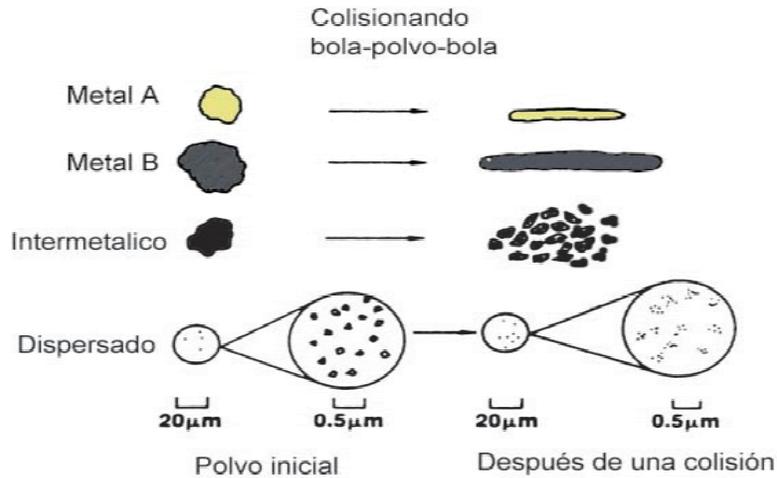


Figura 2.6: Deformación característica de polvos aleados mecánicamente

Estas partículas quebradizas fragmentadas tienden a penetrar en los componentes dúctiles donde son atrapadas, introduciéndose así a lo largo de los espacios interlaminares del material dúctil (ver fig. 2.7 (a)).

A medida que el AM continúa, las partículas de polvo dúctil-quebradizo son deformadas creando láminas debido al proceso de microforjamiento, y a su vez estas láminas son dobladas debido a los diferentes ángulos de impacto en los cuales están involucrados los polvos dúctiles y quebradizos; pero además se produce proceso de fractura en las láminas formadas. Cabe mencionar que a mayor tiempo de molienda, las partículas de polvos son formadas por los diferentes doblamientos de las láminas, y se endurecen dando como resultado un material quebradizo, logrando de esta forma el refinamiento de los polvos (o disminución de tamaño) (ver figura 2.7 (b)). Las partículas dúctiles y quebradizas tienden a mezclarse una vez iniciado el proceso de molienda. Después, las láminas son refinadas, el espacio interlaminar disminuye, y las partículas quebradizas se dispersan uniformemente en la matriz dúctil, que son insolubles dentro de la matriz dúctil. Podemos tomar como ejemplo la dispersión de óxidos en la matriz dúctil ver figura 2.7 (c). En un sistema dúctil-quebradizo la alea-

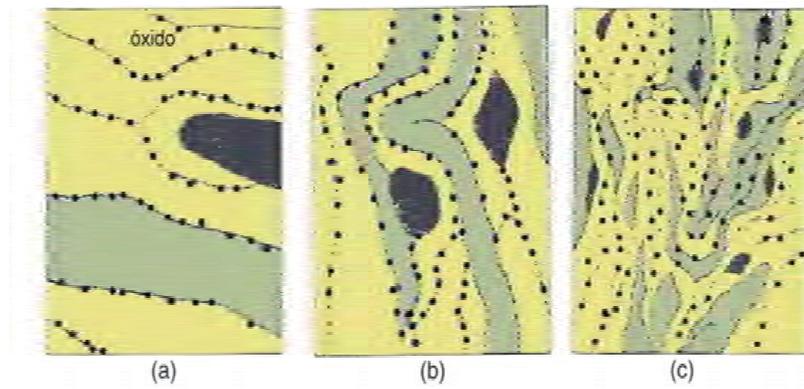


Figura 2.7: Esquema de la evolución microestructural durante la molienda de una combinación de polvos dúctil-quebradizo. Este es un caso típico de dispersión de óxidos

ción puede ocurrir o no, dependiendo de la solubilidad del componente quebradizo sólido en la matriz dúctil.

## 2.4. Conclusiones

Por lo anterior, es claro que la simplicidad de la técnica tiene características atractivas. La aleación mecánica/molienda mecánica puede ser utilizada para sintetizar diversos materiales, para producir polvos a una escala microestructural, mezclar o producir fases amorfas y nanocristalinas. Presenta ventajas y desventajas en comparación con los diferentes métodos de fabricación de polvos. Una de las ventajas principales es la flexibilidad de la técnica de molienda para sintetizar materiales nanoestructurados. Por otro lado, el proceso de aleación mecánica tiene gran aplicabilidad en la producción de polvos con dimensiones de nanómetros. Además en el AM se pueden fabricar aleaciones de dos metales con puntos de fusión muy diferentes a temperatura ambiente. El trabajar con ambos procesos, como es la molienda mecánica y el tratamiento térmico, ofrece una gran producción de materiales nanoestructurados. Por ejemplo, ha sido posible obtener un material nanoestructurado de h-BN por molienda mecánica bajo una atmósfera inerte, y entre otros materiales, como son intermetálicos ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) [30], materiales amorfos (Al-Fe)[6], soluciones sólidas y cuasicristales  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$  [8]. En particular, se ha estado produciendo materiales nanoestructurados, por ejemplo (Zr,Hf,Fe) [32, 33]. Grandi [34] realizó la síntesis de la nanoestructura de  $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$  por el proceso de aleación mecánica seguido de un tratamiento térmico.

# Bibliografía

- [1] D. R. Maurice y T.H. Courtney. The physics of mechanical alloying a first report. *Metall. Trans. A*, 21A:289–303, 1990.
- [2] J. S. Benjamin. Mechanical alloying. *Sci. Amer.*, 234:40–48, 1976.
- [3] R. B. Schwarz y C. C. Koch. Formation of amorphous by the mechanical alloying of crystalline powder of pure metals and powders of intermetallics. *Appl. Phys. Lett.*, 49:146–148, 1986.
- [4] P. Y. Lee, y C. C. Koch. Formation of amorphous Ni-Zr alloys by mechanical alloying of mixtures of the intermetallic compounds  $N_{11}Zr_9$  and  $NiZr_2$ . *Appl. Phys. Lett.*, 50:1578–1580, 1987.
- [5] Gou-Hao Chen, C. Suryanarayana, y F.H. Froes. Structure of mechanically alloyed Ti-Al-Nb powders. *Metall. Mater. Trans. A*, 26A:1379–1387, 1995.
- [6] D. K. Mukhopadhyay , C. Suryanarayana, F. H. Froes. Structural evolution in mechanically alloyed Al-Fe powders. *Metall. Mater. Trans.*, 26A:1939–1946, 1995.
- [7] S. Kanchibhotla, N. Munroe, T. Kartikeyan. Amorphization in Ni-Ti-Ta system through mechanical alloying. *J. Mater. Sci.*, 40(18):5003–5006, 2005.
- [8] Z. G. Liu, L. Lu, M. O. Lai. Synthesis of nanocrystalline carbide in tungsten alloy by mechanical alloying and annealing. *J. Alloys Compd.*, 394(1-2):176–180, 2005.

- [9] M. H. Enayati y M. Salehi. Formation mechanism of Fe<sub>3</sub>Al and Fe-Al intermetallic compounds during mechanical alloying. *J. Mater. Sci.*, 40(15):3933–3938, 2005.
- [10] J. Zhu y M. Mujahid. Development of nanocrystalline Fe-Co alloys using mechanical alloying. *Mater. Sci. Technol.*, 21(8):925–933, 2005.
- [11] Y. M. Gu, C. W. Goh, L. S. Goi, C. S. Lim, A. E. W. Jarfors, B. Y. Tay, M. S. Yong. Solid state synthesis of nanocrystalline and/or amorphous 50Ni-50Ti alloy. *Mater. Sci. Eng., A*, 392(1-2):22–228, 2005.
- [12] R. H. Fan, J. T. Sun, H. Y. Gong, K. N. Sun, W. M. Wang. Structural evolution of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-28Al powders. *Powder Technol.*, 149(2-3):121–126, 2005.
- [13] R. A. Dunlap, S. W. Kehoe, J. R. Dahn, J. W. O’Brien. Preparation of nanocomposite alumina-Sn<sub>2</sub>Fe by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.*, 400(1-2):252–256, 2005.
- [14] M. T. Marques, V. Livramento, J. B. Correia, A. Almeida, R. Vilar. Production of copper-niobium carbide nanocomposite powders via mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A*, 399(1-2):382–386, 2005.
- [15] V. W. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, E. V. Shelekhov, A. I. Salimon, S. Sartori, G. Principi. Quasicrystalline phase formation in the mechanically alloyed Al-Cu-Fe system. *Intermetallics*, 13(8):841–847, 2005.
- [16] P. S. Gilman y J. S. Benjamin. Mechanical alloying. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 13:279–300, 1983.
- [17] D. Maurice y T.H. Courtney. Modeling of mechanical alloying part I. deformation, coalescence, and fragmentation mechanisms. *Metall. Mater. Trans. A*, 25A:147, 1994.
- [18] E. Szczak y J.W. Wyrzykowski. Influence of the mechanical alloying parameters on crystallite size of Ti-Al powders. *Nanostruct. Mater.*, 12:171–174, 1999.

- [19] P. S. Gilman y J. S. Benjamin. Mechanical alloying. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 13:279–300, 1983.
- [20] N. G. Chopra y A. Zettl. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube. *Solid State Commun.*, 105(5):297–300, 1998.
- [21] G. Dolberg, Y. Bando, Z. L. Wang, C. Hui. Electron microscopy of nanotubes. *Kluwer Academic, Dordrecht*, page 221.
- [22] D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, H. D. Gu, K. M. Leung, G. W. Zhou, Z. F. Dong, Z. Zhang. Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 72:1966, 1998.
- [23] R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, K. R. Harikumar, Gargi Raina, Jin-Ping Zhang, A. K. Cheetham y C. N. R. Rao. B-C-N, C-N and B-N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts *Chem. Phys. Lett.*, 287:671–676, 1998.
- [24] O. R. Lourie, C. R. Jones, B. M. Bartlett, P. C. Gibbons, R. Ruoff, W. E. Buhro. CVD growth of boron nitride nanotubes. *Chem. Mater*, 12:1808–1810, 2000.
- [25] R. Ma, Y. Bando y T. Sato. CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts. *Chem. Phys. Lett.*, 337:61, 2001.
- [26] R. Ma, Y. Bando y T. Sato. Coaxial nanocables: Fe nanowires encapsulated in BN nanotubes with intermediate C layers. *Chem. Phys. Lett.*, 35:1, 2001.
- [27] R. Ma, Y. Bando y T. Sato . Controlled synthesis of BN nanotubes, nanobamboos, and nanocables. *Adv. Mater.*, 14:366, 2002.
- [28] C. C. Tang, Y. Bando y D. Golberg. Multi-walled BN nanotubes synthesized by carbon-free method. *J. Solid State Chem.*, 177:2670–2674, 2004.
- [29] Y. Chen, M. J. Conway, J. D. F. Gerald, J. S. Williams y L. T. Chadderton. The nucleation and growth of carbon nanotubes in a mechano-thermal process. *Carbon*, pages 1–6, 2004.

- [30] C. C. Koch y D. Whittenbergeer. Mechanical milling/alloying of intermetallics. *Intermetallics*, 4:339–355, 1996.
- [31] J. Eckert y L. Schultz. Formation of quasicrystals by mechanical alloying. *Appl. Phys Lett.*, 55:117–119, 1989.
- [32] H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu y W. L. Johnson. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. *Metall. Trans. A*, 21A:2333–2336, 1990.
- [33] C.C. Koch. Top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods. *Rev. Adv Mater. Sci.*, 5:91–99, 2003.
- [34] T. A. Grandi, V. H. F. dos Santos y J. C. de Lima. Role of interfacial structure in nanostructured elemental metals: a new thermo-mechanical process for the preparation of nanostructured binary alloys. *Solid State Commun.*, 110:673–677, 1999.
- [35] T. D. Shen, W. Q. Ge, K. Y. Wang, M. X. Quan, J. T. Wang, W. D. Wei y C. C. Koch. Structural disorder and phase transformation in graphite produced by ball milling. *Nanostruct. Mater.*, 7:393–399, 1996.
- [36] Y. Chen , J. F. Gerald, L. T. Chadderton y L. Chaffron. Nanoporous carbon produced by ball milling. *Appl. Phys. Lett.*, 74:27882–2784, 1999.

# Capítulo 3

## Producción de Nanotubos de Nitruro de Boro por Molienda Mecánica

### 3.1. Introducción

El nitruro de boro hexagonal(h-BN), tiene una estructura similar al grafito, por lo que ha sido posible la síntesis de nanoestructuras curvas de BN [1]. Dada la importancia que tiene éste material en aplicaciones directas como lubricante, en la electrónica y como material refractario, también se han estudiado sus propiedades electrónicas y térmicas [2]. Algunos investigadores han establecido que los nanotubos de BN tienen propiedades físicas más interesantes que las que se han encontrado en los nanotubos de C. Por ejemplo, los nanotubos de BN muestran características semiconductoras con una gran brecha energética de ca. 5.5 eV uniforme sin importar su diámetro, el número de paredes y su quiralidad [3]. Además, se sabe que los nanotubos de BN presentan una alta resistencia a la oxidación comparada con los nanotubos de carbono [4] y se espera una mejor conductividad térmica, teniendo posibles aplicaciones en máquinas industriales. También, actúan como nano-aislantes, y además tiene un modulo de Young bastante alto (alrededor de  $1.22 \pm 0.24$  TPa). Los nanotubos de BN fueron sintetizados por primera vez por Chopra *et. al.* [5], estos investigadores fabricaron los nanotubos de BN usando una descarga eléctrica entre

electrodos de W con polvo de BN. Estos mismos autores también demostraron que las propiedades elásticas de un solo nanotubo de multicapas de BN eran comparables con los nanotubos de carbono (módulo de Young 1-1.8 TPa). [6]. Posteriormente, este método fue modificado por Loiseau [7], Terrones [8], y otros [9, 10], los cuales produjeron diferentes tipos de nanotubos de BN utilizando BN y metales como Hf, Ta y Er. En la actualidad, existen otras técnicas para producirlos. Por ejemplo, nanotubos de BN con una sola capa, doble y multicapas han sido generados por: 1) ablación láser [11, 3, 13], 2) plasma [14], 3) calentamiento térmico [15], 4) reacciones de sustitución utilizando nanotubos de carbono como templates [16, 17, 18], y 5) mediante la deposición de vapor químico usando como precursores borazina ( $B_3N_3H_6$ ) y como partículas catalizadoras al borato de Ni [19], también se han usado vapores de  $B_2O_2$ , además como precursor se ha usado  $B_4N_3O_2H$  y nitrato de hierro  $Fe(NO_3)_3$  [20, 21] y B y óxido de galio [19, 22, 20, 21, 23]. Todos estos métodos requieren de un gasto de energía considerable. Es importante hacer notar que estos dispositivos utilizan instrumentación costosa y sofisticada.

Recientemente, se ha demostrado que es posible producir nanotubos de BN mediante un proceso combinado de molienda mecánica y tratamiento térmico. El grupo de Chen *et. al.*, ha sido prácticamente el único grupo que ha publicado sobre la producción de nanotubos de C y BN mediante molienda mecánica.

El proceso para la producción de nanotubos utilizando esta técnica consiste primeramente en pulverizar la muestra en un molino de bolas de alta energía. Debido al desgaste del vial de acero utilizado también se producen nanopartículas de acero en el proceso de molienda. En una segunda etapa, el producto del proceso de molienda es tratado térmicamente en una atmósfera inerte y se generan los nanotubos [9, 24, 25, 26, 27, 28, 29]. Chadderton y Chen, también propusieron un mecanismo de crecimiento de los nanotubos de BN [30]. Este se basa en la formación de nanopartículas de Fe, provenientes de las bolas de acero inoxidable, que son responsables de la nucleación y crecimiento de los nanotubos (ver figura 3.1), este proceso ocurre en la superficie de los polvos molidos como se muestra en la figura 3.1 (a). En la figura 3.1 (b), se muestra como la migración del BN en la superficie atrapa al precipitado, la acumulación de BN permite que el agregado y la partícula crezcan

lentamente hacia afuera. En esta primera etapa de crecimiento del nanotubo de BN la partícula se encuentra en el extremo, alejándose de la base. El extremo donde se encuentra la partícula se estrecha, y se separa (figura 3.1 (c)). En la figura 3.1 (d), se muestra el punto crítico en este proceso de crecimiento ocurre cuando las fuerzas capilares se separan del precipitado, dejando un vacío cónico.

El crecimiento del tubo BN es debido a la difusión en la superficie exterior, y una cierta difusión interna (figura 3.1 (e)). El segundo punto crítico es cuando la pared del precipitado cubre la pared interior del tubo (figura 3.1 (f)). La sección transversal cónica es maximizada y el primer nodo es formado. El crecimiento ocurre por la difusión superficial alrededor del extremo del precipitado. Simultáneamente, la capilaridad en la interfase levanta la partícula de hierro con el incremento de las fuerzas de tensión superficial, debido a que la abertura sobre el nodo disminuye de tamaño (figura 3.1 (g)). Se forma de nuevo la partícula, y el vacío se encapsula parcialmente (figura 3.1 (h)). El tubo de BN crece hacia arriba (figura 3.1 (i)). Esto se repite constantemente (figura 3.1 (j)) mientras se tenga suficiente material de BN para el crecimiento por la difusión. Cuando se termina el calentamiento, la estructura presenta la forma que se observa en la figura 3.1 (k). La partícula al final termina siendo un cristal, aunque los bordes estén deformados, figura 3.1 (l).

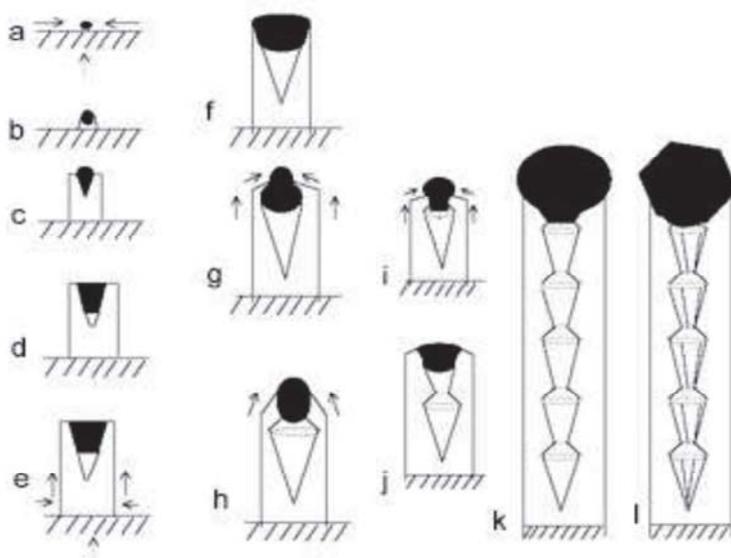


Figura 3.1: El Mecanismo de crecimiento de nanotubos de BN [30]

Chen y colaboradores han publicado la fabricación de nanotubos de tipo bambú,

utilizando esta técnica de molienda mecánica. Este grupo de investigadores fabricó nanotubos de BN y de carbono mediante el tratamiento térmico de los polvos los cuales fueron previamente molidos por tiempos mayores a 100 horas. La temperatura para el tratamiento fue entre 1200-1400°C en una atmósfera de nitrógeno. Los diámetros de los nanotubos obtenidos fueron de hasta 100 nm. Con el propósito de profundizar en el estudio de nanotubos de BN producidos por el mecanismo combinado de molienda mecánica y el tratamiento térmico establecido por Chen, en este capítulo, presentamos los resultados obtenidos mediante una caracterización cuidadosa y con equipo sofisticado de nanotubos de BN producidos por molienda mecánica y tratamiento térmico. Los nanotubos de BN son producidos por la misma técnica usada por Chen, con la diferencia que el tiempo de molienda es menor (72 horas) y la temperatura del tratamiento térmico también fue menor (1100°C). Además, como consecuencia de esta caracterización que hemos realizado, se propone un mecanismo de crecimiento completamente diferente al propuesto por Chadderton y Chen [30].

## 3.2. Antecedentes

El nitruro de boro hexagonal (h-BN), tiene una estructura muy similar a la del grafito [1]. Aquí pueden ser vistos como un reemplazo de los pares de C-C, simplemente sustituyendo por pares de B-N, presentándose enlaces covalentes fuertes (ver figura 3.2). El BN hexagonal (h-BN) tiene las constantes de red de  $a=0.250$  nm y  $c=0.666$  nm, los átomos de B y N forman hexágonos, y la distancia interplanar es de  $d=0.333$  nm. El apilamiento de las capas de BN son ...ABAB'.... Cabe mencionar que entre las capas, los átomos de B y N también son alternados.

La notación Bén h-BN corresponde a la rotación de 180° en el arreglo atómico de la capa con respecto a la capa A. Existen otras estructuras cristalinas de BN como son: BN con estructura cúbica, tipo wurtzite y rombohedral. El BN cúbico (c-BN), tiene una constante de red de  $a=0.362$  nm con la distancia interplanar de 0.21 nm, la secuencia de apilamiento es ABC.... Cabe resaltar que el nitruro de boro cúbico (c-BN) es muy duro, tiene una gran resistividad eléctrica, y su dureza es del 50 – 70 %

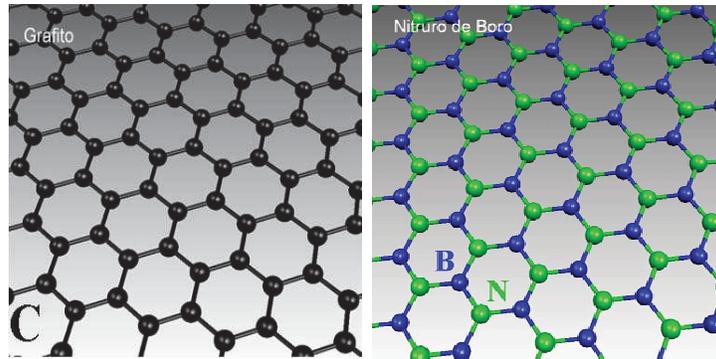


Figura 3.2: Estructura de grafito y nitruo de boro (BN)

mayor que la del diamante [31]. En el caso de nitruo de boro tipo wurtzite (w-BN), las constantes de red son  $a=0.255$  nm y  $c=0.422$  nm, y la secuencia de apilamiento de las capas en este caso es AB $\overline{A}$ per [32] (ver figura 3.3).

Los nanotubos de BN tienen ventajas con respecto a los nanotubos del carbono en las cuales las propiedades electrónicas (metales o semiconductores) dependen del diámetro y la quiralidad. En partícula, el h-BN puede ser utilizado como aislante, material superduro y como lubricante, también es usado como material refractario, en productos de pulimiento de acero, etc. [33]. Cabe mencionar que una de las características de estos sistemas nanoestructurados de BN es que presentan una mejor conductividad térmica (para un nanotubo de BN  $\sim 1620 \frac{W}{mK}$  a 290 K.) y una alta resistencia a la oxidación en comparación con los nanotubos de carbono [24, 34, 25, 4], teniendo posibles aplicaciones en máquinas industriales y en computadoras operando a temperaturas altas. En 1994, se publicó una predicción teórica sobre la existencia de los nanotubos de BN [35, 36], pero no fue hasta el año de 1995 que se sintetizaron por primera vez. La síntesis de nanotubos de BN puede realizarse de diversas formas. Por ejemplo, Chopra *et. al.* [5] obtuvieron nanotubos de multicapas con diámetros internos de 1-3 nm, y con diámetros externos de 6 a 8 nm, y con longitudes mayores a 200 nm, ver la figura 3.4. En este caso la distancia interplanar obtenida de las paredes fue de  $\sim 3.3 \text{ \AA}$ . Además que el módulo de Young encontrado fue superior ( $1.22 \pm 0.24$  TPa) al que presentan otras fibras ya conocidas de carbono (e.g. 1 TPa) [6].

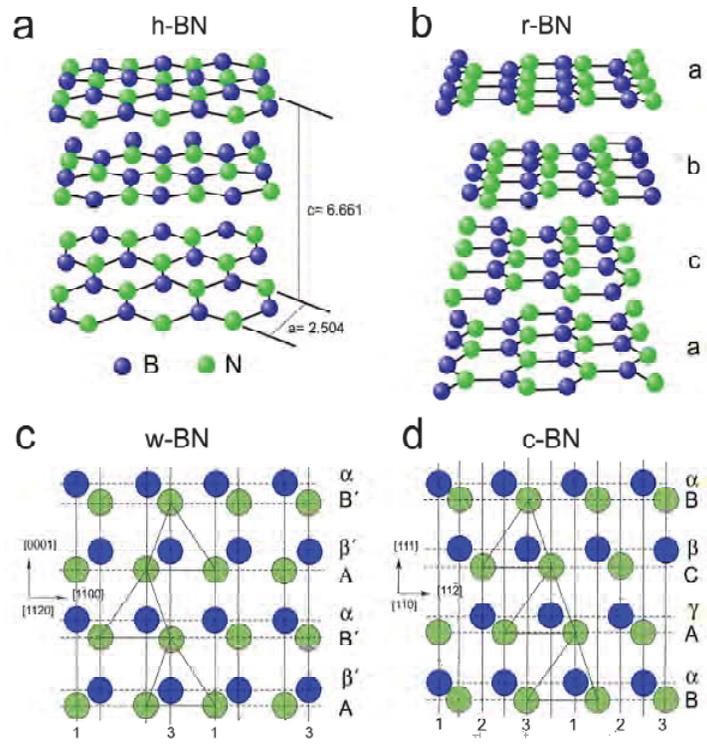


Figura 3.3: En la imagen (a-b), se muestra el apilamiento de las capas para las estructuras h-BN y r-BN, las cuales son representadas como  $ab'ab'...$  o  $abcabc....$  respectivamente. Las imágenes c y d, son las proyecciones de w-BN y c-BN respectivamente en un plano  $(11\bar{2}0)$  o  $(1\bar{1}0)$ , las diferentes posiciones en el apilamiento están denotadas por 1, 2 y 3 a lo largo del eje c.

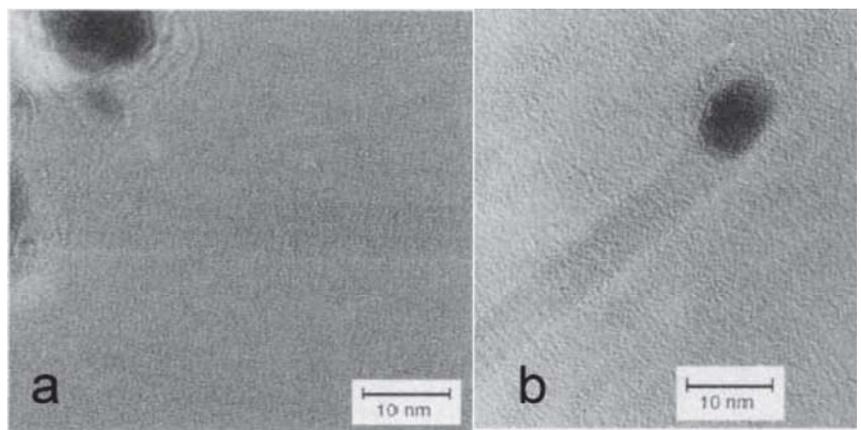


Figura 3.4: Imágenes de HRTEM de nanotubos de BN, en la imagen (a) se muestra un nanotubo de multicapas de BN, y en la imagen (b) se tiene un nanotubo de BN con una partícula metálica en la punta [6].

Posteriormente, Loiseau *et.al* [7], reportaron la existencia de nanotubos de BN con un número reducido de capas incluyendo nanotubos de una sola capa, con longitudes de los nanotubos mayores a 200 nm y con un diámetro interno de 2 a 4 nm, ver figura 3.5

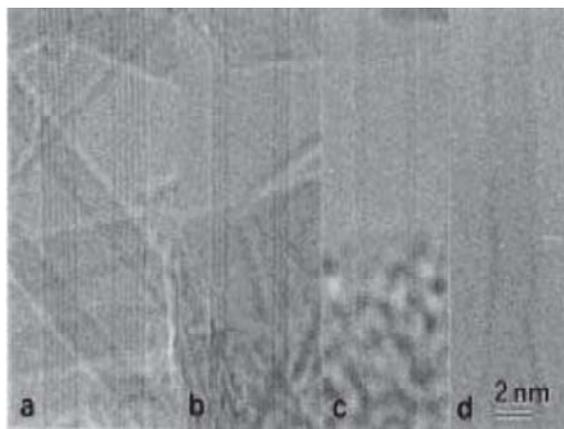


Figura 3.5: Imágenes típicas de HRTEM de nanotubos de BN, se observan nanotubos conteniendo varias capas: seis (a), tres (b), dos (c) y una (d) [7]

Terrones *et. al.*[8] (ver figura 3.6), y otros [9, 10] (ver figura 3.7), han reportado la producción de nanotubos de BN, mostrando que la partícula metálica puede ser la responsable del crecimiento de los nanotubos.

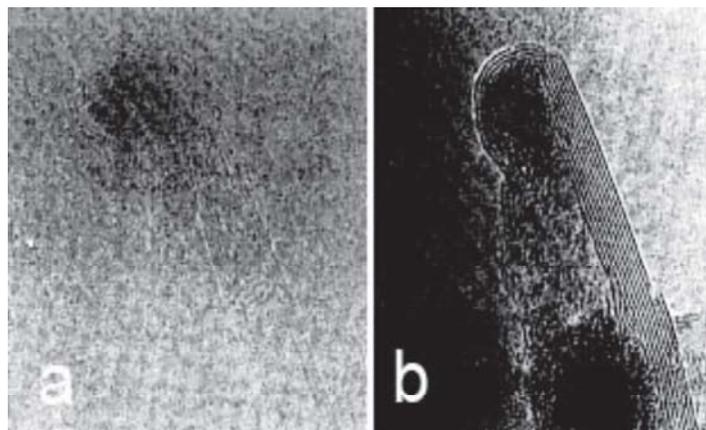


Figura 3.6: (a) imagen de HRTEM de un nanotubo de triple capa con una partícula metálica en la punta. (b) Partícula metálica junto con las capas de BN [8].

También, se han sintetizado nanoalambres de BN por un método químico en el cual se involucra la reacción de una mezcla de gas de nitrógeno y de amoníaco ( $NH_3$ ) y partículas nanométricas de  $\alpha - FeB$  a una temperatura de 1100°C [37].

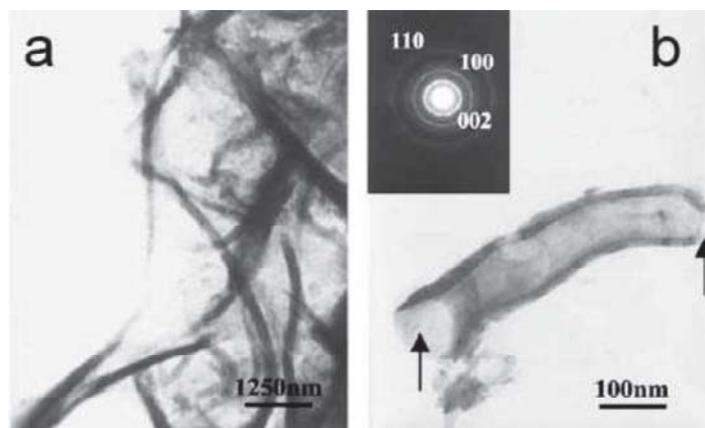


Figura 3.7: imagen de TEM que muestra: (a) varios nanotubos de BN; (b) imagen típica de un nanotubo de BN, este tiene un diámetro de 100nm, y con un espesor de pared de 10 nm, las flechas indican la abertura en ambos extremos[9, 10].

Por ello, el método de molienda, conjuntamente con el tratamiento térmico ofrece una importante alternativa para producir nanotubos de BN. La técnica involucra dos etapas: La primera etapa corresponde a la molienda mecánica de polvos de BN, donde se producen cambios estructurales a temperatura ambiente. Este proceso de molienda involucra fractura, soldadura, deformaciones plásticas, molienda, choques térmicos, aleaciones, nucleación, etc. (ver capítulo anterior). Los cambios estructurales en la muestra son inducidos por la transferencia de energía mecánica en cada impacto producido por las bolas de acero. En esta primera etapa es posible obtener un material amorfo.

Los nanotubos de BN no se producen en esta primera etapa, sino que se forman en la segunda etapa, que consiste en hacer un tratamiento térmico de los polvos amorfos en una atmósfera inerte [5]. El calentamiento de polvos de BN obtenidos por molienda mecánica es lo que permite la formación de nanotubos. En este proceso se activa la nucleación homogénea y heterogénea. Por medio de las impurezas metálicas provenientes de las bolas y que puede actuar como catalizador pueden promover el aumento de la difusión y precipitación de BN para formar nanotubos.

Chen *et. al.* obtuvieron nanotubos de BN y de carbono mediante el calentamiento de los polvos previamente molidos por tiempos mayores a 100 horas, a una temperatura entre 1200-1400°C en una atmósfera de nitrógeno. En este capítulo se

expone la síntesis y caracterización cuidadosa y sistemática de nanotubos de BN, producidos por el proceso combinado de molienda mecánica y tratamiento térmico.

En este capítulo, nanotubos de BN fueron producidos por la misma técnica de molienda mecánica usada por Chen, excepto que en nuestro caso, tanto el tiempo de molienda como la temperatura del tratamiento térmico usadas en nuestro trabajo fueron menores que las reportadas por Chen y colaboradores. Además, debido a la caracterización detallada realizada, se propone un mecanismo de crecimiento diferente al propuesto por Chadderton y Chen [30].

### **3.3. Desarrollo Experimental: Síntesis de Nanotubos de BN por Molienda Mecánica**

Se inicia con la síntesis de nanoestructuras de h-BN a partir del polvo de BN con una pureza mayor al 99% , el cual presenta una estructura cristalina hexagonal. Se colocaron 4 gramos de este material y las bolas de acero inoxidable dentro del vial (como medio de molienda), bolas de acero con un diámetro de 0.25 y las otras con un diámetro de 0.5 cm. El utilizar bolas de dos diámetros distintos es debido a que se tiene una mayor transferencia de energía mecánica en los polvos, permitiendo la fragmentación y la soldadura, lo cual nos permite reducir el tiempo de molienda mecánica. Además, se agregó un agente de control (metanol) para mantener el equilibrio entre la soldadura y la fractura. El vial fue cerrado en una caja de guantes con una atmósfera inerte de Ar, de tal manera que se evita la oxidación del material durante el proceso de molienda mecánica. Los polvos de BN fueron molidos con distintos tiempos de molienda que correspondieron de 2 hasta 72 horas. La molienda mecánica se llevó acabo en un molino SPEX 8000 (ver figura 3.8) donde los movimientos del vial son ortogonales con una frecuencia cíclica de 1200 rpm. A cada una de las muestras se le realizó un análisis de difracción de rayos X de polvos (XRD) y de microscopía electrónica de barrido (TEM), posteriormente cada muestra recibió un tratamiento térmico a 1100°C durante 4 horas, en un horno de tubo thermolyne 1200 con una atmósfera de N<sub>2</sub> fluyendo lentamente (ver figura 3.8).

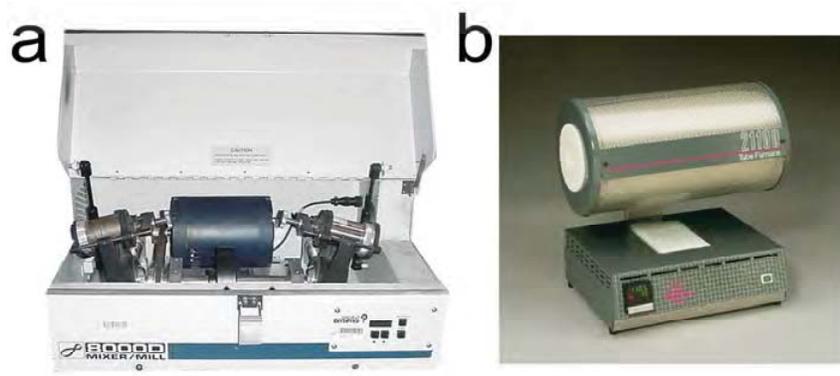


Figura 3.8: (a) imagen del molino de bolas Spex 8000D; (b) imagen de una horno de tubo thermolyne 1200

Es claro que la molienda mecánica produce una alta densidad de defectos y vacancias en los polvos, lo que favorece la migración de los átomos, y la nucleación de nuevas fases durante el proceso de calentamiento. Cabe mencionar que los polvos obtenidos después del proceso de molienda mecánica son metaestables, y el calentamiento es muy importante para activar la migración de los átomos.

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de polvos por rayos X (DRX) utilizando un Rigaku modelo Dmax 1200, equipado con una fuente de radiación de Cu-K $\alpha$  de 30 kV. y 16 mA con una longitud de onda de  $\lambda = 1.504 \text{ \AA}$ . Los cambios estructurales y los estudios termogravimétricos (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTA) fueron obtenidos en un un equipo Metler Toledo (modelo DSC822) bajo un flujo de gas de N $_2$  de 20 psi de presión. Para observar la morfología de estas muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Philips modelo XL30SEM operado a 15-20 kV y además un microscopio XL30 con HRSM con de emisión de campo FEI operando a 1-5 kV. Espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EDX) y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se realizaron en un JEOL-JEM 4000 EX operando a 400 kV y un Philips CM 200 operando a 200 kV. Para determinar el contenido de nitrógeno y boro en el material, las muestras fueron caracterizadas por espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) en un microscopio Zeiss 912 usando un filtro Omega operado a 120 kV y equipado también con un detector EDX. Las muestras para el estudio de TEM fueron preparadas colocando directamente el material sobre una rejilla de

cobre cubierta de carbono.

## 3.4. Resultados

### 3.4.1. Difracción de Rayos X

La figura 3.9, nos muestra la evolución de los patrones de difracción de rayos X de los polvos  $h - BN$  después de haberle aplicado distintos tiempos de molienda. Como se puede observar en esta figura, existe una estructura característica predominante en los patrones de difracción de rayos X, los cuales se modifican con el incremento del tiempo de molienda. En general podemos observar que a medida que el tiempo de molienda es mayor, los picos provenientes de los planos (002) y (100) se ensanchan de forma asimétrica, la intensidad disminuye y el ángulo donde se observan las reflexiones presenta un mayor espaciamiento. Este ensanchamiento asimétrico se atribuye a la introducción de defectos, tales como las dislocaciones, los apilamientos, el cizallamiento de los planos de la red y otros defectos que fueron inducidos durante la molienda mecánica. Después 4 horas de molienda se observa que el material no ha sufrido cambios considerables presentando un patrón bien definido. El patrón de difracción de rayos X después de 20 horas de molienda, muestra las reflexiones dominantes de la fase de h-BN, pero los planos el (103) y (104) muestran un ensanchamiento y una disminución en su intensidad. Después de 34 horas de molienda continua, se muestra que los planos (002), (101), (102), (004) y (112) se ensancharon en forma asimétrica y además se observa una disminución de la intensidad de los picos, esta situación es causada por la introducción de defectos y la amorfización de la muestra. Además, puede observarse que los planos (103) y (104) han desaparecido. El análisis de XRD revela que la estructura hexagonal cristalina de la muestra de BN se transformó gradualmente en la fase nanoestructurada durante el proceso de molienda de polvos. Este hecho se observa claramente para el caso de polvos de h-BN molidos durante 60 y 72 horas (ver figura 3.9), en cuyos patrones de XRD se presentan las fases amorfas, lo que se manifiesta por la disminución de la intensidad y el ensanchamiento de las reflexiones (002) y (100). Los patrones de

difracción que se manifiestan en la figura 3.9 indican una apreciable reducción en el tamaño de grano debido a la presencia de estas fases nanoestructuradas (picos más anchos). Cabe mencionar que el polvo molido se vuelve más ligero y reactivo, por ejemplo, se incinera fácilmente cuando es expuesto al aire. Es claro que a partir de la molienda, los polvos de h-BN se amorfizan, lo cual permite generar nuevas fases de BN a partir del tratamiento térmico.

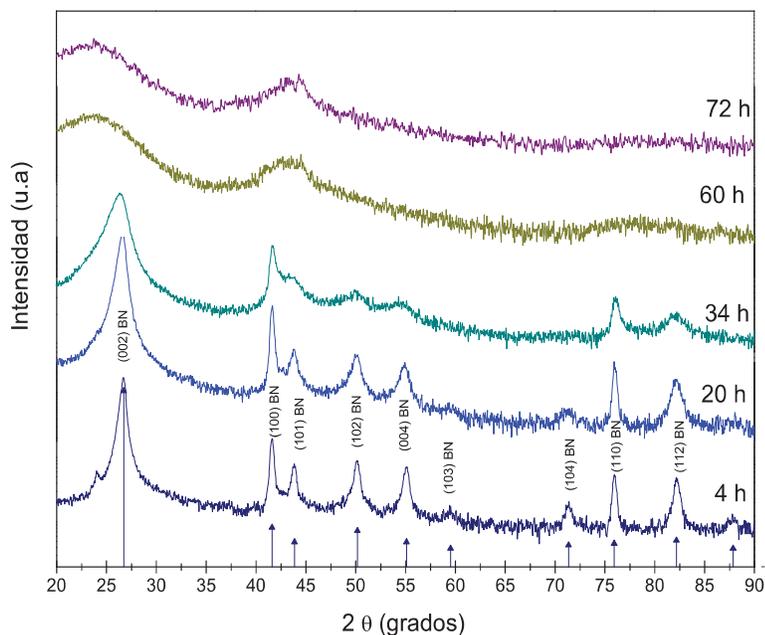


Figura 3.9: Patrón de difracción de rayos X de BN con diferentes tiempos de molienda

En la figura 3.10 se muestra la evolución de los patrones de difracción de rayos X de los polvos de h-BN después del tratamiento térmico para los distintos tiempos de molienda. Las muestras de h-BN fueron tratadas térmicamente a la temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$  por 4 horas en un flujo de gas de nitrógeno ( $40\text{-}80 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ ). La temperatura aplicada al proceso fue definida por el análisis térmico diferencial de h-BN (ver figura 3.13). En la figura 3.10 se puede observar los diferentes patrones de difracción de rayos X de los polvos  $h - \text{BN}$ .

En este caso los patrones XRD muestran que con 60 y 72 horas de molienda aún después del tratamiento térmico, la recristalización no ha sido completa ya que aún se tiene una intensidad pequeña y picos anchos y asimétricos en los planos correspondientes a las refracciones (100), (101) y (002). Este ordenamiento es debido al crecimiento del cristal que ocurre durante el calentamiento de la muestra [39]. Es

claro que se requiere más tiempo de tratamiento térmico (o bien mayores temperaturas) para conseguir la migración de los átomos para formar la fase más estable y cristalina. Es importante mencionar aquí, que se muestra en estos patrones de XRD, la fase que corresponde al óxido de hierro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) y en particular los planos (311). La fase de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que se observa en el patrón de XRD es debido a la introducción de partículas polihedrales de hierro en la muestra de BN provenientes de las bolas de acero y de las paredes del vial de acero, debido a la fatiga que sufre el material durante los impactos continuos producidos por las bolas de acero. Las partículas de Fe pueden oxidarse debido al agente de control que se usó o en la interacción con el medio ambiente, si fue posible la oxidación del Fe, la fase que pudo formarse fue hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), pero esta fase no fue detectada por el análisis en los patrones de XRD de los polvos, es posible que al incrementarse los tiempos de molienda la fase de hematita se transforma a una magnetita. Kazuto realizó un estudio sobre la reducción de óxidos metálicos por el método de molienda mecánica encontrando que la hematita puede ser reducida a magnetita [40]

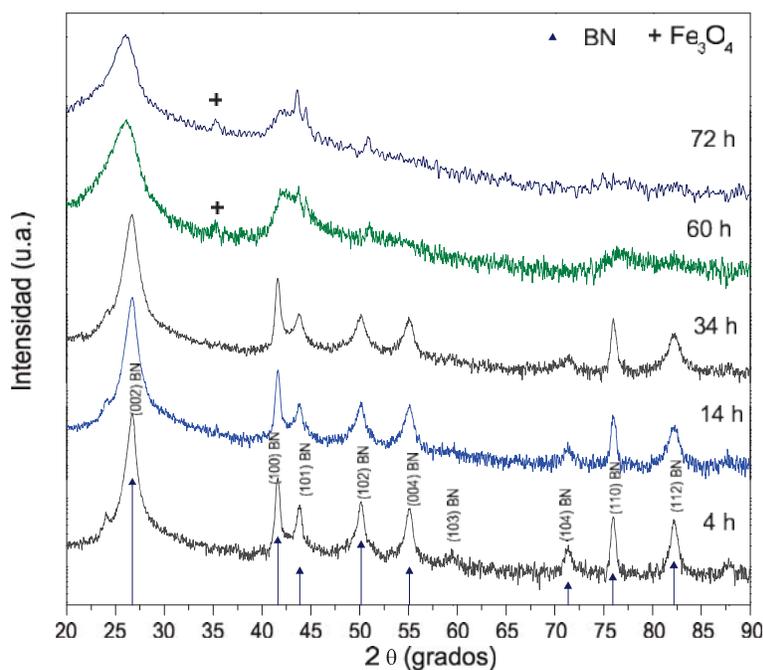


Figura 3.10: Patrones de difracción de rayos X de BN con para diferentes tiempos de molienda después del tratamiento térmico

En la figura 3.11 (a), se muestra el patrón de XRD cristalino de BN sin molienda mecánica, este patrón de XRD es tomado como referencia para su comparación. El patrón de XRD de la figura 3.11 (b) corresponde a la muestra molida por un período de 60 horas, donde se observa la transición de la fase cristalina a una fase amorfa, producida por la alta densidad de defectos inducidos por los impactos de las bolas de acero inoxidable. Esto demuestra la disminución en la intensidad y el ensanchamiento asimétrico en los planos de reflexión (002) y (100) y el corrimiento de los picos, así como la desaparición de la difracción de algunos planos. Como consecuencia se tiene una disminución en el tamaño de partícula que se puede comprobar por el ensanchamiento de las reflexiones. La figura 3.11 (c) corresponde a un patrón de XRD de la muestra calentada a 1100°C en atmósfera de N<sub>2</sub>. Aquí se puede observar la transición de la fase amorfa a una fase cristalina, pero además se presenta una nueva fase durante la transición, la fase corresponde a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La aparición de esta nueva fase se debe al desgaste de las paredes del vial y las bolas de acero.

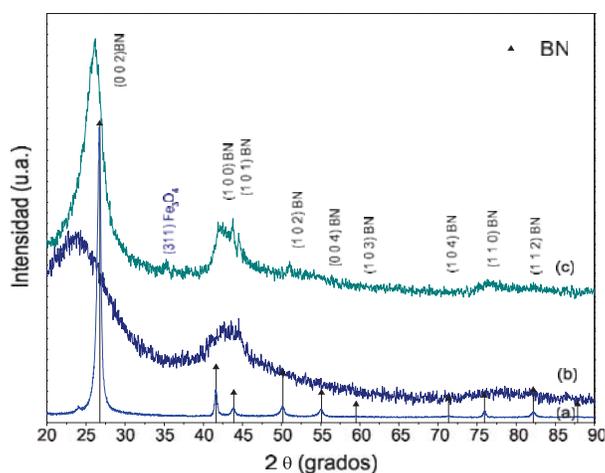


Figura 3.11: Se comparan los patrones de XRD para la muestra de BN (a) sin molienda, (b) y con 60 horas de molienda, (c) Patrón de XRD de la muestra (b) con un tratamiento térmico a 1100°C por 4 horas en un flujo de N<sub>2</sub>.

En la figura 3.12, se comparan los patrones de difracción de rayos X, después de 72 horas de molienda y tras el tratamiento después de la molienda. La figura 3.12 (a) muestra nuevamente el patrón de XRD cristalino característico del h-BN, como referencia. La figura 3.12 (b) corresponde a un patrón de XRD de la muestra de

h-BN ahora con un tiempo de molienda de 72 horas, en la que se observa una fase amorfa y nanocrystalina (parecida al producto después de 60 horas de molienda). La figura 3.12 (c) corresponde al patrón de XRD de la muestra 3.12 (b) con un tratamiento térmico en  $N_2$  a  $1100^\circ C$ . Aquí se observa nuevamente una transición de una fase completamente amorfa a una fase parcialmente cristalina igual que en el caso anterior (60 horas), durante la transición también apareció la fase que corresponde a  $Fe_3O_4$ , proveniente de las bolas de acero y el vial de dispositivo de molienda.

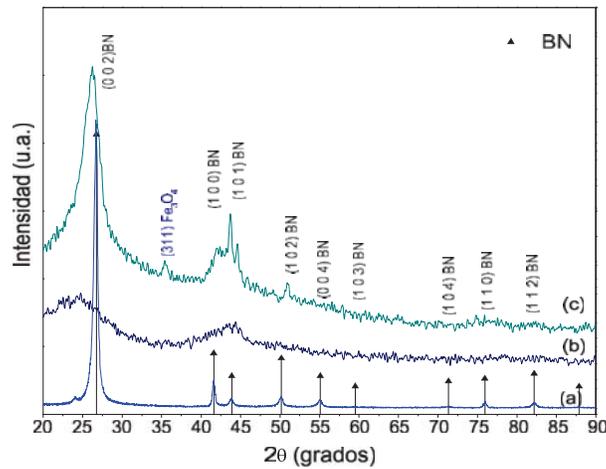


Figura 3.12: Comparación de los patrones de DRX para la muestra de BN, (a) sin molienda, (b) con 72 horas de molienda, (c) la muestra mostrada en (b) con un tratamiento térmico a  $1100^\circ C$  por 4 horas en un flujo de  $N_2$ . Se observa la transición de la fase amorfa a una fase cristalina de BN

### 3.4.2. Análisis Térmico de los Polvos de BN

Se realizó el análisis térmico diferencial (DTA) y un análisis termogravimétrico (TGA), con un rango de temperatura de  $200^\circ C$  a  $1100^\circ C$  (temperatura máxima del aparato), con una razón de calentamiento de  $20 \frac{^\circ C}{min}$  con un flujo de gas de nitrógeno. Los cambios en la diferencia de temperatura y la pérdida de peso de la muestra son función de la temperatura, este análisis se realizó para las muestras de BN con 60 y 72 horas de molienda, como se muestran en la figura 3.13. Las curvas inferiores corresponden a la pérdida de peso (TGA) y las dos curvas superiores a DTA. La cristalización de la muestra amorfa de BN se dio en dos etapas. La primera es una

reacción endotérmica que ocurre a  $\sim 550-750^{\circ}\text{C}$  de temperatura. Esta reacción es debido a la pérdida de peso que se observa al inicio del calentamiento ( $< 500$ ) es causada por la pérdida de humedad y la disorción de los gases. Esto se debe a que el agente de control se separa del polvo aglomerado transformándose en gas, y dando origen a una reacción de  $C_2H_5OH + N_2$  dando como resultado  $2NH_3 + CO_2 + H$ , la pérdida de peso registrada es 3,8% y 1,72% para 60 y 72 horas de molienda respectivamente.

El segundo efecto en DTA es una cristalización que ocurre a partir de  $950-1100^{\circ}\text{C}$  siendo un efecto exotérmico, la muestra de BN es una estructura metaestable y su reordenamiento inicia a partir de  $\sim 750-1100^{\circ}\text{C}$ , cambiando a una estructura más estable. El pequeño incremento en el peso es debido a la nitruración de la muestra

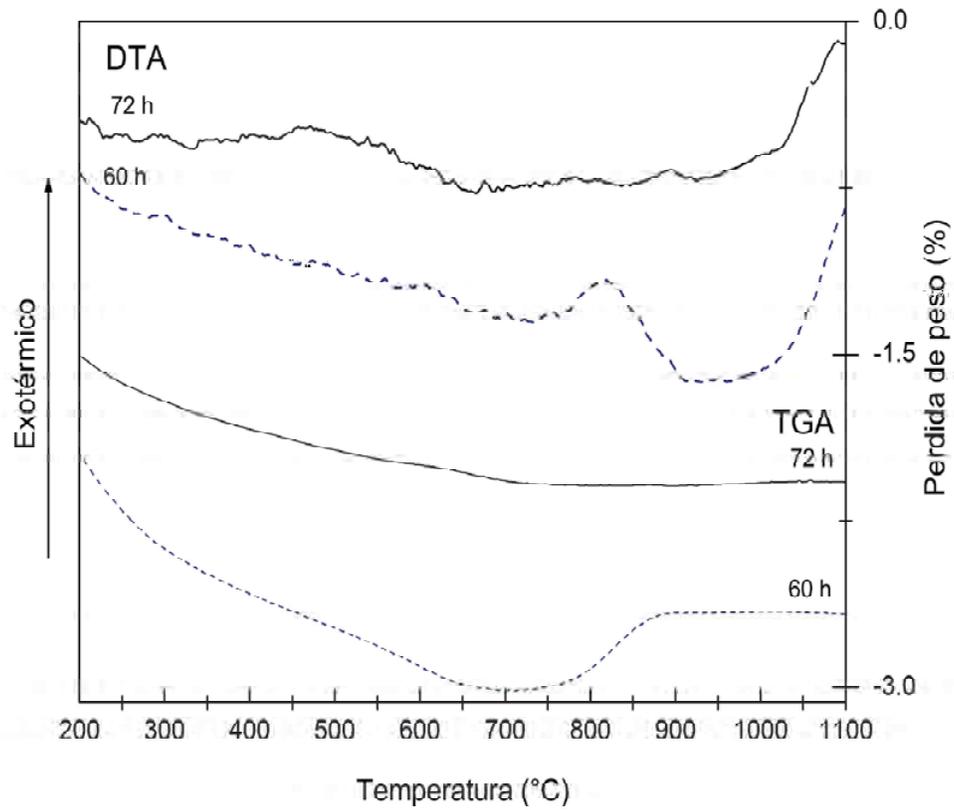


Figura 3.13: En la imagen se muestran las mediciones de TGA y DTA, obtenidas de polvo de BN molidos 60 y 72 horas. Observando dos procesos de estructuración para obtener una estructura estable de BN, durante el calentamiento de la muestra de BN con una razón de  $\frac{20^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  con un flujo de gas de  $N_2$

### 3.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido de los Polvos Molidos y Tratados Térmicamente

Las imágenes de SEM que se muestran son las más representativas de la evolución de los polvos en función del tiempo de molienda. En la figura 3.14(a), se muestran los polvos con 14 horas de molienda mecánica, con una morfología de hojuelas, formando un aglomerado compacto el cual presenta un diámetro aproximado de  $30 \mu$ . Siguiendo la evolución de la molienda mecánica de los polvos de h-BN; después de 20 horas (ver la figura 3.14 (b)), se observa que la morfología corresponde a polvos aplastados formando laminas compactas apiladas, adoptando la morfología de un aglomerado de laminas superpuestas de manera anisotrópica; se pueden apreciar los cambios después de 20 horas, por ejemplo, el diámetro es de aproximadamente  $15 \mu$ . Se le dió un seguimiento a la evolución de la morfología en los polvos en el transcurso de la molienda mecánica, pero solo se tomaron las imágenes más representativas de los polvos; los cambios más significativos se observaron a 72 horas, con ese tiempo de molienda se pudo confirmar que efectivamente el tamaño de grano disminuye en función del tiempo de molienda. En las figuras 3.14 (c), 3.14(d), se observa una morfología de los polvos tras 72 horas, completamente distinta a la inicial, en ella se muestra un aglomerado compacto formado de partículas nanométricas, con diámetros de partículas menores de 100 nm. Esto nos indica que el tamaño de partícula se reduce a una fase amorfa, de acuerdo a lo observado en el patrón de difracción de rayos X de la figura 3.9.

Dados los resultados encontrados en los patrones de XRD, para el caso de los polvos de BN con y sin tratamiento térmico, se seleccionaron los polvos con 60 hrs y 72 hrs de molienda y con 4 hrs de tratamiento térmico a  $1000^{\circ}\text{C}$ , ya que éstos mostraron ser amorfos y con el tratamiento térmico se observó una cristalización, y posible formación de nanoestructuras.

Estas muestras fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido para observar la morfología y se encontró lo que se muestra en la figura 3.15. Para el caso de polvos molidos durante 60 horas, en la figura 3.15 (a) se observa claramente marcados con dos flechas blancas dos nanofibras adheridas al material BN

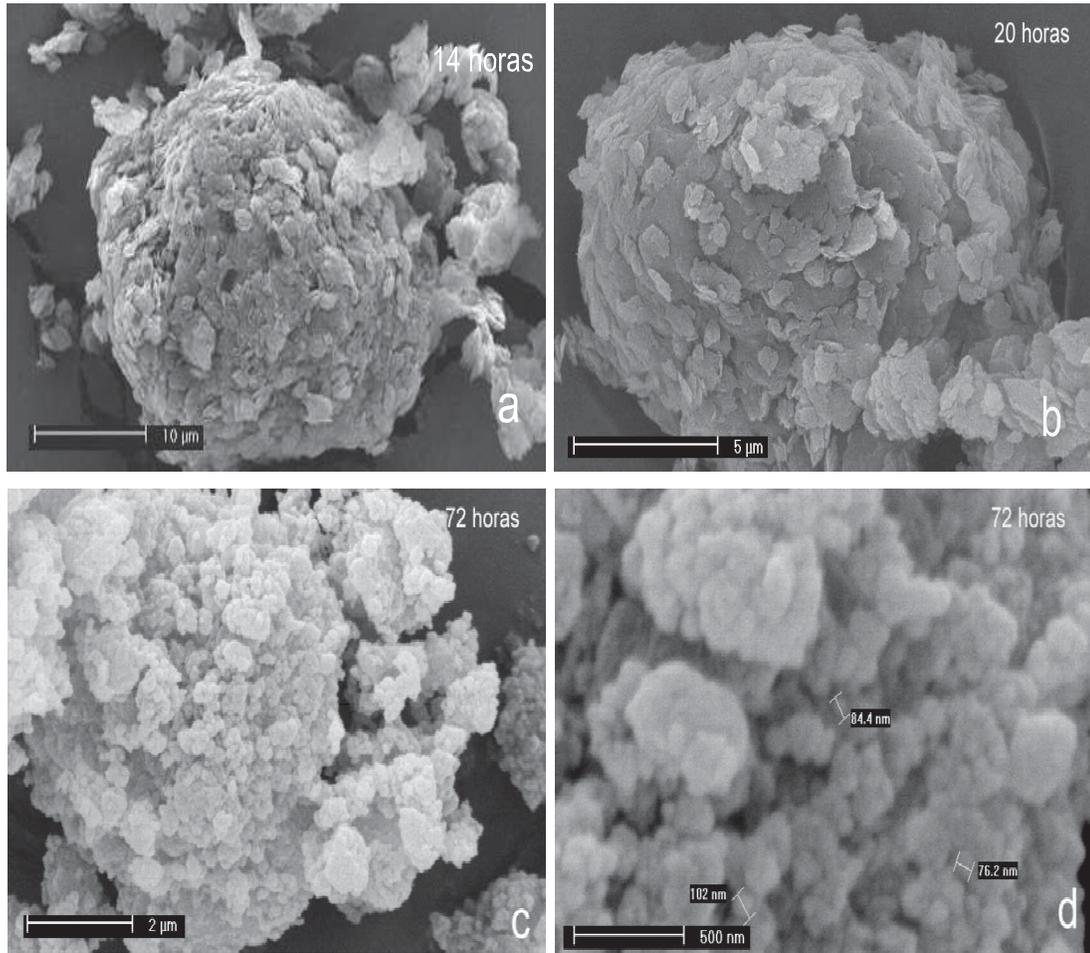


Figura 3.14: Micrografías de microscopía de barrido de los polvos de BN con un tiempo de molienda de 14(a), 20(b) y 72 (c, d) horas. En (a y b) su morfología es una estructura compacta formada por hojuelas aglomeradas, mientras que en (c,d) se observan nanopartículas conformando un aglomerado.

amorfo, así como también se muestra enmarcadas en dos cuadros blancos las puntas de los mismos. Obsérvese como el diámetro de los nanotubos disminuye a medida que nos acercamos a la punta (ver la fig 3.15 (b) para una mejor apreciación de esto). En la figura 3.15 (c) se muestra un nanofibras crecido en los polvos correspondientes de BN molidos durante 72 horas. Al igual que el caso de 60 horas. Se aprecia como la nanofibra esta adherido al material amorfo y como va disminuyendo su diámetro hasta terminar en una especie de punta. En esta figura hemos incluido una imagen de microscopia electrónica de transmisión donde es posible observar la morfología tipo bambú del nanotubo o nanofibra. La figura 3.15 (d) muestra el caso de otros nanotubos encontrados en la superficie del material amorfo. Las flechas señalan el lugar donde están adheridos los nanotubos de BN en la superficie amorfa y en el recuadro blanco señalamos las puntas de éstos. Suponemos que si aumentamos la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico esto aumentaría la densidad de los nanotubos de BN.

Tal vez utilizando viales de otro material como pueden ser carburo de tungsteno (WC), acero endurecido, acero grado herramienta, acero endurecido con cromo y acero templado. Y si es necesario se introducen partículas catalíticas con el propósito de mejorar la producción de nanotubos.

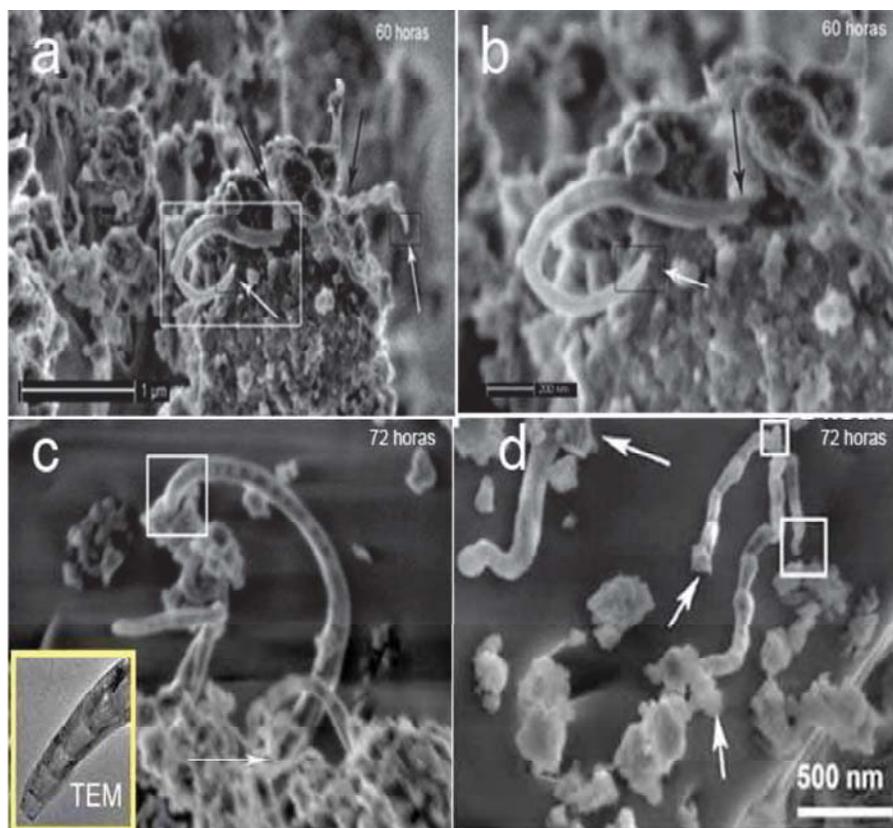


Figura 3.15: Las imágenes de microscopía de barrido (a-d) muestran nanotubos de BN producidos después del calentamiento de los polvos amorfos de BN, obtenidos al moler h-BN por 60 horas (a-b) y 72 horas (c-d). Es importante observar que estas fibras están sujeta siempre a una partícula (señalada con las flechas negras).

### 3.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión de Nanotubos de BN

Las observaciones de TEM del material calentado (molidos previamente por 60 y 72 hrs.) exhiben numerosos nanotubos con una estructura de compartimientos (tipo bambú), y con diámetros variables de menor a mayor a lo largo de la longitud del tubo, ver la figura 3.16. Los tubos siempre contienen una partícula metálica en un extremo, señalada con un círculo negro, mientras que el otro extremo es cerrado y no incluye ninguna partícula. Así, la partícula metálica parece ser la responsable de la aglomeración y del crecimiento subsecuente de los nanotubos de BN, siendo además las responsables de determinar el diámetro del tubo. Esta composición corresponde a la aleación del vial donde se molieron los polvos de h-BN. La parte izquierda de la figura 3.16 es una imagen de microscopía electrónica de transmisión donde es posible apreciar perfectamente la morfología tipo bambú que presentan los nanotubos de BN producidos en este trabajo. Es importante observar que el nanotubo presenta una parte con un diámetro muy delgado (cola del tubo) el cual crece a medida que nos dirigimos a la partícula que se encuentra en el otro extremo del nanotubo. El nanotubo presentado en la fig. 3.16 se obtuvo del polvo que fue molido por 72 horas y tratado térmicamente por 4 horas en  $N_2$ . La totalidad de los nanotubos analizados contienen esta partícula solo en un extremo. De esta manera podemos afirmar que esta partícula es la responsable de la aglomeración y del crecimiento de los nanotubos de BN, además de determinar el diámetro final del mismo.

En la parte derecha de la figura se muestra el espectro de dispersión energía de rayos X (EDX por sus siglas en inglés: Energy Dispersive X-ray spectroscopy) donde se muestra que la partícula catalítica que promueve la formación de los nanotubos de BN es una aleación de Fe, Ni y Cr en una proporción en porcentaje atómico de material de 94 % de Fe, 5 % de Ni y 1 % de Cr.

Las imágenes de HRTEM de las partículas metálicas generalmente indican que están compuestas de nano-cristales metálicos policristalinos. Por lo tanto, no podríamos observar ninguna relación epitaxial entre los planos cristalograficos de la partícula del Fe y los planos (002) de BN. En la figura 3.17 podemos apreciar el mapeo ele-

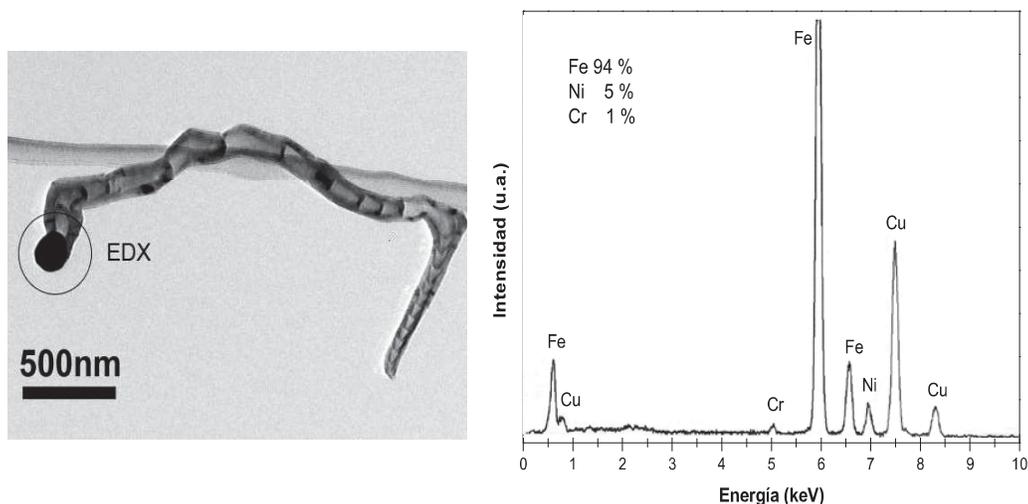


Figura 3.16: Espectro de EDX de la nanopartícula del metal (derecha), mostrado en la imagen de TEM (izquierda), la cual está situada en el extremo de un nanotubo típico de tipo bambú de BN. El tubo fue crecido después de que los polvos amorfos de BN se calentaran a 1100°C por 4 horas en atmósfera de  $N_2$ . El BN amorfo fue obtenido después de 72 h de molienda mecánica. La partícula es claramente una aleación formada por Fe (94%), Ni (5%), y el Cr (1%). La composición de esta aleación es debida a la pared del recipiente de acero usado como dispositivo de molienda. La señal de Cu es debida a la rejilla usada para analizar la muestra por TEM.

mental de dos diferentes muestras de nanotubos de BN, ambas muestras recibieron un tratamiento térmico por 4 horas en una atmósfera de  $N_2$ . La muestra en la figura 3.17 (a-d) corresponde a nanotubos producidos por la molienda de 60 horas, y la muestra presentada en las figuras 3.17 (e-i) corresponde a nanotubos producidos por polvos molidos por 72 horas. En las figuras 3.17 (a y e) se observan dos nanotubos de BN de tipo bambú con compartimientos bien definidos. Las imágenes 3.17(b y f) corresponden a los mapas que muestran la distribución del B, por otro lado tenemos que las imágenes de 3.17(g y h) son los mapas de la distribución del elemento de N. Para cada tubo de BN de tipo bambú se muestra que la distribución tanto de B y N es uniforme en cada tubo (figuras 3.17 b,c,f,g). Observamos que en ambos tubos en uno de los extremos se encuentra localizada la partícula de Fe (figuras 3.17 (d y h)). Además, se observa claramente que los nanotubos no contienen carbono en su estructura como se muestra en la imagen de la figura 3.17(i). Estos resultados son congruentes con los patrones de XRD de las muestras con un calentamiento, los cuales revelan la presencia de Fe en las reflexiones (110).

La figura 3.18 representa un espectro típico de EELS de un nanotubo de BN

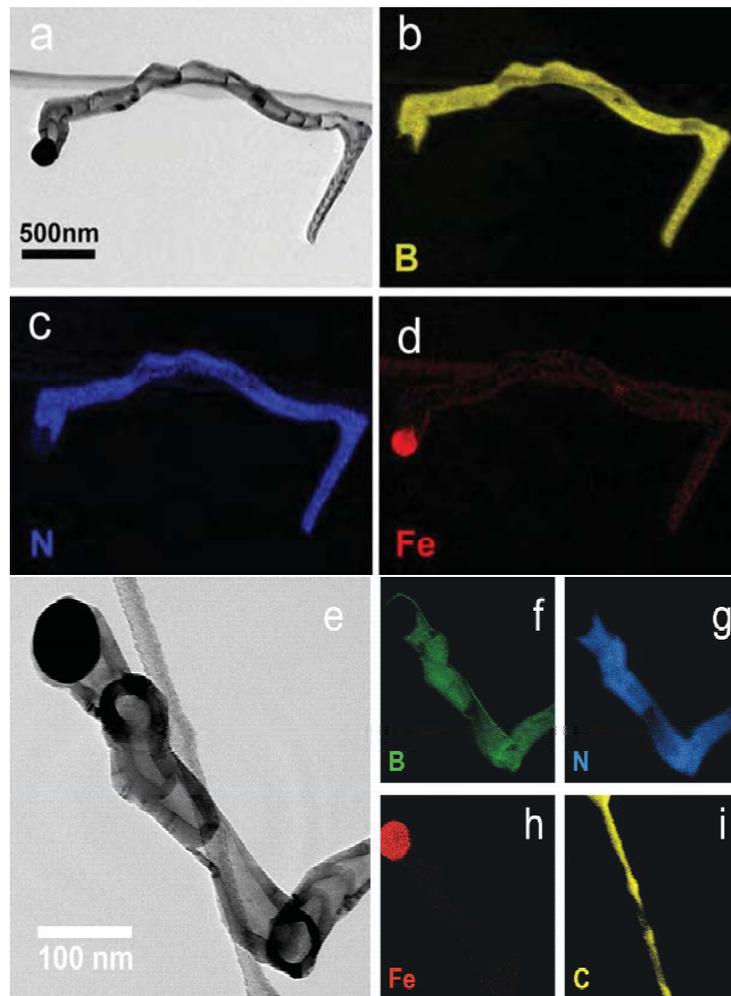


Figura 3.17: Mapeo elemental de dos nanotubos de BN utilizando la técnica de EELS. Los nanotubos BN fueron obtenidos después del calentamiento de las muestras por 4 h en  $N_2$ , las cuales fueron molidas previamente por 60 h (a-d) y 72 h (e-i). (a) y (e) corresponden a las imágenes campo claro de los nanotubos de BN; (b) y (f) son los mapas de B; (c) y (g) corresponden a los mapas del N; (d) y (h) son los mapas del Fe; y (i) es el mapeo de C que corresponde a la malla de carbono que es parte de la rejilla de TEM. De estos mapeos, es claro que el B y la N existen dentro de la misma región del tubo, y se encuentran distribuidos de forma homogénea dentro de la nanoestructura.

que exhibe una estequiometría 1:1. El espectro muestra las capas-K de ionización que corresponden a B y a N, situados en 188 y 401 eV, respectivamente. Los bordes de la adsorción de B y N del espectro de EELS también exhiben características de la transición  $1s \rightarrow \pi^*$  (pico lateral izquierdo del borde) y  $1s \rightarrow \sigma^*$  (banda lateral derecha del borde), implicando la existencia de un material por hibridación  $sp^2$  de BN.

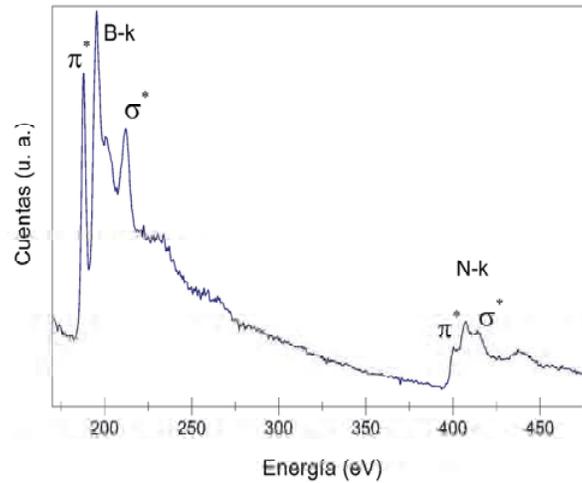


Figura 3.18: Espectro de EELS obtenido de un nanotubo típico de BN que muestra los picos 188 y 401 eV, correspondientes a los bordes de ionización de la capa k del B y N respectivamente. Hay que notar que los picos de B y de N exhiben las interacciones  $\pi^*$  y  $\sigma^*$ , características estructurales de la hibridación  $sp^2$ .

Dos imágenes de HRTEM de nanotubos de BN de tipo bambú se muestran en la figura 3.19 (a,c) y la figura 3.19 (b,d) son ampliaciones de las imágenes en la figura 3.19(a,c), respectivamente. En algunas ocasiones, los compartimentos muestran capas internas adicionales que dan lugar a estructuras cónicas de BN (figura 3.19 c). Es importante notar que el diámetro interior de los conos es similar al tamaño de la partícula de Fe que se localiza en el extremo del nanotubo en crecimiento. En la figura 3.19 (c,d, e y f), es posible confirmar que la partícula catalítica no es un monocristal homogéneo sino una aglomeración de varios nanocristales de Fe que controlan de alguna manera el diámetro de los nanotubos de BN tipo bambú durante el crecimiento. Además, se demuestra que estas partículas metálicas consisten

de varios dominios cristalinos orientados en diversas direcciones, con una distancia interplanar de  $\sim 0,33 - 0,38$  nm en los distintos dominios cristalinos de la partícula metálica, como se muestran en las imágenes.

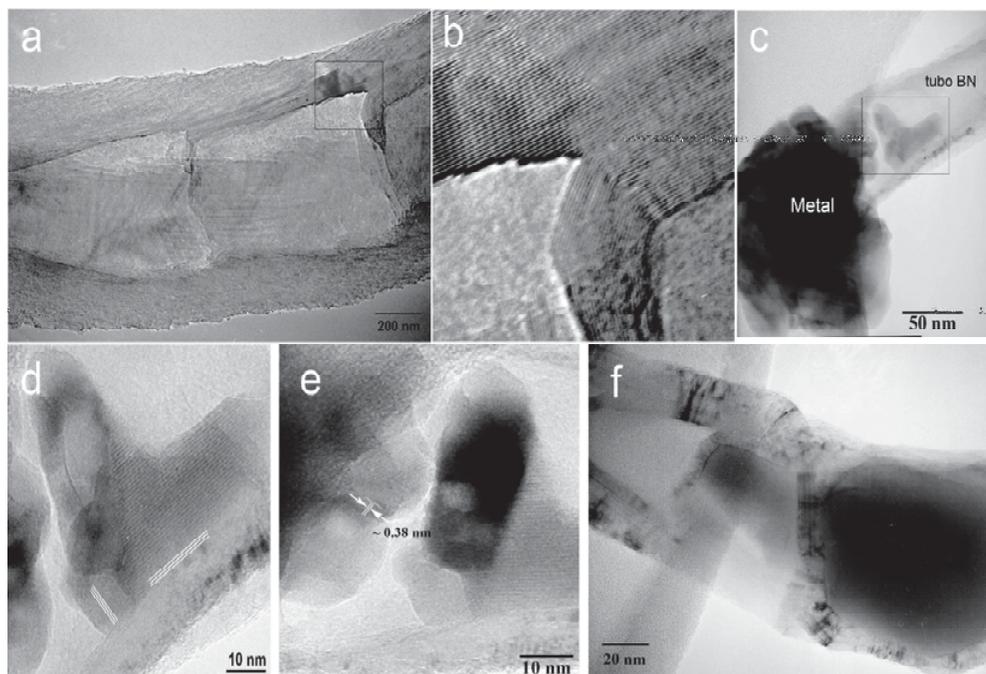


Figura 3.19: Imágenes de HRTEM (a-f) de un nanotubo de BN producido por el calentamiento de los polvos amorfos BN molidos por 72 horas. Los filamentos consisten en estructuras apiladas divididas en compartimentos en forma de cono o bambú, alineadas a lo largo del eje del tubo, que adoptan la morfología de la partícula de la aleación metálica; (b) es una ampliación de la región de (a) marcada dentro de un cuadro que exhibe el apilamiento de los planos, cuando existen planos adicionales de BN estos adoptan la morfología cónica (el espacio interplanar es de 0.33 nm); (c,f) imágenes de HRTEM de un extremo del nanotubo de BN que contiene la partícula Fe; (d,e) es un aumento del área seleccionada mostrada en (c) donde se muestra una partícula policristalina que indica la carencia de la correlación epitaxial entre las partículas del metal y planos depositados de BN (002) con una distancia entre los planos de 0.38 nm. Las imágenes muestran diversas orientaciones cristalinas de la partícula aglomeradas (véase las líneas paralelas blancas).

La figura 3.20 es una imagen de TEM observada por contraste Z, se define como la técnica de imagen de alta resolución (número atómico). En la imagen se muestra un nanotubo de tipo bambú, el cual está soportado sobre la red de carbono de la rejilla, presenta pequeños diámetros que se formaron en las primeras etapas de crecimiento, éstos se van incrementando a través de la longitud (aproximadamente de  $3 \mu\text{m}$ ) hasta llegar a la partícula alargada. La región más brillante corresponde a un elemento con mayor número atómico y se encuentra situada en un extremo del nanotubo. La figura 3.20 (b) muestra la imagen ampliada de la punta del nanotubo, tomada del cuadro blanco, teniendo una longitud de  $0.8895 \mu\text{m}$  y con un diámetro variable de  $0.1011$ - $0.1752 \mu\text{m}$ . Este aglomerado está formado por partículas metálicas policristalinas, que se coalescieron durante el crecimiento del tubo. El análisis de EELS demostró que las partículas metálicas corresponden al hierro. La composición fue verificada por el mapeo de la estructura como se muestra en la figura 3.20(c). También se muestra el mapeo del N posiblemente de algunas capas de BN que envuelven al metal figura 3.20(c).

Como ya se mencionó anteriormente, el análisis de la muestra se realizó por contraste Z. La figura 3.21(a) muestra una imagen de TEM, de la parte del nanotubo de BN analizada en la figura 3.20. Esta parte corresponde a la región marcada por el recuadro de la figura 3.20 y muestra el hueco tipo bambú, y una estructura de multicapas de BN. En el extremo inferior se tiene un aglomerado de partículas metálicas de Fe, las cuales son aglomeradas durante el calentamiento de los polvos amorfos. Además se pueden observar el claro apilamiento de los planos (002) de BN, así como el desplazamiento de las capas curvas dejando un espacio vacío entre la base de las capas curvas y las partículas de metal (Fe, Ni, Cr) durante el crecimiento (estructura de compartimentos). Es posible que la longitud del tubo sea directamente proporcional a la cantidad de material de BN metaestable disponible y el número de partículas polihedrales de Fe-Ni-Cr, que se tienen en la muestra. También podría deberse a temperatura o a tiempo, u otros factores que limitan la absorción. En la figura 3.21(b) se muestran partículas de Fe-Ni-Cr con distintos diámetros. En la figura 3.21(c) se muestra una parte del mismo nanotubo ( $42.5 \text{ nm}$  de diámetro) donde se observa claramente la estructura tubular de tipo bambú.

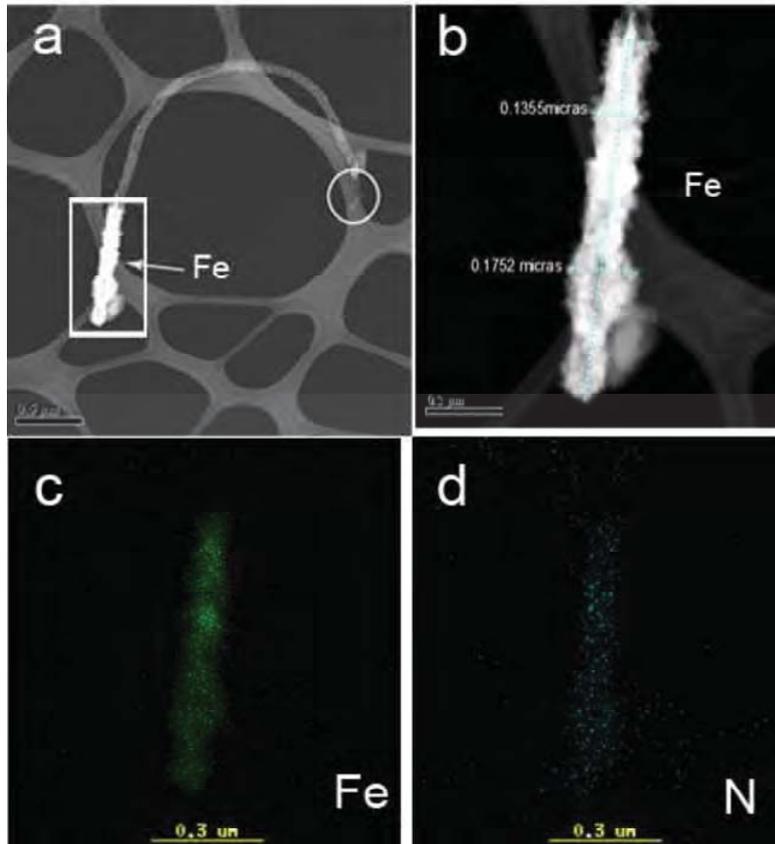


Figura 3.20: (a) Imagen que corresponde a un nanotubo de tipo bambú por contraste Z, donde el área brillante corresponde a la presencia del elemento de Fe y la región con menos contraste denota al BN y al carbono, (b) es la punta del nanotubo en contraste z, donde se observan las partículas de Fe formando el aglomerado, (c) es el mapeo de los elementos individuales de Fe y (d) de N

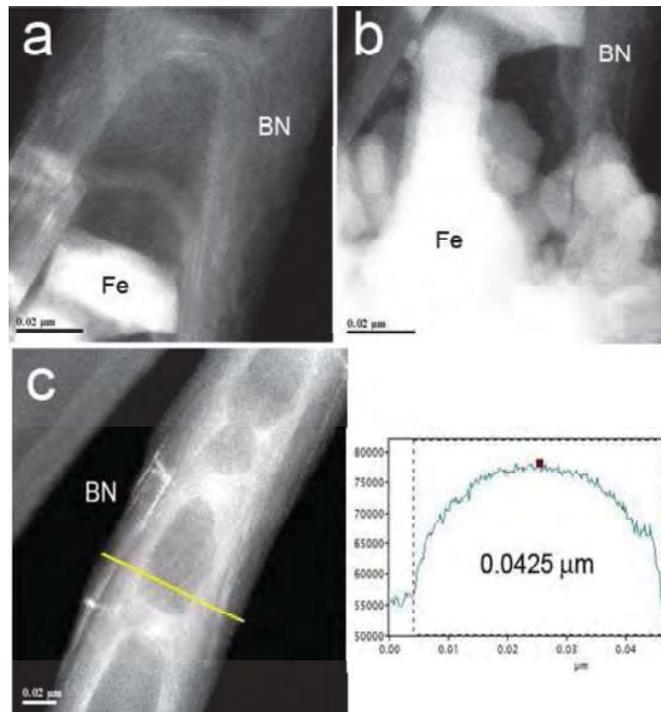


Figura 3.21: (a) Imagen de contraste Z, de la interfase entre las partículas de Fe y las capas de BN. (a) Aquí se observan distintos contrastes de cada elemento en el tubo, la parte más brillante corresponde al Fe y la de menor brillo corresponde a BN, (b) es una imagen que muestra el aglomerado de partículas metálicas de Fe. (c) imagen de contraste Z de un nanotubo de tipo bambú en el cual se observan las cavidades cónicas, se muestra además el perfil del nanotubo de BN con un diámetro externo de  $0.0425 \mu m$ .

De la partícula mostrada en la figura 3.21 se realizó un mapeo de línea (fig. 3.21(b)) donde se observa que la partícula contiene principalmente Fe, Cr y Ni se observaron por EDX (fig.3.16).

En la figura 3.22(a) se muestra el análisis realizado utilizando las imágenes de alta resolución, donde se puede observar que el apilamiento de las capas de BN, con una distancia interplanar promedio de 0.334 nm (muy cercana al h-BN). Las flechas blancas en la figura 3.22 indican las dislocaciones. Ya que durante el apilamiento tenemos cambios secuenciales localizados *ababab...*, y se tienen además vacancias, denotadas por T. Se realizó el análisis de EELS en la región de la parte interna del nanotubo, como se muestra el rectángulo de la figura 3.22. El espectro de EELS obtenido es mostrado en la figura 3.22(b), presenta dos señales de ionización en la capa K, para el boro (188 eV) y para el nitrógeno (401 eV). La presencia del pico

$\pi^*$  y la forma del pico  $\sigma^*$  son característicos de los enlaces hexagonales de B-N.

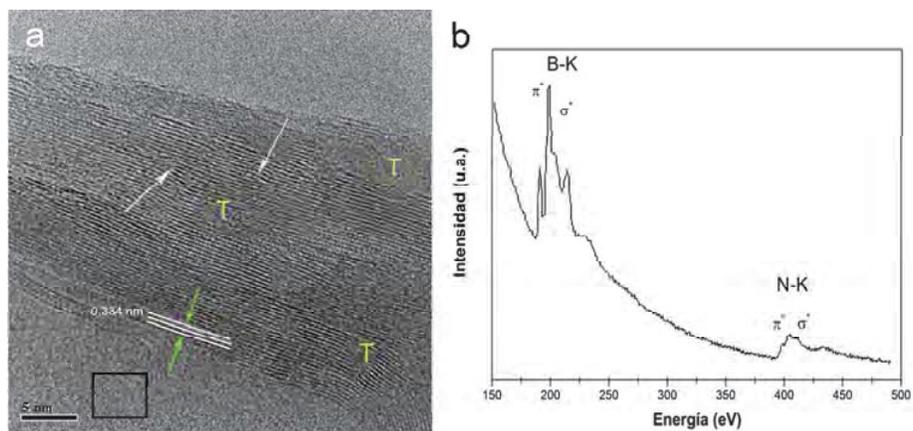


Figura 3.22: Imagen (a) de HRTEM, donde se pueden observar los planos apilados de BN que conforman la pared del nanotubo, Las flechas indican dislocaciones; (b) se muestra el espectro de EELS mostrando las capas de ionización para el B y el N en la capa K, tomado del recuadro de la imagen a.

La figura 3.23 (a) es una imagen típica de microscopía electrónica de transmisión, donde se muestran cristales nanométricos metálicos (núcleos) que son encapsulados por las capas de BN turbo-stratico, los cuales fueron producidos durante el calentamiento de la muestra, previamente molida por 60 horas. Las capas de BN son formadas por la disolución y precipitación del proceso del estado sólido. Esto favorece la formación de la interfase metal-BN en la encapsulación. La partícula de Fe actúa como sitio de nucleación del BN [41]. Se cree que la imagen de microscopía electrónica de transmisión que se presenta en esta figura 3.23 (a), corresponde a la fase inicial de crecimiento de nanotubos de BN en la cual se muestra un solo núcleo de Fe muy cerca a la superficie del material amorfo. Aquí se puede observar perfectamente la fase amorfa y el apilamiento de las capas de BN. Como se comentó anteriormente el apilamiento de las capas de BN se debe a la interacción de la partícula de Fe (catalizador) que favorece la aglomeración de capas subsecuentes que permiten el crecimiento del nanotubo de BN. La imagen de la figura 3.23 (b) muestra la transformada de Fourier de 3.23 (a) indicando la distancia interplanar de la partícula metálica de Fe para el plano es (110) (0.1836 nm), y la distancia interplanar de las capas de BN es (002)(0.339 nm).

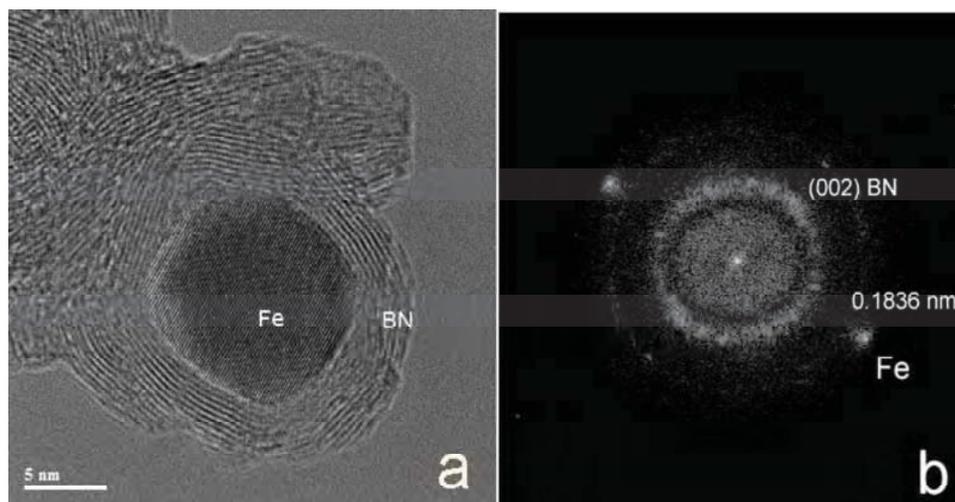


Figura 3.23: (a) Imagen de HRTEM de una partícula poliedral de Fe encapsulada en BN durante el calentamiento de los polvos previamente molidos durante 60 horas; (b) corresponde a la transformada de Fourier de la imagen mostrada en (a), en la cual se pueden observar halos que indican la presencia de BN (espaciamento interplanar BN (002) = 0.339 nm) y de Fe = 0.1836 nm

En la figura 3.24, la imagen de microscopía electrónica de transmisión muestra la estructura de BN después del tratamiento térmico, en donde se puede observar un arreglo relativamente desordenado, con dislocaciones en el apilamiento de las capas. Esto es debido a la alta densidad de impactos producidos durante la molienda, y el continuo esfuerzo al que se sometió la muestra durante el proceso. Se observa además la formación de nanoarcos producidos por la continua deformación del proceso de molienda, y un espesor menor a 3 nm. Las capas de BN se curvaron tomando la morfología de un nanotubo. El apilamiento de las capas de BN es del tipo turbostrático en (002). La imagen que se muestra en la figura 3.24 (b), corresponde a una barra u hojuela de BN que presenta un orden cristalino en los planos (002). Mientras que en la figura 3.24(c) se muestra la transformada de Fourier de la imagen (a), donde se observa la presencia de un halo que nos indica que se tiene una fase policristalina nanoestructurada de BN la cual corresponde a los planos (002) con una distancia interplanar de 0.334 nm. En el análisis de la imagen se distinguen dislocaciones en el apilamiento de las capas.

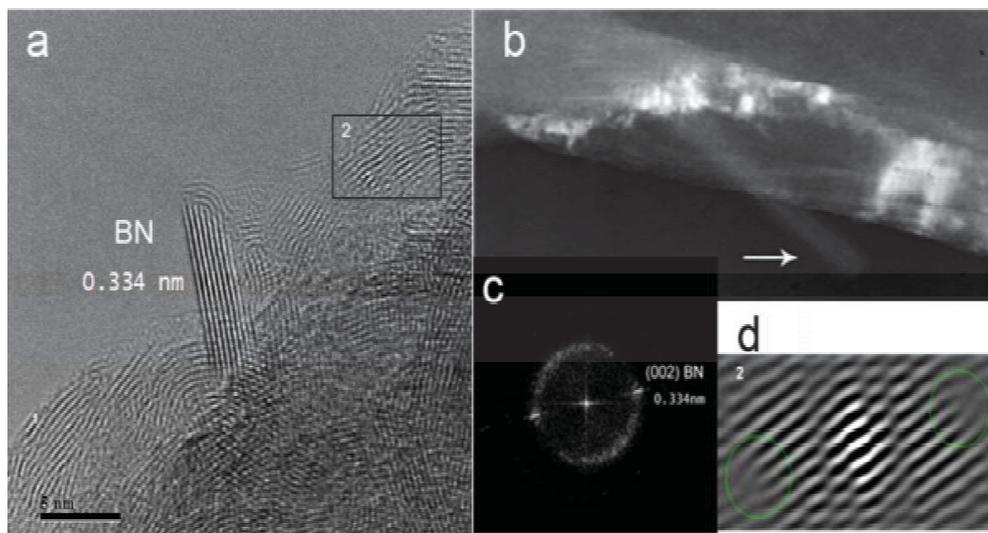


Figura 3.24: La imagen de TEM muestra (a) la morfología de una hojuela formada a partir de las capas turbostrático, así como los nanoarcos, (b) imagen que corresponde a una barra u hojuela de BN; en la imagen (c), se muestra la transformada de Fourier, donde se observa un halo producido por los planos policristalinos de BN (0.334 nm). La figura (d) es una imagen de auto correlación donde se muestran las dislocaciones al reconstruir la transformada de Fourier

### 3.5. Mecanismo de Crecimiento de Nanotubos de BN

En base al análisis sistemático que se realizó es posible describir un mecanismo de crecimiento para nanotubos de BN de tipo bambú, las imágenes obtenidas de HRTEM, TEM y SEM de los polvos de BN nos brindan la información necesaria para el proceso de crecimiento, que se describe a continuación.

La figura 3.25 (a), muestra las primeras etapas de crecimiento después del tratamiento térmico; se observan partículas metálicas de Fe-Ni-Cr (señaladas con las flechas blancas) con distintos diámetros y con distintas orientaciones cristalinas, distribuidas de manera heterogénea en el polvo amorfo de BN. Estas partículas metálicas son encapsuladas por las capas cristalinas de BN durante el calentamiento, el material amorfo de BN sirve como fuente de material para el crecimiento de los nanotubos de BN. En la figura 3.25 (b) se muestra un esquema donde las partículas metálicas se encuentran en el material amorfo de BN.

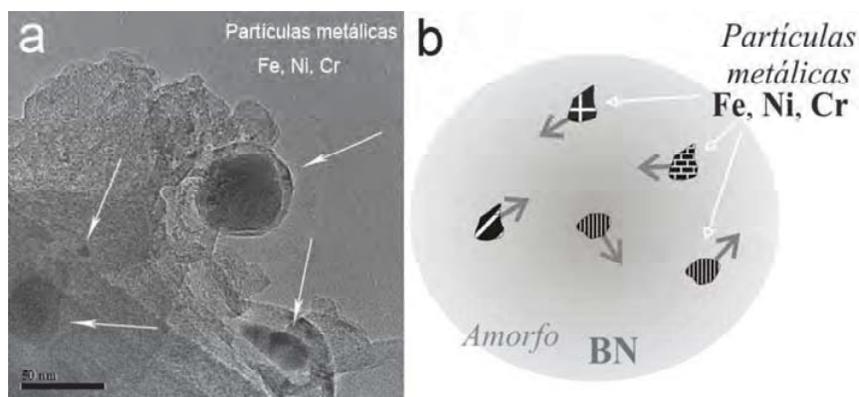


Figura 3.25: (a) Imagen de TEM de polvo amorfo de BN y partículas metálicas, se observa la etapa inicial de encapsulación de las partículas metálicas de Fe-Ni-Cr por las capas cristalinas de BN. (b) se muestra de manera esquemática las partículas inmersas en polvo de BN amorfo.

Se pudo definir la morfología de las capas apiladas de BN que dan la forma a un nanotubo de BN tipo bambú, la figura 3.26 (a), muestra una imagen de TEM de un nanotubo de multicapas de BN donde se observa una partícula metálica encapsulada por las capas cristalinas de BN. La fig. 3.26 (b), es una ampliación de la pared del nanotubo de BN de la región marcada en la figura 3.26 (a). magnificando más la

imagen sobre la pared del tubo de la fig. 3.26 (b), se puede observar el apilamiento de las capas cristalinas (ver fig 3.26(c)), la forma de estas capas cristalinas de BN corresponden a una estructura curva (cónica). De las observaciones en las imágenes se obtiene el esquema de las capas curvas apiladas, como se observa en la figura 3.26(d).

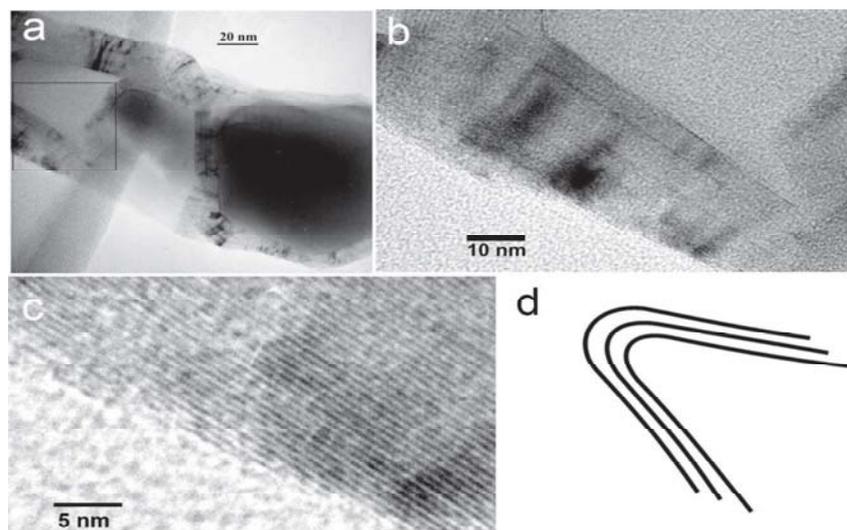


Figura 3.26: (a) imagen de TEM de un nanotubo de BN donde se observa una partícula catalizadora en un extremo, (b-c) son imágenes ampliadas de la pared del nanotubo de BN, observándose los planos cristalinos apilados de BN. (d) imagen de las capas curvas apiladas formando un cono.

En la figura 3.27(a) se muestran capas cónicas cristalinas de BN que se desplazadas axialmente, formando un espacio entre la partícula metálica de Fe, el desplazamiento es debido a la tensión mecánica que experimentan las capas apiladas y al liberarse ocurre el desplazamiento, el diámetro interno que tendrá el nanotubo de BN es definido por la partícula metálica. En base a la observación, se propone un diagrama de crecimiento de esta etapa, en la figura 3.27 (b) se representan las capas cristalinas de BN que toman la forma de la partícula metálica, y mostrando el desplazamiento de las capas cristalinas cónicas de BN después de liberar la tensión mecánica.

La figura 3.28(a), muestra una imagen de TEM de un nanotubo de BN de tipo bambú, en cuyo extremo se observa un aglomerado de partículas polihedrales metálicas con distintas orientaciones cristalinas (ver fig. 3.28 (b)) rodeadas de BN amorfo

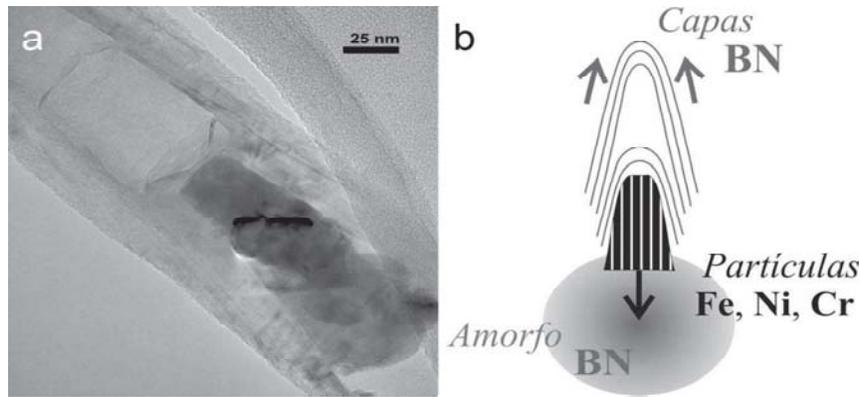


Figura 3.27: (a) Imagen de TEM donde se observa la partícula metálica y las capas cristalinas de BN que toman la forma de la partícula metálica, y las cavidades que se formaron después del desplazamiento de las capas curvas de BN, (b) imagen del esquema de crecimiento del nanotubo de BN donde se muestra el desplazamiento y la forma que toman las capas cristalinas de BN de la partícula metálica

y cristalino. En la figura 3.28 (c) se muestra una imagen de TEM por contraste Z, se observa el aglomerado de partículas metálicas de Fe con distintos diámetros y además las capas cristalinas de BN. Es por ello que se muestra el siguiente esquema de crecimiento en base a lo observado en en las imágenes de TEM en esta etapa (ver fig 3.28 (d)), como se ha mostrado las nanopartículas metálicas están dispersas en los polvos amorfos de BN, durante el proceso de crecimiento el material se difunde sobre la interfase de partícula metálica tomando su forma, durante el apilamiento de las capas cristalinas ocurren fuertes tensiones internas pero es liberada la tensión mecánica, cuando se produce el deslizamiento axial de las capas cónicas dejando un espacio, este proceso se vuelve constante y las partículas metálicas tienden a ser aglomeradas incrementando su diámetro, como consecuencia se produce un aumento el la longitud de las capas cónicas y aumentando paulatinamente el diámetro externo del nanotubo de BN.

Las imágenes de TEM que se muestran en la figura 3.29(a-d), corresponden a la etapa final de crecimiento de nanotubos de BN de tipo bambú, estos nanotubos presentan partículas aglomeradas en uno de sus extremos, en el extremo opuesto se observa las capas curvas libre de partículas metálicas. En base a lo que se observa en la etapa final del crecimiento se propone el siguiente esquema: se observa el

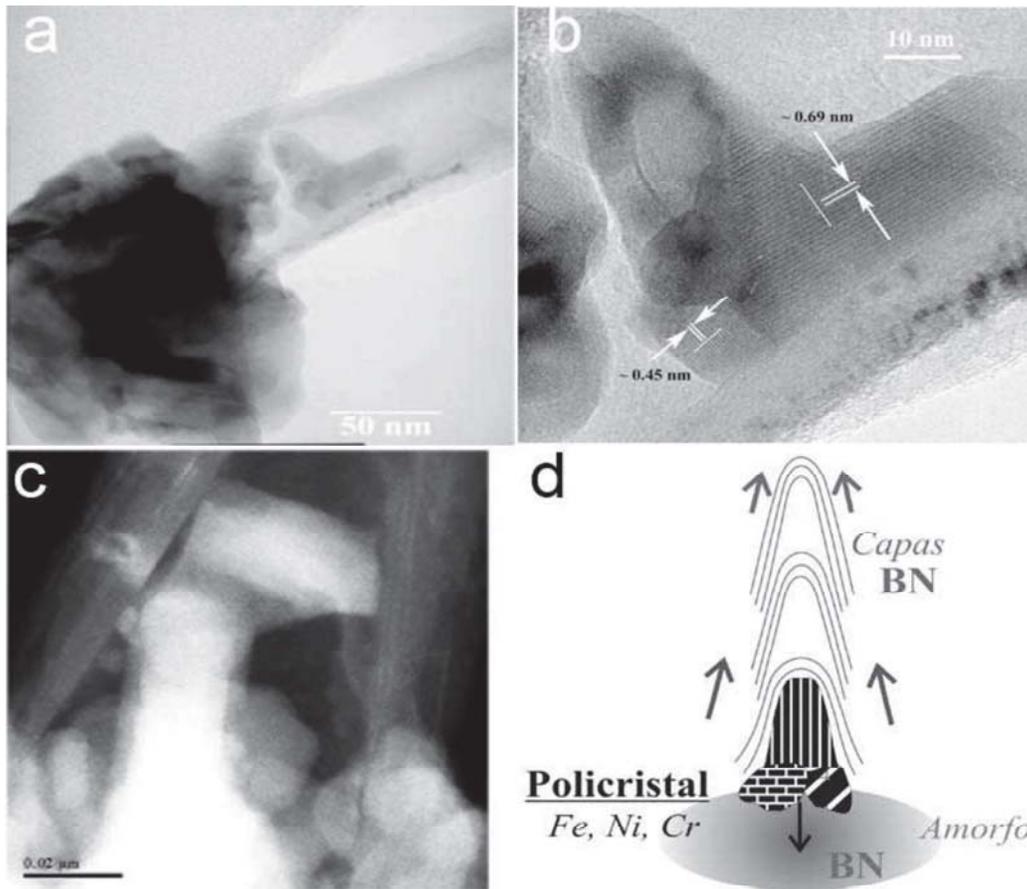


Figura 3.28: (a) un aglomerado de partículas metálicas de Fe-Cr-Ni con distintas orientaciones cristalinas. (b) ampliación de las partículas metálicas aglomeradas, mostrando distintas distancias interplanares y diferentes orientaciones cristalinas. (c) Imagen de contraste Z en la cual se muestra un aglomerado de partículas metálicas de distintos diámetros y es posible notar las capas cristalinas de las paredes del nanotubo de BN. (d) esquema de la segunda etapa de crecimiento del nanotubo de BN donde se hace notar el aglomerado de partículas metálicas cristalinas.

aglomerado de partículas metálicas en un extremo del nanotubo, haciendo notar que las capas curvas iniciales presenten una menor longitud, estas van incrementando gradualmente su longitud y su diámetro, en función del crecimiento del aglomerado.

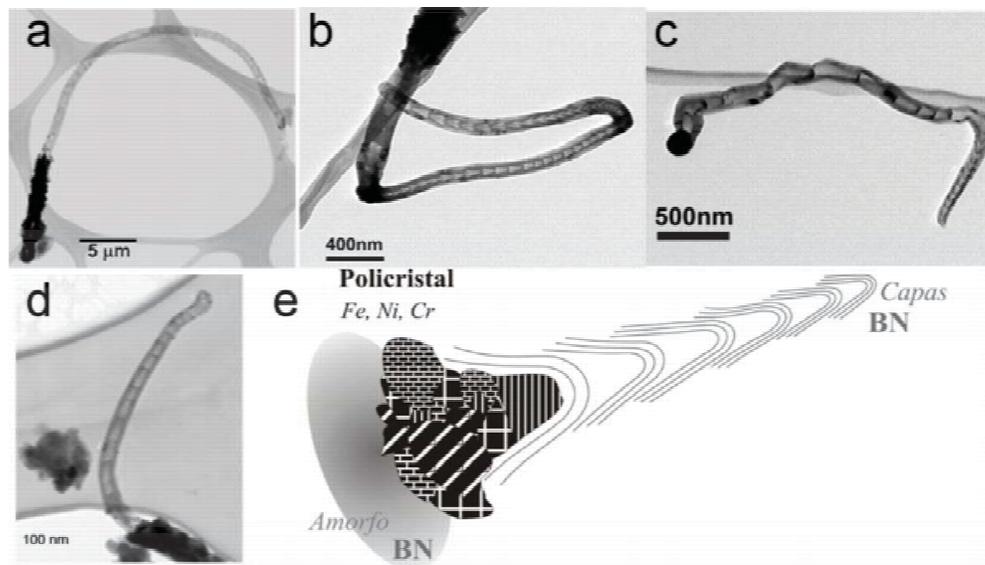


Figura 3.29: Las imágenes (a-d) de TEM muestran la etapa final del crecimiento, en cada nanotubo de BN de tipo bambú se puede observar el extremo con el aglomerado de partículas metálicas. La imagen (e) muestra el esquema en la etapa final del crecimiento del nanotubo de BN.

Para entender con más claridad el crecimiento de los nanotubos de BN de tipo bambú, realizamos estudios cuidadosos de SEM en los polvos de BN con tratamiento térmico. Los polvos con tratamiento térmico fueron molidos previamente por 60 y 72 horas, se muestran en la fig. 3.15 (a,b) y en la fig. 3.15 (c,d) respectivamente. En todas las muestras, observamos que en los nanotubos de BN resaltaba siempre el material amorfo de BN (indicado por las flechas). Los recuadros blancos indican las capas iniciales durante el crecimiento, siempre que se encontraban libres. Por las observaciones realizadas, se puede observar fácilmente que las curvas iniciales (situadas en los extremos libres) apiladas tienen un diámetro más pequeño, y comienza a aumentar mientras se acerca más a la base de la fibra donde el BN es amorfo puede ser extraído.

De acuerdo con todas las observaciones anteriores realizadas por HRTEM, TEM y SEM, proponemos un mecanismo posible de crecimiento a partir de la raíz constituida por aglomerados de metal y BN amorfo (véase figura 3.30 (a-g)). Después de

moler h-BN por 60-72 h, las nanopartículas presentan diversas orientaciones cristalinicas de BN y aleaciones de Fe-Ni-Cr, (94 – 5 – 1 %), composición del acero inoxidable, debido al vial de acero y el medio de molienda. Estas partículas se distribuyen uniformemente dentro del polvo amorfo de BN, durante el proceso de molienda (véase fig. 3.30 (a)). Como los productos molidos se calientan en  $N_2$ , estas nanopartículas de Fe-Ni-Cr comienzan a reaccionar con el polvo amorfo de BN, y dan lugar a la cristalización de las capas de BN que adoptan la forma de la partícula cristalinica, las capas multiples de BN se van apilando y se presentan esfuerzos internos en las capas (véase fig. 3.30 (b)). Después de la formación de las sucesivas curvas de BN, se precipita el material amorfo como cristal, pudiendo ocurrir deformaciones mecánicas dentro de las capas internas de BN que da como resultado un repentino deslizamiento de las primeras capas curvas de BN, relajandose las tensiones existentes dejando así un vacío detrás del hierro, una vez liberadas todas las tensiones, las capas cristalinicas de BN van migrando por la interfase de la partícula metálica, las cuales se van apilando nuevamente tomando la forma de la partícula catalizadora (fig. 3.30 (c)). Repitiendo el último proceso, es posible obtener el estiramiento por presión de una estructura tubular de curvas apiladas (morfología tipo bambú fig. 3.30 (d)). Durante el proceso de extrusión del tubo, es probable que la partícula metálica permanezca fija a la base, pudiendo adicionar nanopartículas adicionales al sistema metálico principal, iniciando así un proceso fusión de los cúmulos metálicos, permitiendo que aumente el tamaño de las capas anteriores (fig. 3.30 (e)). En este punto, la partícula catalítica aumenta de tamaño, llega a ser policristalino y da lugar a la precipitación de nuevas capas de BN con un diámetro más grande dentro de la fibra en crecimiento Fig 3.30(f,g).

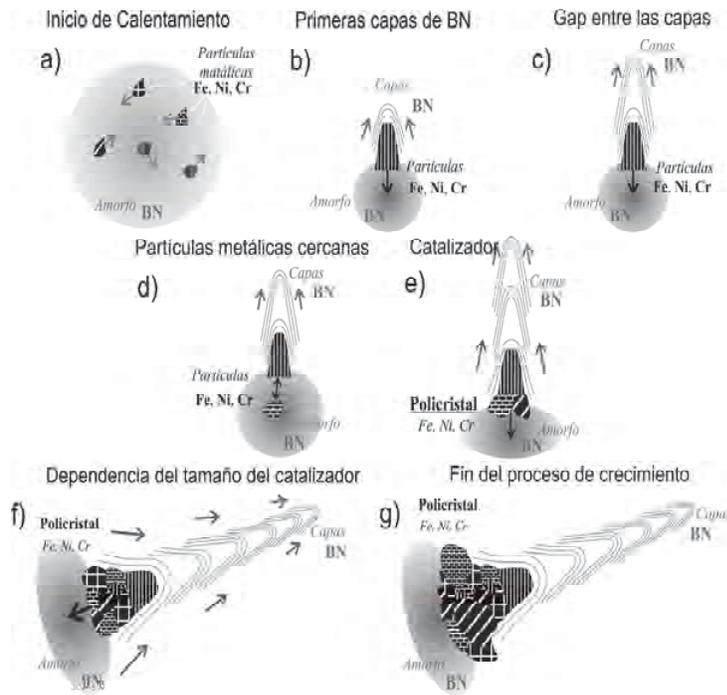


Figura 3.30: Mecanismo propuesto de crecimiento de nanotubos de BN: (a-g) muestran los productos obtenidos por la molienda de los polvos de h-BN y partículas de Fe, Ni, Cr presentes en el vial. Conforme se calienta esta mezcla, las partículas metálicas se agrupan y los planos de BN comienzan a cristalizarse alrededor de ellas. Las nanopartículas de Fe, Ni, Cr se esparcen en el material amorfo de BN de manera heterogénea durante la molienda como se puede observar en la imagen (a); al aumentar la temperatura, el material de BN comienza a emigrar y se precipita. Las capas cristalinas adoptan la forma de la nanopartícula de Fe (ver imagen (b)). La primera estructura cristalina de BN en forma cónica se desliza debido a las tensiones mecánicas en el interior de las capas cristalinas, y son liberadas cuando se desliza dejando un espacio vacío entre la partícula metálica y las capas cristalinas de BN (c); con respecto a la imagen (d), el proceso anterior es constante, y las nanopartículas metálicas de Fe, Ni, Cr tienden a aglomerarse; en la imagen (e), se observa la fusión de varias partículas metálicas, aumentando su tamaño y como resultado se observa un incremento en las capas y con curvatura precipitada de BN; de la imagen (f), se muestra el proceso de la aglomeración del metal, así como el desplazamiento continuo de las capas curvas, dando como resultado el crecimiento del nanotubo; en la imagen (g) la partícula de Fe alcanza un tamaño crítico que inhibe la formación de las capas adicionales de BN, y se interrumpe el proceso de crecimiento.

### 3.6. Discusión

Los resultados sugieren que los nanotubos BN crece durante un proceso fuera de equilibrio. El tipo de nanotubos que se obtuvieron, son nanotubos de multicapas tipo bambú. El análisis de TEM, mostró que es posible el crecimiento de nanotubos de BN por la técnica de aleado mecánico seguido por el tratamiento térmico. Mediante la molienda mecánica se formaron los precursores metálicos provenientes del vial de acero, los cuales fueron nucleados por las capas de BN. Durante el tratamiento térmico se favoreció el crecimiento de los nanotubos de BN ya que durante este proceso se difunde el material para formar los nanotubos de tipo bambú, Chen [42] describe el crecimiento de los nanotubos de tipo bambú. Además, se muestra que el apilamiento de las capas correspondientes a los planos BN(002) presentan distintas distancias interplanares así como dislocaciones, se observa que los cizallamientos en el apilamiento de planos y los nanoarcs que son producidos por la molienda mecánica, ocurriendo en las primeras horas de molienda. Chadderton y Chen [30], propusieron un modelo distinto de crecimiento para los nanotubos de BN por la vía de calentamiento de polvos molidos. Ellos proponen un proceso catalítico de capilaridad que da lugar al crecimiento epitaxial del tubo que implica los planos preferenciales del Fe y los planos de BN (002). Sin embargo, nunca observamos la relación epitaxial entre la partícula del metal y los planos (002) de h-BN. Creemos que el mecanismo de crecimiento descrito en la sección 3.5 se podría considerar como un panorama general de la formación de nanotubos de BN al usar la técnica de molienda/tratamiento térmico. Básicamente, si se aumentan los tiempos molienda y las temperaturas de calentamiento. No obstante un estudio cuidadoso, usando SEM, TEM y técnicas aliadas, en los materiales producidos por los métodos reportados por otros autores debe ser realizado.

### 3.7. Conclusiones

Se logró la producción de nanotubos de BN por un método mecánico-térmico. Durante el proceso de molienda mecánica se produce una alta densidad de defectos estructurales en los polvos de BN (logrando producir la fase amorfa) lo que es crucial para la formación de nanoestructuras de BN, creando los precursores de nucleación. En la mezcla de las fases amorfa y nanocrystalina producida a temperatura ambiente, la adición de partículas metálicas catalizadoras aceleran el proceso de cristalización durante el calentamiento de la muestra, dando como resultado nanotubos de BN. Entonces el desorden metaestable de la nanoestructura de BN después de la molienda y la cristalización durante el tratamiento térmico son los puntos esenciales para entender los mecanismos de crecimiento de los nanotubos de BN. Es importante resaltar que la temperatura de calentamiento está por debajo de los puntos de fusión para el BN, y por lo cual la fase de vapor no se produce durante el calentamiento, pero la difusión de los átomos de boro y nitrógeno en la matriz desordenada se vuelve fundamental para el crecimiento de nanotubos de BN a baja temperatura. Este método se desarrolla en dos etapas lo que permitió estudiar por separado la nucleación y el crecimiento de los nanotubos de BN. Los estudios sistemáticos realizados por HRTEM y SEM sobre los nanotubos de BN, nos proporcionan información necesaria para describir el crecimiento de los nanotubos de tipo bambú. Las partículas metálicas catalizadoras son importantes en la formación del nanotubo de BN tipo bambú. Se propuso un mecanismo de crecimiento para la formación de los nanotubos de BN en base a la caracterización de los materiales. Este mecanismo se basa en la aglomeración, la cristalización y la precipitación del material de BN alrededor de las nanopartículas aleadas de Fe, Ni, Cr que se presentan en el recipiente de molienda y las cuales fueron dispersadas de manera heterogénea en la muestra. Durante el calentamiento de la muestra, las capas (002) tienden a obtener un orden cristalino a partir de polvo amorfo de BN. Nuestro mecanismo también es capaz de explicar la estructura bambú de los tubos. Estos resultados pueden explicar la presencia de los extremos libres del tubo observados en los nanotubos de BN. El entender el mecanismo de crecimiento nos proporciona las herramientas necesarias para poder

controlar el proceso de crecimiento en ambas etapas del método mecánico-térmico. La información presentada en este trabajo agrega nuevos discernimientos en el crecimiento de los nanotubos de BN que podrían dar lugar a la preparación de grandes cantidades de este material para los usos industriales.

# Bibliografía

- [1] M. Terrones, N. Grobert y H. Terrones Synthetic routes to nanoscale  $B_xC_yN_z$ . *Carbon*, 40:1665–1684, 2002.
- [2] R. Tenne y C. N. R. Rao. Inorganic nanotubes. *Philo.Trans. R. Soc. London, Ser. A*, (362):2099–2125, 2004.
- [3] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie y M. L. Cohen. Stability and band-gap constancy of boron-nitride nanotubes. *Europhys Lett.*, 28:335–340, 1994.
- [4] Y. Chen, J. Zou, S. J. Campbell y G. Le Caer. Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation. *Appl. Phys. Lett.*, 84:2430–2432, 2004.
- [5] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie y A. Zettl. Boron nitride nanotubes. *Science*, 269:966–967, 1995.
- [6] N. G. Chopra y A. Zettl. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube. *Solid State Commun.*, 105(5):297–300, 1998.
- [7] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug y H. Pascad. Boro nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. *Phys. Rev. Lett.*, 76:4737–4740, 1996.
- [8] M. Terrones, W. K. Hsu, H. Terrones, J. P. Zhang, S. Ramos, J. P. Hare, R. Castillo, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto y D. R. M. Walton. Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures. *Chem. Phys. Lett.*, 259:568, 1996.

- [9] P. J. Cai, L.Y. Chen, L. Shi, Z. H. Yang, A.W. Zhao, Y. L. Gu, T. Huang y Y. T. Qian. One convenient synthesis route to boron nitride nanotube. *Solid State Commun.*, 133:621–623, 2005.
- [10] Y. Chen, L. T. Chadderton, J. F. Gerald, J. F. Gerald y J. S. Williams. A solid-state process for formation of boron nitride nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 74:2960–2962, 1999.
- [11] G. Dolberg, Y. Bando, Z. L. Wang y C. Hui. Electron microscopy of nanotubes. *Kluwer Academic, Dordrecht*, page 221.
- [12] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K Kurashima y H. Yusa. Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure. *Appl. Phys. Lett.*, 69:2045–2047, 1996.
- [13] D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, H. D. Gu, K. M. Leung, G. W. Zhou, Z. F. Dong y Z. Zhang. Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 72:1966, 1998.
- [14] Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, H. Tanaka y S. Komatsu. Boron nitride nanotubes, webs, and coexisting amorphous formed by the plasma jet method. *Appl. Phys. Lett.*, 75:9299–931, 1999.
- [15] J. Zhang, Z. Q. Li, J. Xu. Formation and Structure of Boron Nitride Nanotubes *J. Mater. Sci. Technol.*, 21:128, 2005.
- [16] T. S. Bartnitskaya, G. S. Oleinik, A. V. Pokropivnyi y V. V. Pokropivnyi. Synthesis, structure, and formation mechanism of boron nitride nanotubes. *JETP Lett*, 69:163, 1999.
- [17] D. Golberg, W. Han, Y. Bando, K. Kurashima y T. Sato. Insights into the structure of BN nanotubes. *J. Appl. Phys.*, 86:2364, 1996.
- [18] F. F. Xu , Y. Bando, D. Golberg, M. Hasegawa y M. Mitome. Phases and crystallization of encapsulated cobalt nanorods inside bn nanotubes. *Acta. Mater.*, 51:601, 2004.

- [19] O. R. Lourie, C. R. Jones, B. M. Bartlett, P. C. Gibbons, R. Ruoff y W. E. Buhro. CVD growth of boron nitride nanotubes. *Chem. Mater*, 12:1808–1810, 2000.
- [20] R. Ma, Y. Bando y T. Sato. Coaxial nanocables: Fe nanowires encapsulated in BN nanotubes with intermediate C layers. *Chem. Phys. Lett.*, 350:1, 2001.
- [21] R. Ma, Y. Bando y T. Sato. Controlled synthesis of BN nanotubes, nanobamboos, and nanocables. *Adv. Mater.*, 14:366, 2002.
- [22] R. Ma, Y. Bando y T. Sato. CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts. *Chem. Phys. Lett.*, 337:61, 2001.
- [23] C. C. Tang, Y. Bando y D. Golberg. Multi-walled BN nanotubes synthesized by carbon-free method. *J. Solid State Chem.*, 177:2670–2674, 2004.
- [24] J. D. F. Gerald, Y. Chen y M. J. Conway. Nanotube growth during annealing of mechanically milled boron. *Appl. Phys. A*, 76:107–110, 2003.
- [25] Y. Chen, J. Zou, S. J. Campbell y G. L. Caer. Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation. *Appl. Phys. Lett.*, 84:2430, 2004.
- [26] Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams y P. Willis. Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes. *J. Metastable Nanocryst. Mater.*, 2-6:173–178, 1999.
- [27] Y. Chen, M. Conway, J. S. Williams y J. Zou. Large-quantity production of high-yield boron nitride nanotubes. *J. Mater. Res.*, 17:1896–1899, 2002.
- [28] G. Rosas, J. Sistos, J. A. Ascencio, A. Medina y R. Perez. Multiple-walled BN nanotubes obtained with a mechanical alloying technique. *Appl. Phys. A*, 80:377, 2005.
- [29] P. Wang, S. Orimo y H. Fujii. A study of the mechanically milled h-BN-H system. *Appl. Phys. A*, 78:1235, 2004.
- [30] L. T. Chadderton y Y. Chen. A model for the growth of bamboo and skeletal nanotubes: Catalytic capillarity. *J. Cryst. Growth*, 240:164–169, 2002.

- [31] Horiuchi, J. Y. Huang, L. L. He, J. F. Mao y T. Taniguchi. Facilitated synthesis of cubic boron nitride by a mechanochemical effect. *Philos. Mag. A*, 78:1065–1072, 1998.
- [32] J. Huang, y Y. T. Zhu. Advances in the synthesis and characterization of boron nitride. *Defect and Diffusion Forum*, 186-187:1–32, 2000.
- [33] D. A. Lelonis, J. W. Tereshko y C. M. Anderson. Boron nitride powder- a high performance alternative for solid lubrication. *GE Adv. Ceram.*
- [34] C. W. Chang, W. Q. Han y A. Zettl. Thermal conductivity of BCN and bn nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 86:173102, 2005.
- [35] A. Rubio, J. L. Corkill y M.L. Cohen. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. B*, 49:5081–5084, 1994.
- [36] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. G. Louie y M. L. Cohen. Chiral tubules of hexagonal BC<sub>2</sub>N. *Phys. Rev. B*, 50:4976–4979, 1994.
- [37] K. F. Huo, Z. Hu, F. Chen, J. J. Fu, Y. Chen, B. H. Liu, J. Ding, Z. L. Dong y T. White. Synthesis of boron nitride nanowire. *Appl. Phys. Lett.*, 80:3311–3313, 2002.
- [38] Y. Che, J. F. Gerald , J.S. Williams y S. Bulcock. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling. *Chem. Phys. Lett.*, 299:260–264, 1999.
- [39] A. L. Greer. Crystallization of amorphous alloys. *Metall. Mater. Trans.*, 27A:549–555, 1996.
- [40] K. Tokumitsu. Reduction of metal oxides by mechanical alloying method *Solid State Ionics.*, 27A:549–555, 1996.
- [41] F. Banhart, N. Grobert, M. Terrones, J. C. Charlier y P. M. Ajayan. Metal atoms in carbon nanotubes and related nanoparticles. *Int. J. Mod. Phys. B*, 15:4037–4069, 2001.

- [42] Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams y P. Willis. Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes. *J. Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2-6:173–178, 1999.

# Capítulo 4

## Nanoestructuras de $MoS_2$

### 4.1. Introducción

Siguiendo el descubrimiento de fullerenos y nanotubos de carbono, sus propiedades, y sus aplicaciones han generado un gran interés experimental y teórico. Se ha investigado sobre estructuras laminares bidimensionales similares al carbono como es el caso los materiales inorgánicos tales como BN,  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $NbS_2$  y  $TiS_2$ , siendo posible la síntesis de fullerenos y nanotubos inorgánicos que constituyen una importante clase de nanomateriales con interesantes propiedades y grandes aplicaciones.

Los dicalcogenuros metálicos son denotados como  $MX_2$  ( $M = Mo, W, Nb, Hf$ ,  $X = S, Se$ ), contienen una capa metálica entre dos capas de calcogenuros en un modo de coordinación piramidal u octahedral [1]. Las capas  $MX_2$  están apiladas en la forma  $ABAB\dots$  en la dirección  $c$ ; en una estructura hexagonal abreviada como  $2H-MS_2$ , la cual consiste de dos capas de  $S - Mo - S$  en la celda unitaria, esta estructura es la más común (ver figura 4.1).

Sabemos que con el grafito se pueden formar estructuras cerradas huecas, esto sucede también para estructuras laminares inorgánicas tales como los dicalcogenuros. La formación de nanopartículas cerradas parece ser una característica de todos los materiales con una estructura laminar bidimensional anisotrópica. Esto permite la generación de diferentes nanoestructuras cerradas de  $MX_2$  [2].

Los primeros fullerenos inorgánicos  $MoS_2$  y  $WS_2$  fueron sintetizados por Tenne *et.*

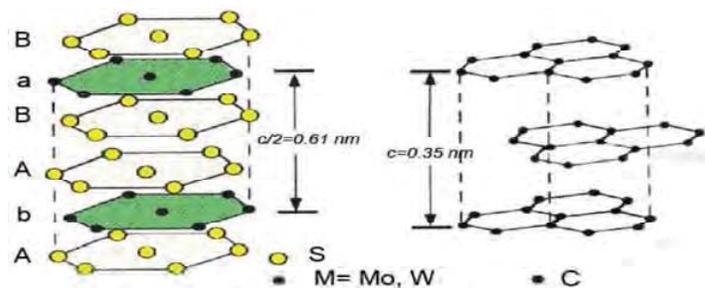


Figura 4.1: Dibujo esquemático de las capas MoS<sub>2</sub> y grafito.

*al.* [3]; sintetizaron fullerenos inorgánicos de MoS<sub>2</sub> a partir de la reacción de gas entre MoO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>S en una atmósfera reductora. La figura 4.2 (a) muestra un tubo de WS<sub>2</sub> con un diámetro externo de 16 nm y una longitud de 20 nm. Además, estructuras de fullerenos inorgánicos también se han sintetizado, la distancia interplanar entre las capas es de 0.62 nm (ver figura 4.2b) [1, 4, 5].

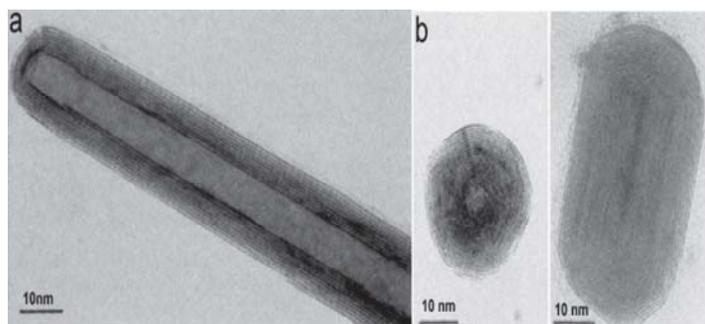


Figura 4.2: (a) imagen de TEM de un tubo de WS<sub>2</sub>; (b) imágenes de estructuras de fullerenos inorgánicos [1, 4, 5].

Dorhout *et. al.* [6], utilizaron una temperatura relativamente baja de 400°C para calentar dos precursores de tiomolibdato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>, para producir nanotubos y nanofibras de MoS<sub>2</sub> (ver figura 4.3).

Por otro lado Rao *et. al.* usaron una alta temperatura (1300°C) durante el proceso de calentamiento, obteniendo nanotubos con una mejor cristalinidad [7]; por el simple calentamiento de polvos de MoS<sub>2</sub>. El grupo de Li *et. al.* [8] sintetizaron nanocristales de MoS<sub>2</sub> a partir de las reacciones de MoO<sub>3</sub> y S, obteniendo nanotubos de MoS<sub>2</sub> a 850°C bajo condiciones controladas. Por otro lado, Heben *et. al.* [9],

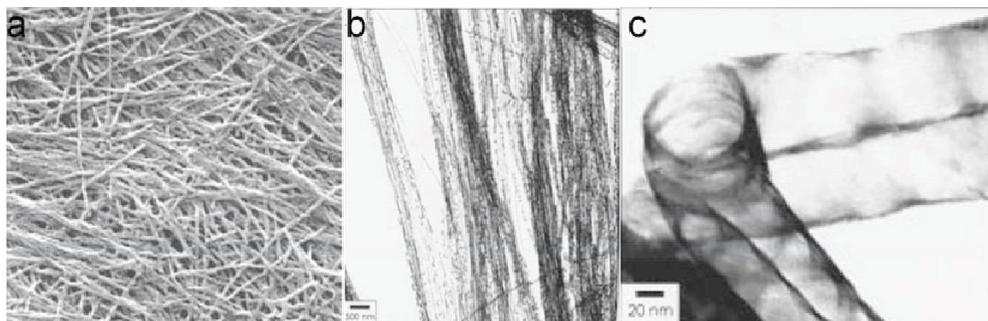


Figura 4.3: (a) Micrografía de SEM de fibras de MoS<sub>2</sub>, (b) imagen de TEM de tubos de MoS<sub>2</sub>, (c) imagen de TEM de tubos huecos de MoS<sub>2</sub> [6]

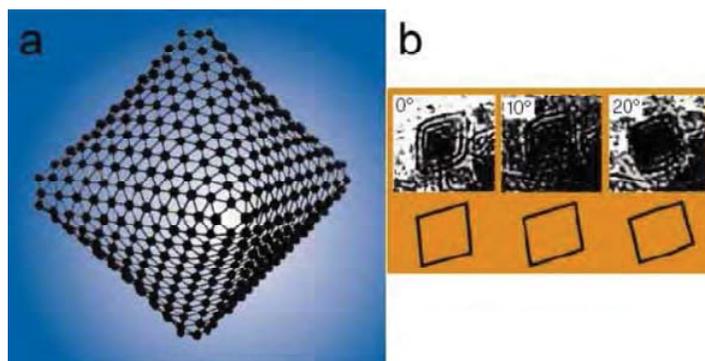


Figura 4.4: (a) imagen de un modelo octaedral que muestra la subred del Mo. (b) son imágenes de TEM donde se muestran estructuras cerradas de tres capas cambiando su inclinación de 10° y 20° [9].

usaron la ablación láser sobre un blanco de MoS<sub>2</sub> para obtener nano-octaedros de Mo<sub>2</sub>, obteniendo seis rectángulos en las esquinas, estos nano-octaedros tienen una longitud de 4 a 5 nm, como se muestra en la figura 4.4.

Remskar *et. al.* realizó la síntesis de nanotubos de MoS<sub>2</sub> de una sola capa con diámetros menores a un nm, fueron obtenidos por el método de transporte, usando como promotor de crecimiento al C<sub>60</sub> a 736.85 °C, y como medio de transporte se usó yodo, la figura 4.5 muestra los racimos de tubos de MoS<sub>2</sub> (ver figura 4.5(a)), la imagen de HRTEM de la figura 4.5 (c) muestra un empaquetamiento hexagonal compacto de nanotubos con una distancia de 0.961 nm de centro-centro entre los dos tubos. Además, nanotubos recubiertos, cintas y estructuras de WS<sub>2</sub> con defectos [10, 11]. Además, este grupo ha obtenido microtubos de MoS<sub>2</sub>, que son formas cristalinas huecas de varios mm de longitud, sus diámetros externos en micras, y

con un espesor de pared menor a 60 nm (ver figura 4.6). Microtubos obtenidos por el método de transporte-yodo a 726.85°C.

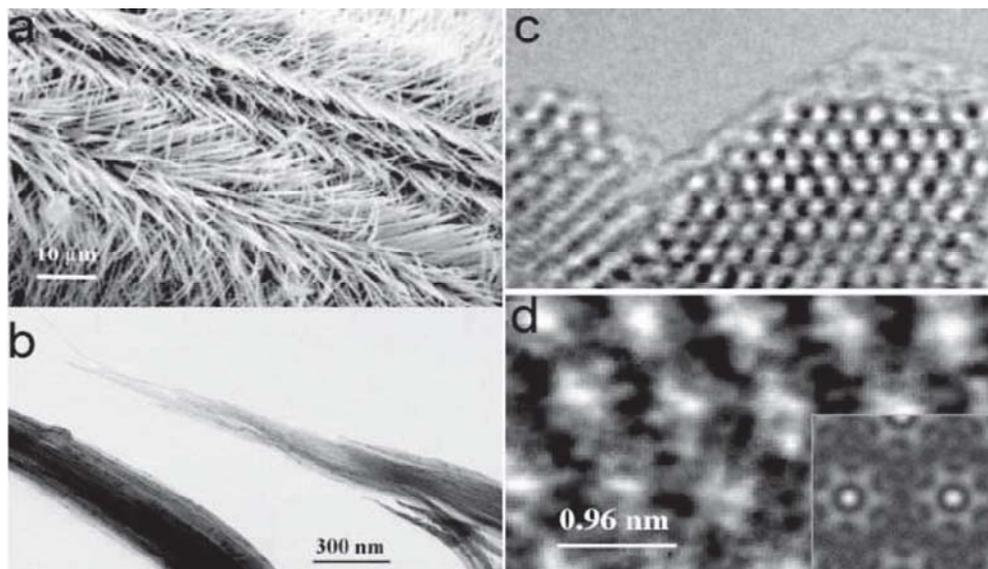


Figura 4.5: (a) Imagen de SEM que muestra los manojos de tubos, (b) imagen de TEM que muestra las puntas de los racimos. Las imágenes de HRTEM de la sección transversal del racimo: (c) nanotubos de  $MoS_2$ , y (d) en una imagen que muestra la distancia centro-centro de dos tubos [10, 11].

Zhu *et. al.* [12] realizaron un estudio sobre las características de la morfología, estructura y crecimiento de nanotubos de  $WS_2$ . Los nanotubos de  $WS_2$  se obtuvieron por la reacción de nanobarras de  $WO_x$  con  $HS_2$  gas de a 1100°C. La figura 4.7 (a) es una imagen de SEM que muestra nanotubos de  $WS_2$ . Una imagen típica de HRTEM de un nanotubo de  $WS_2$  se muestra en la figura 4.7 (b), observando además imágenes de diferentes puntas cerradas que se muestran en la figura 4.7 (c-e).

Otros dicalcogenuros metálicos laminares que pueden formar nanotubos son los metales de los grupos 4 y 5, los cuales también tienen una estructura similar al grafito, se conoce que son inestables y son muy propensas a formar estructuras curvas. Entre los que se han logrado sintetizar están los nanotubos de  $NbS_2$ ,  $TaS_2$ ,  $ZrS_2$ , y  $HfS_2$  que corresponden al grupo 4 y 5 [13]. Fueron preparados por el método de síntesis de estado sólido. Los polvos metálicos y de azufre fueron mezclados con la razón estequiométrica y calentados en una capsula de cuarzo cerrada a 700, 850, 700 y 560 °C para obtener  $NbS_3$ ,  $TaS_3$ ,  $ZrS_3$  y  $HfS_3$ .

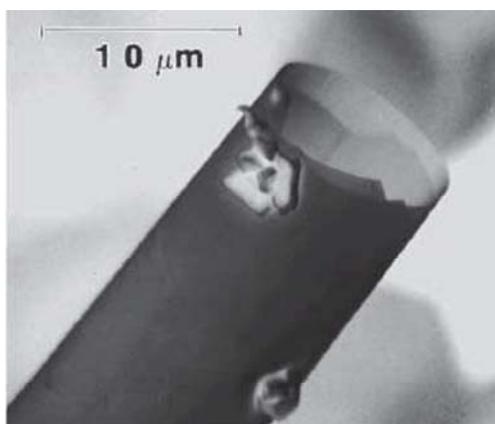


Figura 4.6: Imagen de SEM de un microtubo hueco de MoS<sub>2</sub> [10, 11].

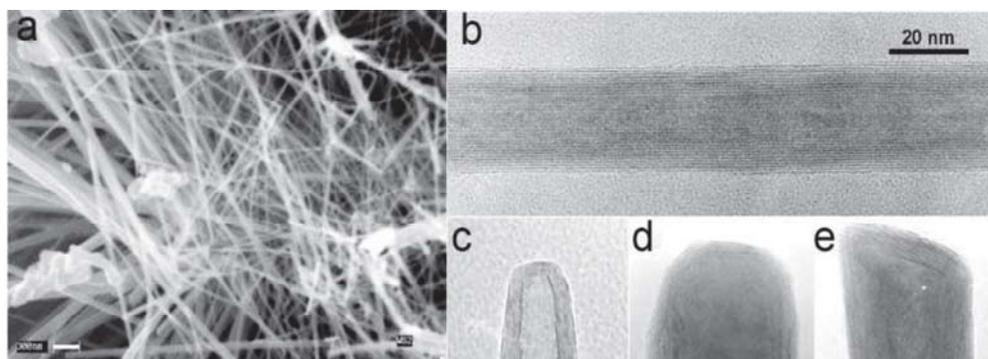


Figura 4.7: (a) Imagen de SEM de nanotubos de WS<sub>2</sub>, (b) imagen típica HRTEM de un nanotubo de WS<sub>2</sub>, (c-e) imágenes de diferentes puntas cerradas, conteniendo posibles defectos [12].

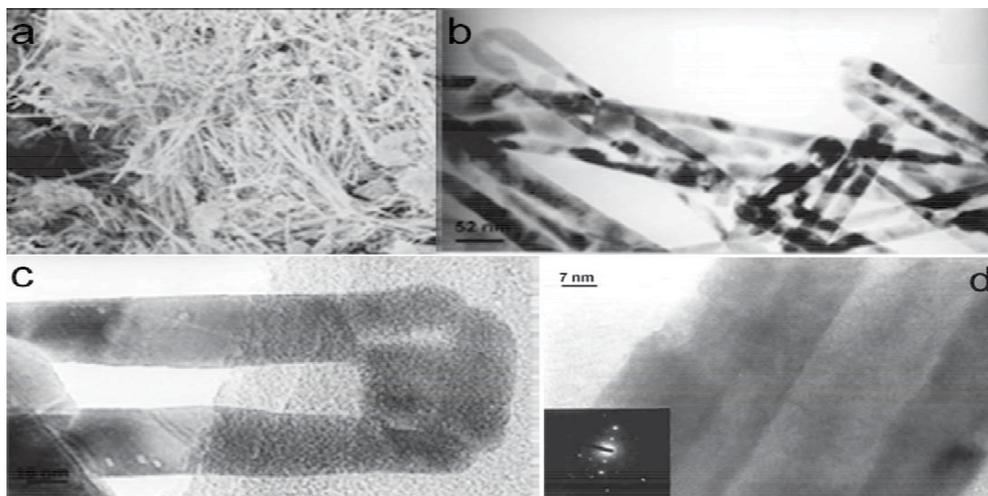


Figura 4.8: (a) Imagen de SEM de nanotubos de  $\text{HfS}_2$ , (b-c) imágenes de baja resolución de TEM de nanotubos de  $\text{HfS}_2$  donde se observan puntas rectangulares cerradas (d) imagen de HRTEM de un nanotubo de  $\text{HfS}_2$ , se observan las franjas de la red con una separación de  $5.8 \text{ \AA}$  [13]

**Nanotubos  $\text{HfS}_2$**  los nanotubos de  $\text{HfS}_2$  se sintetizaron por la descomposición de  $\text{HfS}_3$  en un atmósfera de  $\text{H}_2 + \text{Ar}$  (1:9) a  $900^\circ\text{C}$ . Las nanoestructuras formadas se observan en la figura 4.8(a), estos nanotubos miden más de un micrometro en longitud. La figura 4.8(b) muestra una imagen de TEM de baja resolución, se observan nanoesferas en el interior, y la forma de la punta es rectangular, el diámetro externo del tubo es de aproximadamente 55-60 nm. La figura 4.8 (c) muestra un tubo con una punta rectangular. En la figura 4.8 (d) se muestran los planos apilados con una distancia de separación de  $5.8 \text{ \AA}$ .

**Nanotubos  $\text{ZrS}_2$**  Son sintetizados por la descomposición térmica de  $\text{ZrS}_3$  en una atmósfera de  $\text{H}_2 + \text{Ar}$  a  $900^\circ\text{C}$ . Los nanotubos de  $\text{ZrS}_2$  se observaron con una baja resolución, estos nanotubos tienen puntas rectangulares, con un diámetro exterior de 125 nm, se observaron además otras estructuras como nanocébollas y nanovarillas, como se muestra en la figura 4.9(a). En la figura 4.9 (b) se muestra la imagen de un nanotubo de  $\text{ZrS}_2$  que tiene una forma rectangular en la punta similar a la observada en los tubos de  $\text{HfS}_2$ .

**Nanotubos de  $\text{TaS}_2$**  Los nanotubos fueron sintetizados por descomposición de  $\text{TaS}_3$  a  $1000^\circ\text{C}$  en un atmósfera de  $\text{H}_2$ . La figura 4.10(a) muestra las nanoes-

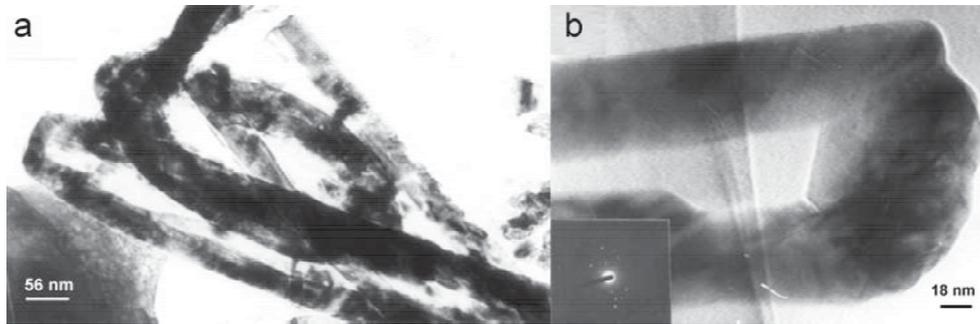


Figura 4.9: (a) Imagen de TEM de baja resolución de nanoestructuras de  $ZrS_2$  mostrando nanorods, onions y además de nanotubos, (b) imagen de TEM de un solo nanotubo [13].

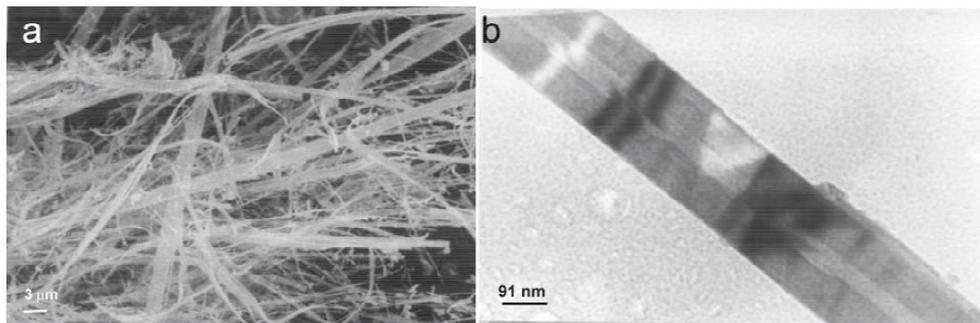


Figura 4.10: (a) Imagen obtenida por SEM de nanoestructuras de  $TaS_2$ ; (b) imagen de TEM de baja resolución de nanotubos de  $TaS_2$  [13].

estructuras obtenidas. La figura 4.10(b) muestra una imagen de TEM de baja resolución de nanotubos de  $TaS_2$  con un diámetro de 30 nm. Algunos nanotubos presentan una forma rectangular en la punta, con diferentes longitudes.

La primera síntesis de fulerenos inorgánicos de  $MS_2$  ( $M=Mo, W$ ) se basa en la sulfurización de películas delgadas de  $MoO_3$  amorfo en una atmósfera reductora a una temperatura de  $850^\circ C$  [14]. Usando nanopartículas asimétricas de óxido de tungsteno, se obtuvieron nanotubos de  $WS_2$  y explican el mecanismo de crecimiento [15, 16]. Diversos grupos han reportado la síntesis de nanotubos de  $WS_2$  y  $MoS_2$  por el método químico [17, 18, 19].

Uno de los primeros métodos de síntesis de nanotubos inorgánicos fue a partir del método del transporte de vapor químico [11], este método de crecimiento es para cristales con una sola capa de dicalcogenuros ( $MX_2$ ). De acuerdo con este método el polvo de  $MX_2$  (razón atómica 1:2 de M y X), es colocado en la parte caliente de una capsula de cuarzo, junto con el agente de transporte, bromuro o yodo, a una

temperatura de 20-50°C. Después de varios días, un cristal del compuesto crece en la parte fría de la capsula . Accidentalmente encontraron microtubos y nanotubos de MoS<sub>2</sub> al extremo de la parte fría de la capsula. Estos estudios se extendieron a otros compuestos, por ejemplo a WS<sub>2</sub> y obteniendo diferentes estructuras, tubos, cuerdas y listones, como se muestra en la figura 4.11.

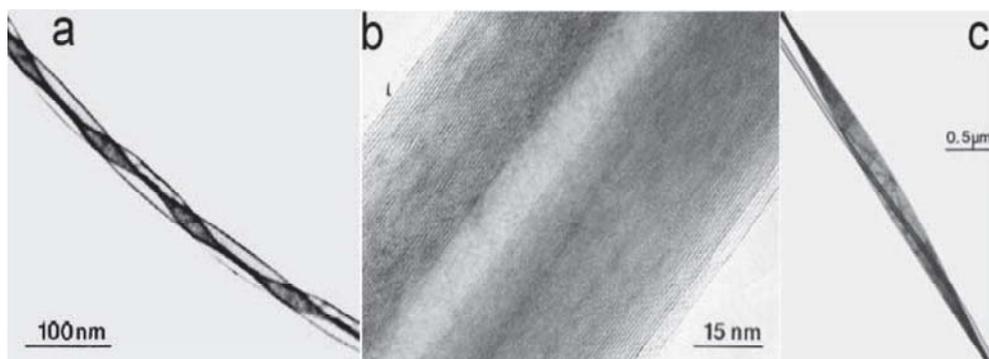


Figura 4.11: (a) Imagen de HRTEM de un nanotubo de WS<sub>2</sub> de diámetro de 73 nm y con distintos espesores en la pared del tubo. (b) Imagen de dos nanotubos de WS<sub>2</sub> enredados con diámetros de 15 nm y el periodo de la espiral de 110 nm, (c) imagen de un microlistones de WS<sub>2</sub> con un diámetro de 0.2  $\mu m$ , junto un nanotubo de 50 nm de diámetro [11]

Nanowhiskers de oxido de tungsteno de 50-300 nm de longitud fueron preparados por el calentamiento de filamentos de tungsteno en presencia de vapor de agua. Estos nanowhiskers reaccionan con H<sub>2</sub>S bajo condiciones de calentamiento [20]. La imagen de este tipo de nanotubos se muestra en la figura 4.12(a), en la figura 4.12(b) se muestra una imagen de un nanotubo de multicapas de WS<sub>2</sub>.

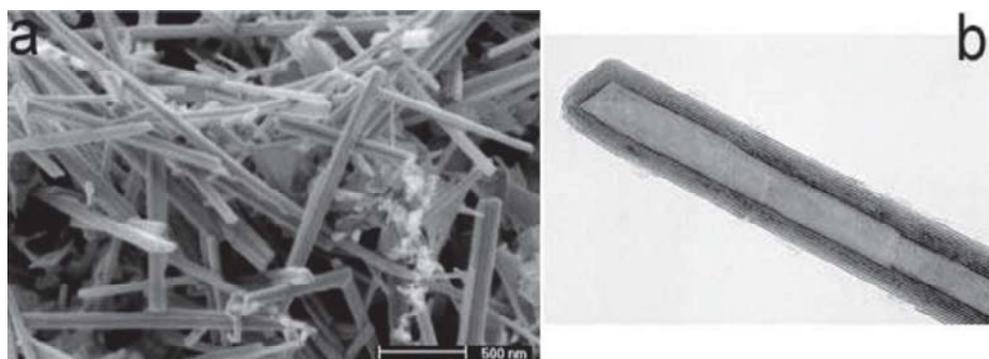


Figura 4.12: (a) Micrografía de SEM de nanotubos de WS<sub>2</sub>; (b) imagen de TEM de un nanotubo de multicapas de WS<sub>2</sub>, la distancia entre las dos capas es de 0.62 nm [20].

Se desarrolló un método alternativo para la síntesis de MoS<sub>2</sub> [18]. Polvo de MoS<sub>2</sub>

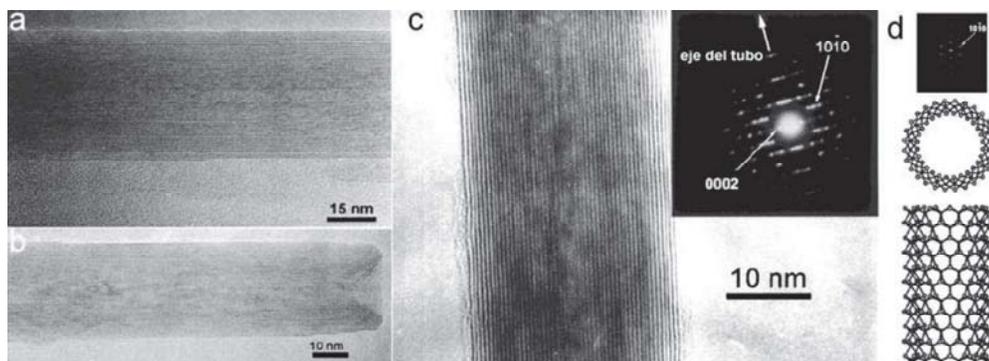


Figura 4.13: (a) Imagen de HRTEM de un nanotubo de MoS<sub>2</sub>, (b) imagen de nanotubos de MoS<sub>2</sub> abiertos terminado en forma triangular. (c) Patrón difracción de electrones de un nanotubo de MoS<sub>2</sub> mostrando en la parte superior derecha un patrón de difracción en zigzag, (d) es una imagen simulada de un nanotubo zigzag de MoS<sub>2</sub>, a lo largo del eje del tubo (el eje c), y el patrón de difracción simulado de una sola capa zigzag [18].

fue colocado sobre una hoja metálica de Mo dentro de una cámara y calentado a 1200-1300°C. Los nanotubos de MoS<sub>2</sub> fueron obtenidos en la presencia de gas de H<sub>2</sub>S. Los nanotubos sintetizados tienen una forma homogénea con una estructura de zigzag, y están abiertos en los extremos como se muestra en la figura 4.13.

Se desarrolló un método para la síntesis de nanopartículas de fullerenos de MoS<sub>2</sub>, y logrando controlar el crecimiento [20, 21]. El esquema del reactor se muestra en la figura 4.14 (a), mostrando además una imagen esquemática de la parte interna del reactor (figura 4.14 (b)) y sus reacciones. Se deposita polvo de MoO<sub>3</sub> en un recipiente en la parte interior del reactor (a) se calienta a una temperatura de 780 °C. Cluster volátiles de (MoO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> son formados y transportados en el interior del reactor por el gas de N<sub>2</sub>, reaccionando con el gas de H<sub>2</sub>S que se difunde por las boquillas (c) del reactor (b). Las condiciones de reducción minimizan la producción de cluster MoO<sub>3-x</sub>, los cuales son menos volátiles y por lo tanto se combinan y forman nanopartículas de MoO<sub>3-x</sub> en la parte baja de (a). Estas nanopartículas de subóxidos reaccionan con el gas de H<sub>2</sub>S, las cuales se difunden a través de las boquillas (c) dentro del reactor (a). La diferencia de las masas de los gases que existen separan las zonas de reacción para la desoxidación y la sulfurización. Las nanopartículas de óxido son cubiertas con el sulfuro de hidrógeno siendo transportadas fuera del reactor (d) y la reacción de conversión de óxido a sulfuro continua sin la combinación de nanopartículas.

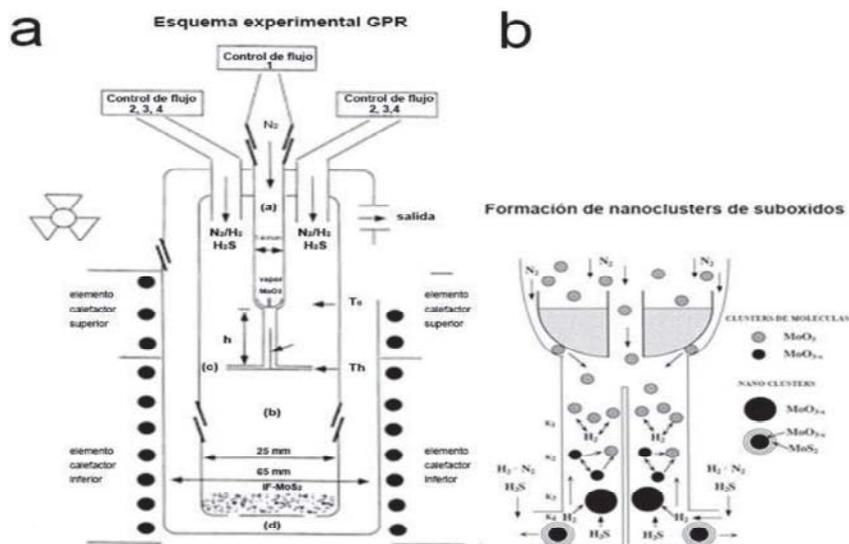


Figura 4.14: (a) Esquema experimental de un reactor vertical para sintetizar nanopartículas de fullerenos inorgánicos de MoS<sub>2</sub>: a-tubo interno; b-tubo middle; c-boquillas; d-tubo externo; (b) volatilizador del reactor interno [20].

Este proceso produce fases de fullerenos inorgánicos de MoS<sub>2</sub> y el tamaño de las nanopartículas es controlable. Un ejemplo de las partículas obtenidas se muestra en la figura 4.15.

Una de las propiedades que tienen los nanotubos de carbono es que pueden ser materiales metálicos o semiconductor dependiendo de su quiralidad. En contraste los nanotubos inorgánicos son materiales semiconductores. MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> donde además pueden ser aislantes, independientemente de su quiralidad [22]. Se sabe que la brecha de banda de un nanotubo inorgánico decrece con la disminución en su diámetro. En contraste, la brecha de banda de los nanotubos de carbono aumenta con la disminución del diámetro del tubo. La brecha de banda de nanopartículas semiconductoras se incrementa cuando el diámetro de las partículas decrece, lo que se atribuye al tamaño del confinamiento cuántico de la función de onda del electrón. Usando la teoría funcional de la densidad, Seifert *et. al.* [22], predijeron que los nanotubos de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> con diámetros arriba de 2 nm, pueden ser semiconductores con una banda de brecha pequeña en comparación con el MoS<sub>2</sub>. Además, se realizaron pruebas mecánicas, Kis *et. al.* [23] obtuvieron el módulo de Young en 120 GPa para el nanotubo de MoS<sub>2</sub>, así como el coeficiente de rigidez del tubo es de  $160 \pm$  MPa,

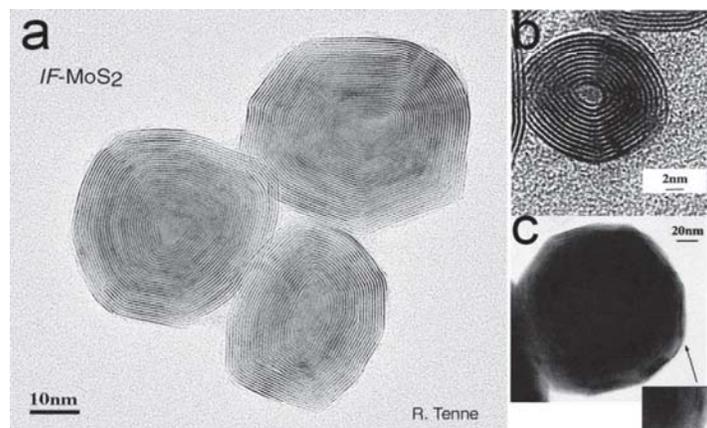


Figura 4.15: (a) Imagen de TEM de nanopartículas de fullerenos inorgánicos de MoS<sub>2</sub> de estructura de capas concéntricas. La distancia entre dos caps es de 0.62nm [20]; (b) Imagen de fullerenos inorgánicos de MoS<sub>2</sub> con distintos tamaños (c) 200nm y (d) 2000 Å [21]

indicando que las cuerdas de MoS<sub>2</sub> son anisotrópicas y que la interacción entre los tubos individuales durante la compresión es muy débil.

Zhu *et. al.*[24] demostraron que los fullerenos inorgánicos de WS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub> poseen excelentes propiedades de absorción de impactos producidos a altas presiones. Fullerenos inorgánicos y nanotubos de WS<sub>2</sub> fueron sometidos a una presión de 9.73 GPa, observando que el material no modifica su estructura inicial, ver figura 4.16(a). Las fuerzas de corte generadas por el impacto actúan sobre las capas externas de WS<sub>2</sub> y la fractura ocurre en el núcleo. La energía de impacto se propaga sobre todas las capas del núcleo, ocurriendo el daño en la parte externa. Durante el impacto se puede inducir deformaciones elásticas y plásticas dentro del fullereno, produciendo una reducción en el espacio interlaminar de las capas.

En la figura 4.16(b) se observa un fullereno inorgánico de WS<sub>2</sub> hueco, presentando deformaciones en forma de pliegue hacia el interior denotado por las flechas negras, después de ser sometido a una presión de 23.6 GPa, con una presión de 20.4 GPa se produce un daño en las capas como se muestra por la flecha (ver figura 4.16 (c)), mientras que la partícula de MoS<sub>2</sub> no presenta algún daño en su estructura a una presión de 24.6 GPa (ver figura 4.16 (d)).

Sin embargo, los fullerenos inorgánicos de MoS<sub>2</sub> mayores a 80 nm muestran un ligero daño en comparación con los grandes fullerenos inorgánicos de WS<sub>2</sub> (mayores

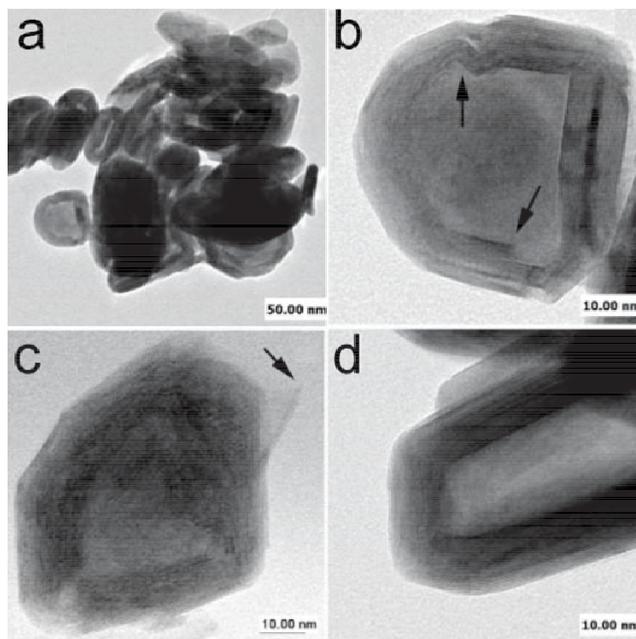


Figura 4.16: (a) imagen que muestra fulerenos inorgánicos y nanotubos de  $WS_2$ , sometido a una presión de 9.73 GPa, sin sufrir ninguna deformación; (b) imagen de un fullereno hueco de  $WS_2$  sometido a una presión de 23.6 GPa, mostrando defectos en su estructura marcados por las flechas; (c) imagen que muestra un daño considerable en el fullereno de  $WS_2$  en las capas indicado por la flecha, una presión de 20.4 GPa. (d) Imagen de un fullereno de  $MoS_2$  a una presión de 24.6 GPa, donde se observa que no presenta deformaciones [24].

a 150 nm). Por lo que los fullerenos inorgánicos de menor tamaño, tienen mejores propiedades de absorción de presión. Además, el módulo de Young del MoS<sub>2</sub> es de 230 GPa y para el WS<sub>2</sub> es 150 GPa en material en bulto. Por lo tanto, las estructuras de fullerenos inorgánicos son excelentes materiales para absorber impactos, los fullerenos inorgánicos de MoS<sub>2</sub> son los mejores absorbentes de impactos conocidos. Estos pueden ser usados como lubricantes, o como un compuesto anti impacto

La forma esférica de las nanopartículas de los fullerenos inorgánicos y la superficie inerte sugiere que las partículas de MoS<sub>2</sub> pueden ser usada como un aditivo sólido en lubricantes, grasas etc.

Las partículas de MoS<sub>2</sub> forman plaquetas, sirviendo de separadores, evitando el contacto entre las dos superficies de metal y minimizando el desgaste del metal. Los polvos de MoS<sub>2</sub> son usados como lubricantes en varios sistemas, especialmente bajo cargas pesadas, también como lubricantes para alta temperatura.

La estructura laminar que presenta el grafito es similar a la del MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, por lo cual es de esperarse que las nanopartículas actúen como lubricantes sólidos [25], con un coeficiente de fricción muy bajo (entre 0.008 y 001) y con una excelente resistencia [26]. Este tipo de lubricantes pueden ser usados donde los lubricantes líquidos son poco prácticos (en el espacio y en el alto vacío)

Chen *et. al.* [27], realizaron un estudio de la absorción de hidrógeno sobre nanotubos de MoS<sub>2</sub>, para ser usado como combustible. Además, se realizaron estudios electroquímicos en la absorción de hidrógeno en los nanotubos de MoS<sub>2</sub>, encontrando que existe una buena actividad electroquímica, y una capacidad de descarga de  $260 \frac{mAh}{g}$  la cual fue medida a  $50 \frac{mA}{g}$  y 20°C, en base a esto se puede encontrar grandes aplicaciones en la catálisis electroquímica, como catalizador industrial para la hidrodисуlfuración del petróleo crudo y baterías de alta energía [28]. Otro importante campo donde los nanotubos inorgánicos pueden ser usados como puntas para los microscopios de fuerza atómica [29].

En este capítulo describiremos un método diferente para la síntesis de nanoestructuras de MoS<sub>2</sub>, el cual consiste en partir de reactivos elementales como son: Mo y S [2, 31]. Este método es conocido como *mecánico-térmico*. Como ya se mencionó en los capítulos anteriores, este método produce cambios estructurales en los

materiales inducidos por la transferencia de energía mecánica en los polvos. El sistema binario que proponemos corresponde a un compuesto dúctil-quebradizo. En este proceso se involucra la fractura, la soldadura, deformaciones plásticas, choques térmicos etc. Esto ocurre a temperatura ambiente y fuera de equilibrio. De acuerdo a los resultados obtenidos en el caso de BN, creemos que la obtención de nanotubos sólo es posible si este proceso de molienda es seguido por un tratamiento térmico de los polvos. La temperatura de calentamiento es relativamente baja ( $1000^{\circ}\text{C}$ ), lo que permite la difusión de los átomos, logrando así la recristalización del material, y posiblemente se formen nanotubos  $\text{MoS}_2$ . Los materiales producidos por esta técnica fueron caracterizados por SEM, HRTEM, Rayos X y difracción electrónica.

## 4.2. Producción de Nanoestructuras de $\text{MoS}_2$ mediante Molienda Mecánica y Tratamiento Térmicos

En esta tesis se realizó la síntesis de nanoestructuras de  $\text{MoS}_2$  por la técnica de aleado mecánico, seguido de un tratamiento térmico. Usando las siguientes condiciones:

1. Utilizamos una composición en de 25 % atómico de Mo y 75 % atómico de S.
2. La otra composición utilizada correspondió a 33 % atómico de Mo y 67 % atómico de S.
3. Los polvos se colocaron en el aparato de molienda en presencia de etanol y se molieron por 4, 8, 12 16 20.. horas.
4. Estos polvos molidos fueron calentados en  $\text{N}_2$  por 4 horas.
5. El material producido fue caracterizado.

La relación de las composiciones fueron determinadas después de analizar el diagrama de fase binario de Mo-S (ver figura 4.17). De acuerdo con el diagrama, es posible obtener dos fases:  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_3 + \text{Mo}$ .

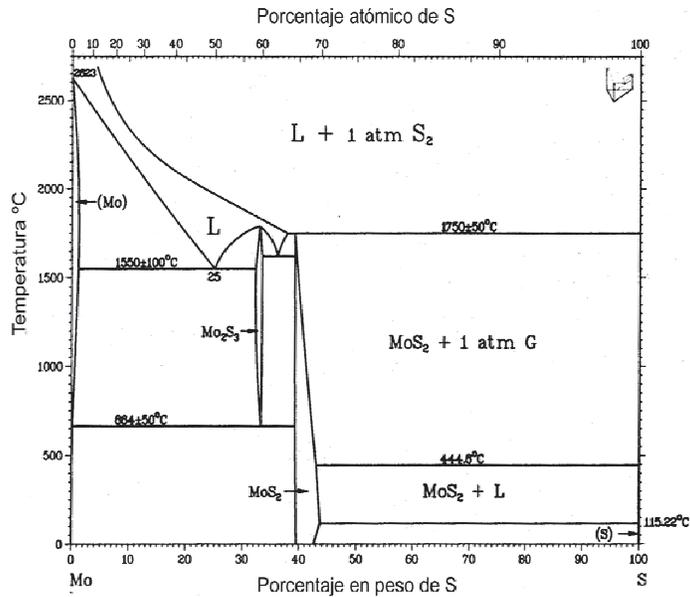


Figura 4.17: Diagrama de fase binario de Mo-S

### 4.3. Desarrollo Experimental: Nanoestructuras de Formadas a partir de Mo- 75 %at. de S

El vial fue cargado con 4.06 gramos de polvo de Mo con una pureza del 99.95%), 4.06 gramos de polvo S con una pureza del 99.99%, se le adicionó como agente de control 1 ml de etanol, la razón de peso entre las bolas y el polvo en este caso fue 10:1. Las bolas de acero inoxidable fueron de dos diámetros, de 0.25 cm y de 0.5 cm, de esta manera aseguramos que la transferencia de energía mecánica es mayor en cada impacto. Los polvos se molieron en un molino de bolas Spex 8000 en diferentes tiempos. La carga y descarga del material se realizó en una caja de guantes con una atmósfera de argón para evitar la oxidación de los materiales. Se molieron los polvos con distintos tiempos de molienda (4, 8, 12 16 20..), a cada una de las muestras obtenidas se les realizó un tratamiento térmico durante 4 horas a 1000°C en un flujo de N<sub>2</sub>, en un horno de tubo marca thermolyne.

Como ya se ha mencionado, la finalidad del aleado mecánico es producir la mayor cantidad de defectos en el material, de esta manera produciendo vacancias, dislocaciones, fracturas, etc. El producto final es un material metaestable que tiene una gran cantidad de micro esfuerzos, y una alta energía acumulada en su estructura.

Con el tratamiento térmico se permite la migración o difusión de los átomos, produciendo las diferentes transiciones del material. Todas las muestras obtenidas se caracterizaron por los diferentes métodos: 1) la evolución estructural del material se obtuvo por difracción de rayos X (XDR), 2) la morfología de la muestra fue obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) usando un JEOL-JEM 4000 EX operando a 400 kV.

## 4.4. Resultados

### 4.4.1. Difracción de Rayos X de los Polvos Producidos con 25 %at. de Mo y 75 %at. de S

La figura 4.18, nos muestra los diferentes patrones de difracción de rayos X, de la composición Mo-75 % at. S con distintos tiempos de aleado mecánico. Las líneas verticales en la parte inferior de la figura representan las fases correspondientes al molibdeno (cuadrado) y al azufre (triángulo), observándose además en los patrones de difracción de rayos X cambios en las intensidades de los picos más significativos, tanto para el molibdeno como para el azufre. Se esperaba que en las primeras horas de aleado mecánico, al menos el azufre disminuyera de manera exponencial su tamaño y se dispersara entre las capas laminares del molibdeno. Sin embargo, en la figura 4.18, el molibdeno sigue siendo muy cristalino al igual que el azufre. Esto es debido a que los impactos producidos durante el aleado mecánico no lograron provocar un desorden estructural en estos elementos. No obstante los polvos obtenidos después de la molienda con diferentes tiempos de aleado mecánico, fueron tratados térmicamente, a una temperatura de 1000°C en atmósfera de N<sub>2</sub>

Afortunadamente los patrones de difracción de rayos X obtenidos después del tratamiento térmico, presentan cambios significativos de fase en su estructura, como se muestran en la figura 4.19. Aquí se observa las distintas transiciones de fase que ocurren durante el tratamiento térmico en función del tiempo de molienda. El patrón de XRD de la muestra con 20 horas de AM seguido del calentamiento muestra nuevas transiciones de fases cristalinas MoS<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y MoO<sub>2</sub>, lo que nos indica que

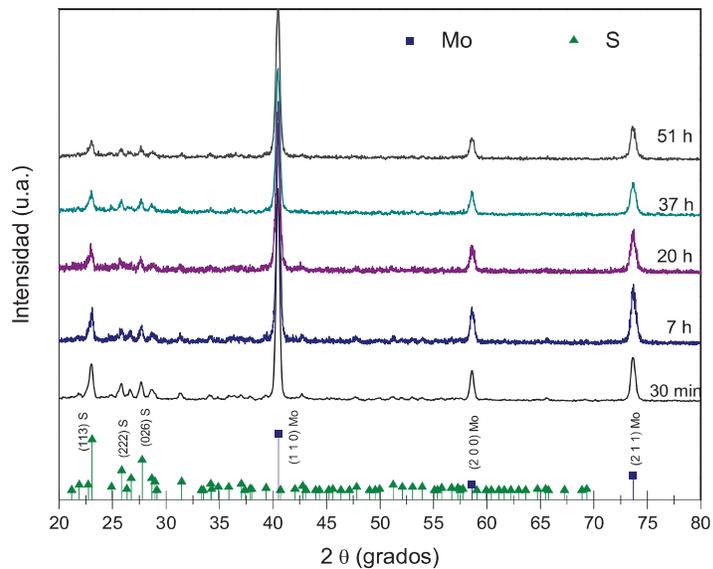


Figura 4.18: Patrones de difracción de rayos X de los polvos de Mo-75 % at. S con diferentes tiempos de molienda.

sucedió una restructuración de los átomos. Con 37 horas de AM seguido por el tratamiento térmico, se observa la formación de algunos picos que corresponden a  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y. El patrón de XRD con 51 horas de AM y un tratamiento térmico, presenta una nueva fase en donde algunos picos han desaparecido, y otros se han vuelto más cristalinos, aumentando su intensidad. Para muestras de 68 horas de AM seguido por un tratamiento térmico, se observa la transformación de una nueva fase, en donde el pico más intenso se encuentra localizado a los  $25^\circ$ . Para la muestra con 83 horas de AM y con un tratamiento térmico, se tienen una fase cristalina similar a la anterior.

Se observa que ocurren cambios significativos en la muestra después de un tratamiento térmico previamente sometida a un proceso de aleado mecánico, lo cual indica difusión de los átomos durante el calentamiento de las muestras.

En la figura 4.20, se presenta una comparación de los patrones de difracción de rayos X mostrando las posibles fases producidas, después del aleado mecánico, con 20, 37 y 51 horas, y el tratamiento térmico.

Los patrones de difracción de rayos X con aleado mecánico no presenta ningún cambio en su estructura después 20, 37 y 51 horas de AM como se muestra en la figura 4.20(a), 4.20(c), 4.20(e), durante el tratamiento térmico se observaron la formación de nuevas fases. Esto es debido a la difusión de los átomos en el proceso

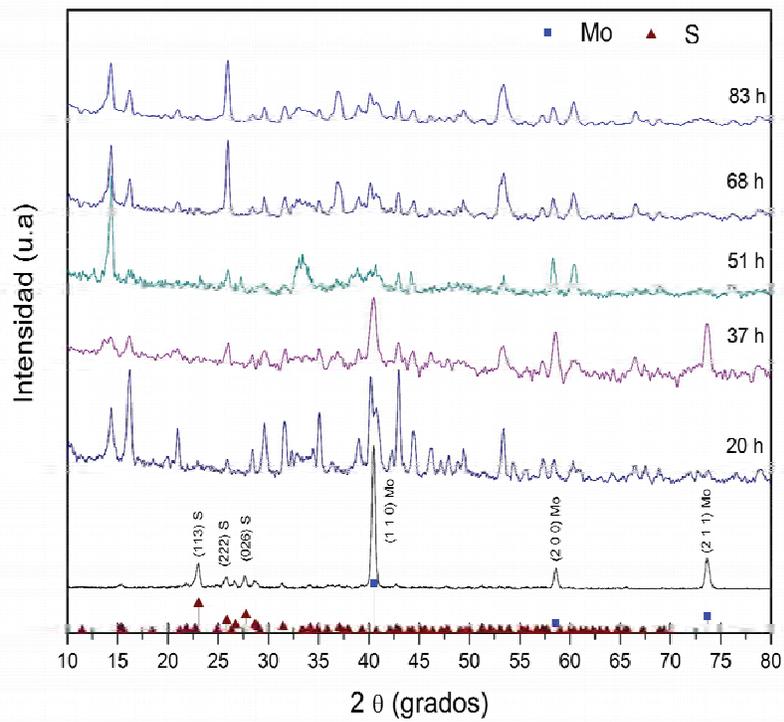


Figura 4.19: Patrones de difracción de rayos X de la composición de Mo-75 % at. S con tratamiento térmico a  $1000^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera de  $\text{N}_2$  por 4 horas, en donde se puede apreciar las distintas transformaciones de fase en función del tiempo de AM.

de transición, que corresponde a la formación  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{Mo}$ , como se muestran en las figuras 4.20(b), 4.20(d) y 4.20(f).

La evolución de la fase de óxidos de molibdeno se observa en los distintos tiempos de molienda 20, 37 y 51 horas, después del calentamiento (figura 4.20(b,d y f)). La formación de los óxidos de molibdeno es posible al uso del agente de control, u otra posible causa es cuando el polvo entra en contacto con la atmósfera no inerte. El óxido de molibdeno  $\text{MoO}_2$  es una de las fases predominantes en el patrón de XRD, donde también se pueden observar otras fases cristalinas como lo son  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  y  $\text{MoS}_2$ .

La distribución del material es heterogénea durante el proceso de molienda, es por ello que parte del material presenta distintas concentraciones y diferentes razones atómicas, esto es posible observarlo en la figura 4.20(d).

La figura 4.21, muestra el patrón de difracción de rayos X con 68 horas de aleado mecánico seguido de un tratamiento térmico. El calentamiento de la muestra favoreció la transición de las distintas fases de  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  y  $\text{MoO}_2$ .

#### **4.4.2. Nanoestructuras Formadas Utilizando Mo-67 % at. de S**

Al cambiar las condiciones de composición y temperatura, los polvos fueron molidos por 51 horas continuas. En la figura 4.22(a) se muestran los patrones de difracción de rayos X, de los polvos iniciales sin molienda y los polvos molidos por 51 horas, se observa que los polvos de S han desaparecido del patrón de XRD, lo que indica que las partículas de S se han dispersado en la estructura laminar del molibdeno, formando  $\text{MoS}_2$ . Se realizó un calentamiento de los polvos a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  por 4 horas en un flujo de  $\text{N}_2$ , de los polvos previamente molidos por 51 horas, esta temperatura se eligió de acuerdo al diagrama de fase binario  $\text{Mo} - \text{S}$ , en donde era posible obtener esta fase de  $\text{MoS}_2$ . Se pudo observar que los polvos molidos sufrieron una transición de fase, originando una nueva estructura cristalina de disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), como se muestra en el patrón de difracción de rayos X de la figura 4.22(b). Podemos suponer que la reacción ocurrió de la manera siguiente:

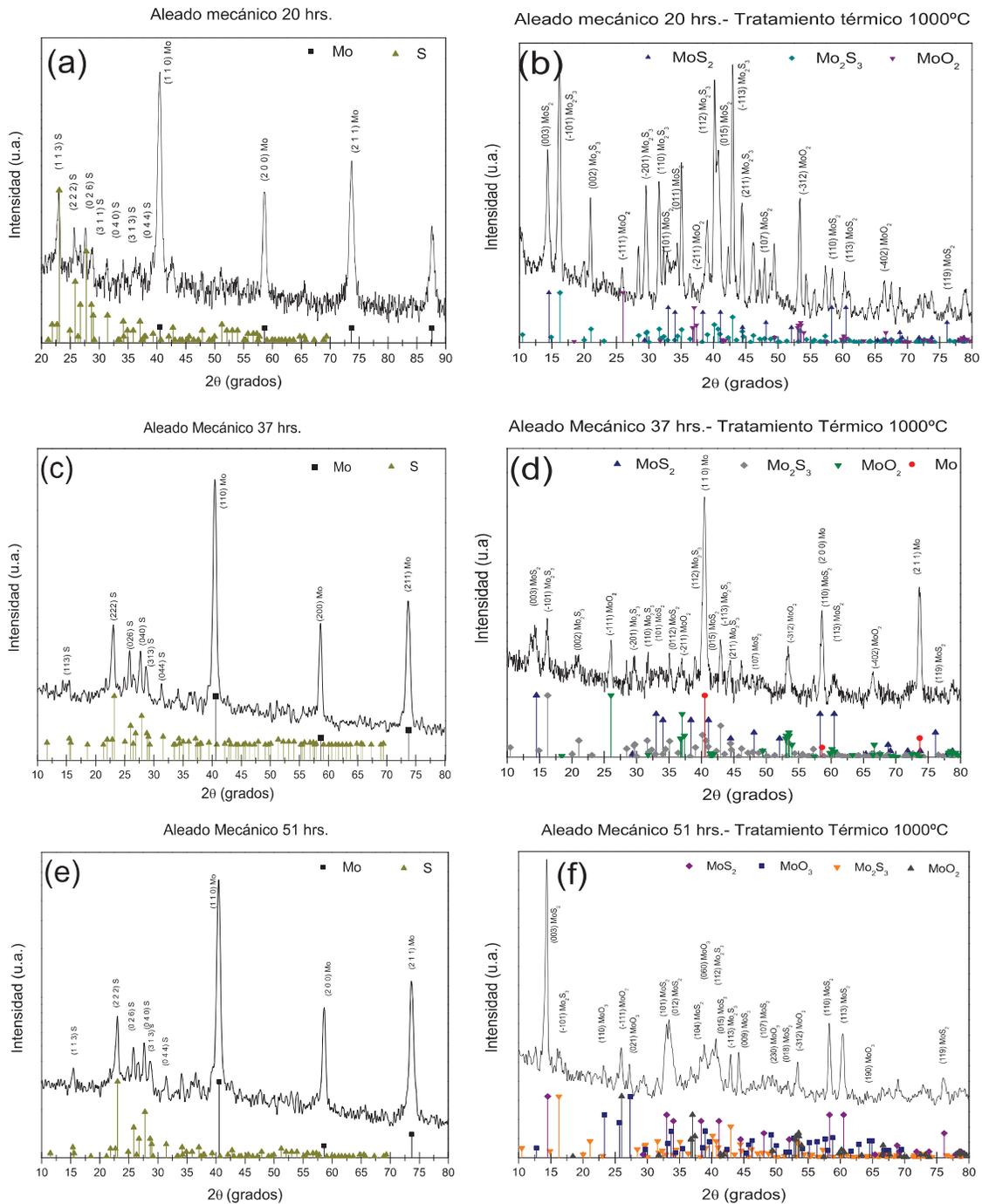


Figura 4.20: Comparación de los patrones de difracción de rayos X de la composición Mo-75 % at. S con tratamiento térmico a  $999^{\circ}\text{C}$  en un flujo de  $\text{N}_2$  por 4 horas y sin tratamiento térmico. Los patrones de XRD con 20, 37 y 51 horas de AM ver figura 4.20 (a, c y e)) muestran la superposición de las fases cristalinas de S y Mo, en donde no se pueden observar cambios en su estructura. Los cambios estructurales son observados después del calentamiento de los polvos, para los tiempos de 20, 37 y 51 horas. Las fases formadas son  $\text{MoO}_2$ , Mo,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_2$  y  $\text{MoO}_3$  ver la figura 4.20 (b, d y f)

Aleado Mecánico 68 hrs- Tratamiento Térmico 1000°C

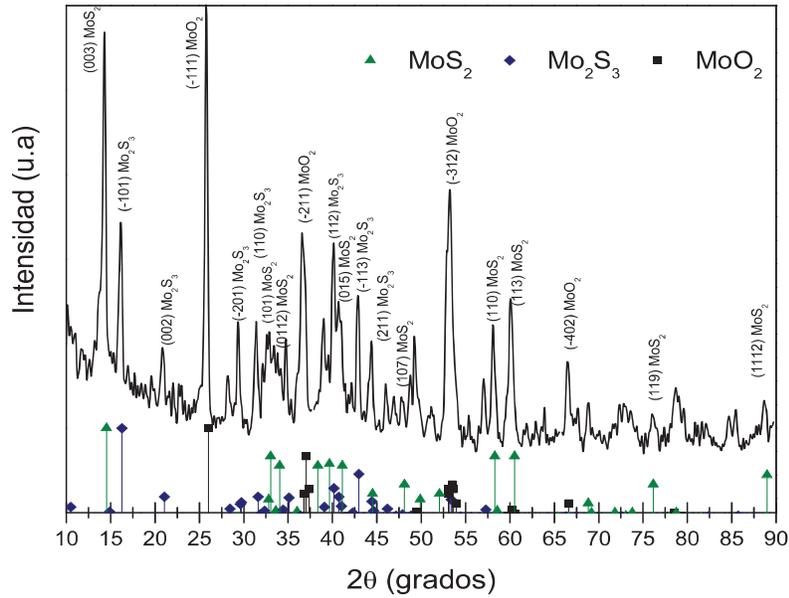
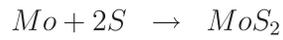


Figura 4.21: Patrón de difracción de rayos X de la composición de Mo-75 % at. S, con 68 horas de AM y con tratamiento térmico a 999°C en un flujo de N<sub>2</sub> por 4 horas, se formaron las fases de MoS<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y MoO<sub>2</sub>.



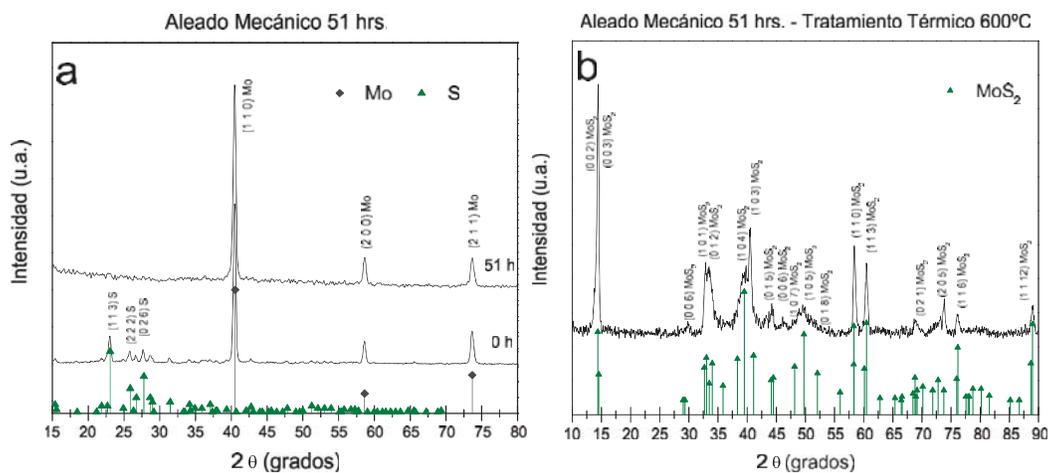


Figura 4.22: (a) Patrón de difracción de rayos X de la composición de Mo-67 %at S, que corresponde a la muestra con 51 horas de AM, en la cual se puede observar que las partículas de azufre se difundieron dentro de las capas laminares de molibdeno. La fig. (b) corresponde al patrón de XRD, de la muestra calentada a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  por 4 horas en un flujo de  $\text{N}_2$  de donde se puede comprobar la cristalización de las nanopartículas características de la fase de  $\text{MoS}_2$ .

#### 4.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Nanoestructuras de $MoS_2$

En la figura 4.23 (a y b) se muestra la morfología que presentan los productos obtenidos de los experimentos con Mo-S, después de 37 y 51 horas de aleado mecánico. La figura 4.23 (a) muestra la morfología de la muestra después 37 horas de aleado mecánico, donde se observa que las partículas se “soldaron por presión” formando un aglomerado compacto. En la parte superior se observan fracturas que tiene el aglomerado señaladas por las flechas blancas. Esto ocurre debido a la alta transferencia de la energía mecánica durante cada impacto. En el caso de 51 horas de aleación mecánica (ver figura 4.23 (b)), se observa que la morfología presenta partículas de menor tamaño, formando aglomerados.

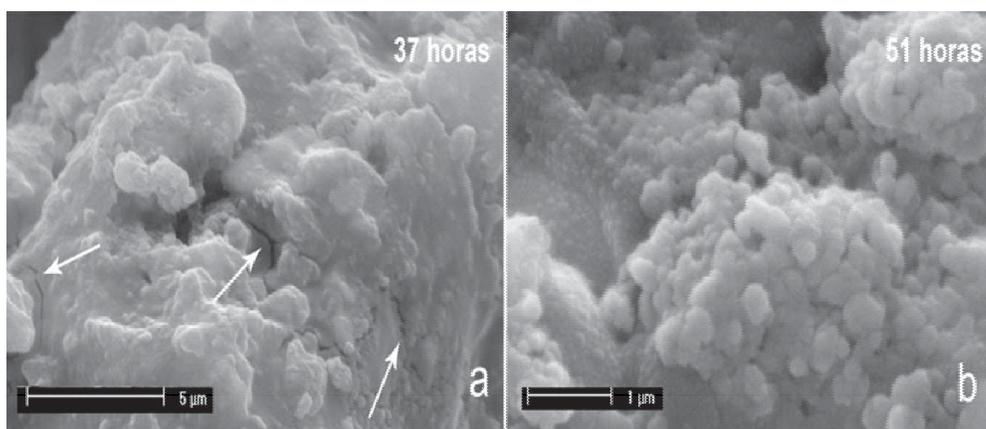


Figura 4.23: Micrografías de SEM que corresponden a los productos del aleado mecánico de polvos de Mo-75 %at S después de 37 y 51 horas respectivamente. Notar las fracturas en (a) debido a la transferencia de energía mecánica por la molienda.

Posteriormente, estas partículas se les hizo el tratamiento térmico a  $999^{\circ}C$ , por 4 horas en una atmósfera de  $N_2$ . La figura 4.24 muestra los resultados después de realizar el tratamiento térmico. En particular, la figura 4.24 (a) muestra la morfología de las muestra calentadas, después del AM por 20 horas. Su morfología es compacta y consiste en aglomerados de partículas de diversos tamaños. De acuerdo con los resultados obtenidos por XRD durante el calentamiento de esta muestra, se muestra que ocurrieron transiciones de fase, obteniendo compuestos de  $Mo_2S_3$  y

MoS<sub>2</sub>. La figura 4.24 (b) muestra apariencia de las nanoestructuras después de 37 horas de aleado mecánico, y con un tratamiento térmico, aquí se observa que las partículas son completamente irregulares y se aglomeran.

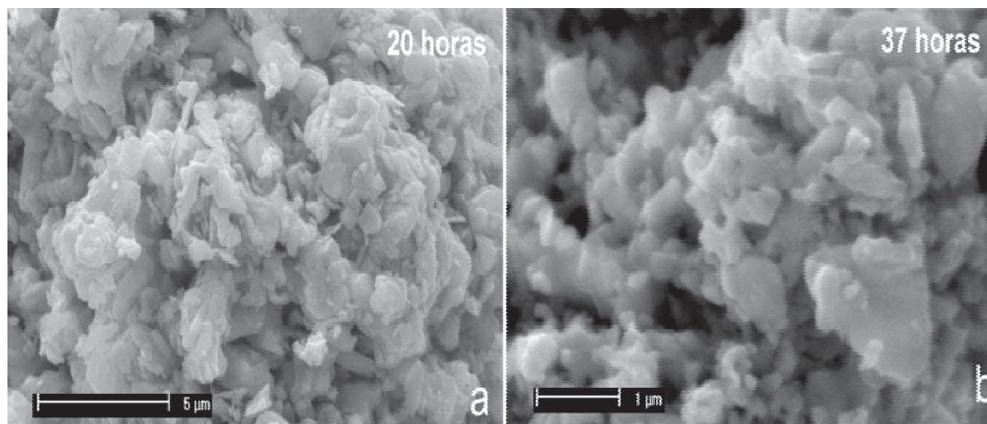


Figura 4.24: Micrografías de SEM, de la composición Mo-75 %at S con un tiempo de molienda de 20 y 37 horas, con tratamiento térmico a 999°C en un flujo de N<sub>2</sub> por 4 horas. En las figuras (a) y (b) se observan apilamientos estructurales en distintas direcciones de partículas de distintos tamaños.

La muestra molida por 51 horas y calentada en N<sub>2</sub> muestra morfologías similares a las descritas con anterioridad. La figura 4.25, presenta un reordenamiento estructural cristalino en forma de barra, con un crecimiento unidireccional a partir de la base del aglomerado. Suponemos que este tipo de crecimiento se da por la difusión de los átomos de Mo y S sobre la superficie del aglomerado, permitiendo así crecer al cristal. Se presentan 5 estructuras ordenadas creciendo de manera unidireccional. Existe la posibilidad de que esta estructura sea un aglomerado de nanobarras de óxido de molibdeno (MoO<sub>2</sub>, o MoO<sub>3</sub>) como se observa en los patrones de difracción.

La figura 4.26 presenta la morfología de los polvos de la muestra Mo-75 %at S con 68 y 83 horas de aleado mecánico, con un tratamiento térmico a 999°C, por 4 horas con un flujo de N<sub>2</sub>. La figura 4.26 (a) muestra una morfología compacta de una estructura sólida. Por otro lado, con un tiempo de 83 horas de AM, se observan barras que sobresalen de la superficie del aglomerado, las cuales se formaron durante el tratamiento térmico de los polvos (ver figura 4.26(b)).

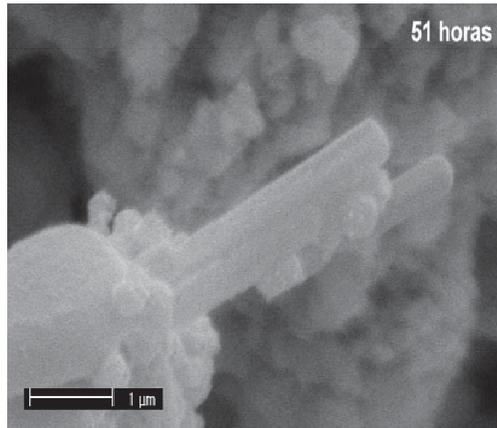


Figura 4.25: Micrografía de la composición Mo-75 %at S con un tiempo de aleado mecánico de 51 horas, seguido de un tratamiento térmico. Se muestra un aglomerado de fibras de óxido de molibdeno, con una longitud de aproximadamente  $3 \mu m$  y un diámetro de 600 nm.

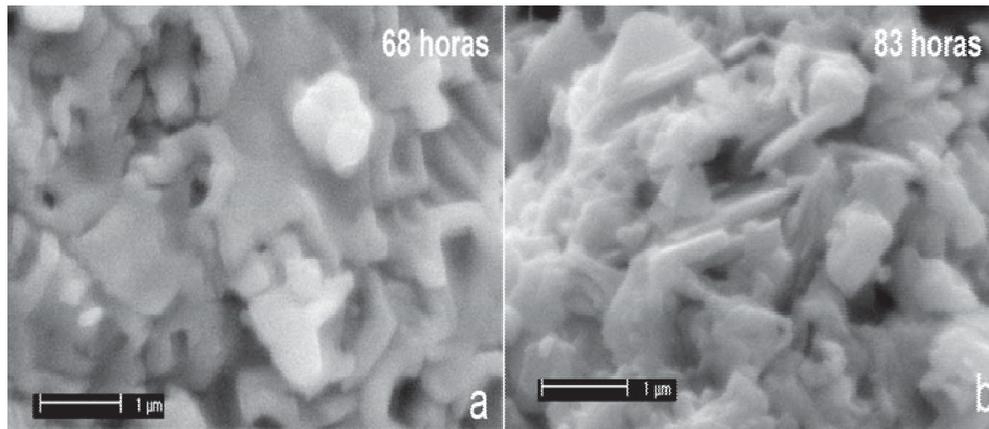


Figura 4.26: Micrografía de barrido de la muestra con composición Mo-75 %at S con un tiempo de AM de 68 y 83 horas, con tratamiento térmico a  $999^{\circ}C$  en flujo de  $N_2$  por 4 horas. Se observan estructuras adheridas al aglomerado compacto (a) y (b), para 83 horas de AM se tiene una morfología de barras sobre la superficie del aglomerado.

#### 4.4.4. Microscopía electrónica de Transmisión de Nanoestructuras de $MoS_2$

La técnica de difracción de electrones es usada para poder obtener las características estructurales de los materiales con el fin de obtener la fase cristalina de éstos. La muestra molida por 51 horas y con un tratamiento térmico se muestra en la figura 4.27. Aquí se observa el análisis de la imagen utilizando la transformada de Fourier sobre la imagen mostrada en 4.27 (a). La imagen de alta resolución muestra una estructura que sobresale y en la figura 4.27(b), presenta el patrón de difracción de electrones simulado (transformada de Fourier) que muestra los puntos correspondientes a los planos (002) del  $MoS_2$  con espaciamiento interplanar de 0.623 nm.

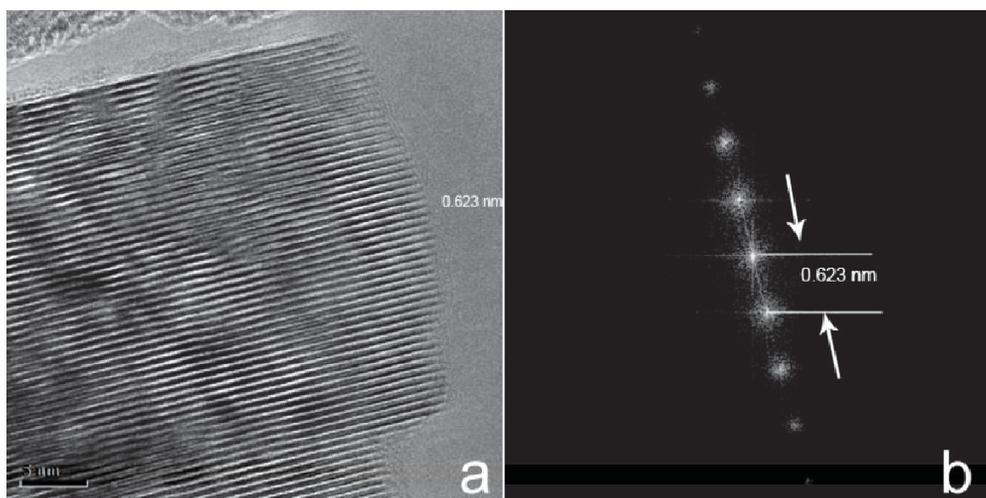


Figura 4.27: La imagen de TEM muestra la distancia interplanar de 0.623 nm, en dirección (002), lo que es equivalente al apilamiento de los planos triples de  $MoS_2$ , que son similares a los del grafito.

La figura 4.28 corresponde a una imagen típica de microscopía electrónica de transmisión de las partículas inducidas de  $MoS_2$ . Se observa que los planos cristalinos tienen distintas longitudes en el apilamiento, dando la forma de un semicírculo en el extremo. Además los planos con mayor longitud presentan un pequeño doble con un ángulo de  $18^\circ$  y con una distancia interplanar de 0.624 nm. La formación de la fase de  $MoS_2$  se debe a la transición de las diferentes fases producidas durante el calentamiento de la muestra previamente molida. Los patrones de XRD de la muestra

corroboraron que fue posible obtener la fase de  $\text{MoS}_2$ , y otras fases adicionales como  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  y  $\text{MoO}_3$ . La figura 4.28 (b), muestra el apilamiento de los planos de  $\text{MoS}_2$  (espaciamiento de 0.625 nm), fragmentos laminares de  $\text{MoS}_2$  que se apilan de diversas formas. Además se tienen zonas amorfas y cristalinas.

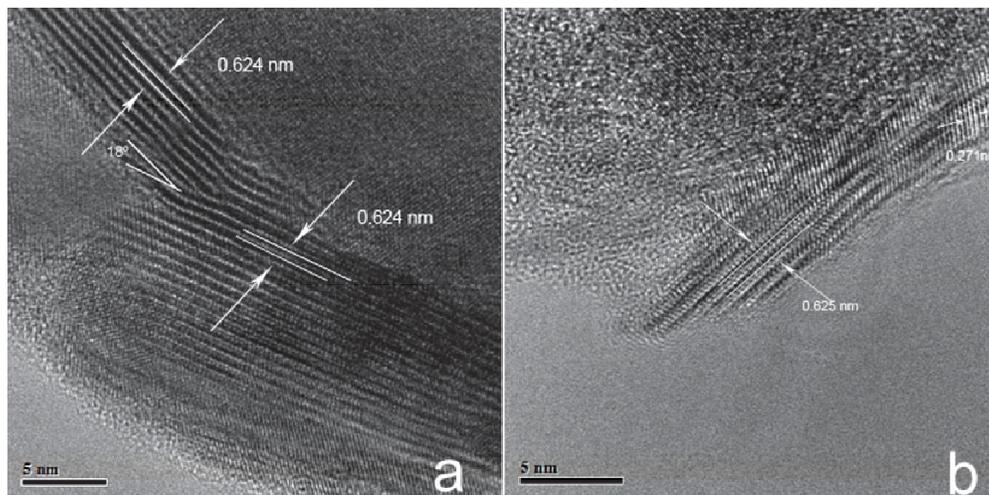


Figura 4.28: (a) Imagen de TEM característica del  $\text{MoS}_2$  producido en este estudio, con una distancia entre los planos de 0.624 nm; (b) se muestra que la distancia entre los planos es de 0.625 nm y 0.271 nm respectivamente.

La figura 4.29 (a) es una imagen típica de HRTEM de  $\text{MoS}_2$  en la dirección (0001), donde se observa que las protuberancias de puntos brillantes son los sitios que ocupa el Mo en la estructura cristalina, ampliamos una sección de la muestra cristalina de  $\text{MoS}_2$ , y realizamos una autocorrelación de la imagen ampliada como se muestra en la figura 4.29 (b) identificando los distintos sitios atómicos que ocupa el Mo, la distancia Mo-Mo corresponde al parámetro de la constante de red  $a$  ( $a=0.313 \text{ nm}$  [32, 33]). Lo que observamos es el plano del arreglo cristalino hexagonal del Mo, y por debajo de este se encuentra el S con un arreglo hexagonal, es similar al esquema que se muestra en las figuras 4.30 y 4.17.

La figura 4.31(a), corresponde a otra imagen característica de  $\text{MoS}_2$ , donde se observa que los planos forman una diagonal en el extremo. La secuencia de apilamiento (AbABaB...) de los planos hexagonales de Mo y S, es una coordinación prismática trigonal alrededor del Mo con seis átomos de S en la estructura hexagonal de  $\text{MoS}_2$ . Los átomos de S tienen enlaces piramidales trigonales con el Mo, con una distancia interplanar de 0.623 nm y una distancia entre átomos de 0.271 nm en la dirección

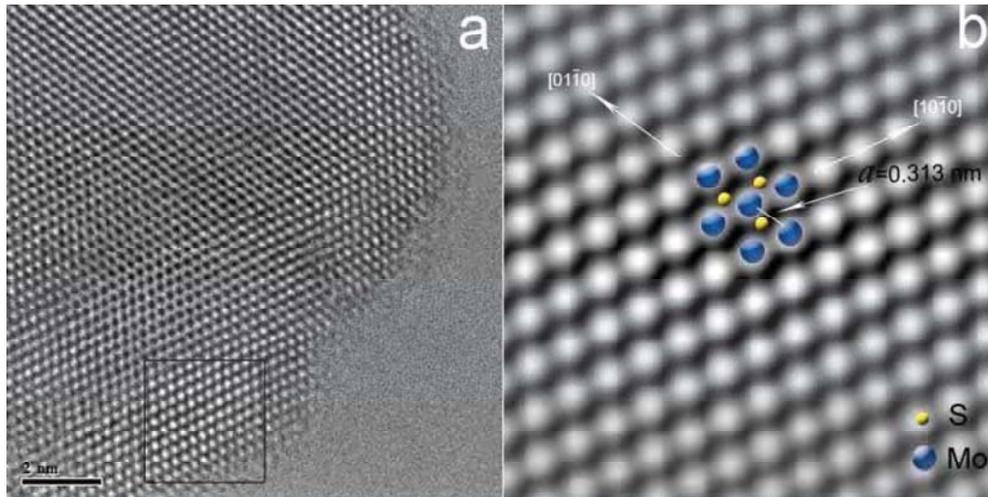


Figura 4.29: (a) Imagen de HRTEM de MoS<sub>2</sub> donde se observa un patrón hexagonal sobre la superficie. Los puntos brillantes son los sitios que ocupa el Mo. (b) Imagen ampliada de una sección tomada de la figura (a), donde identificaron las posiciones de los átomos de S y Mo, obteniendo la distancia Mo-Mo que corresponde al parámetro de red  $a=0.313 \text{ nm}$ .

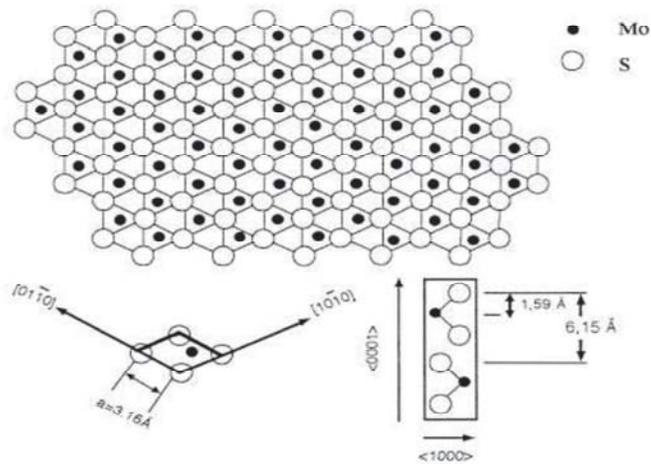


Figura 4.30: Estructura cristalografica de 2H-MoS<sub>2</sub> [33].

(101). La figura 4.31(b) corresponde a la transformada de Fourier de los planos de MoS<sub>2</sub> de la imagen mostrada en 4.31(a).

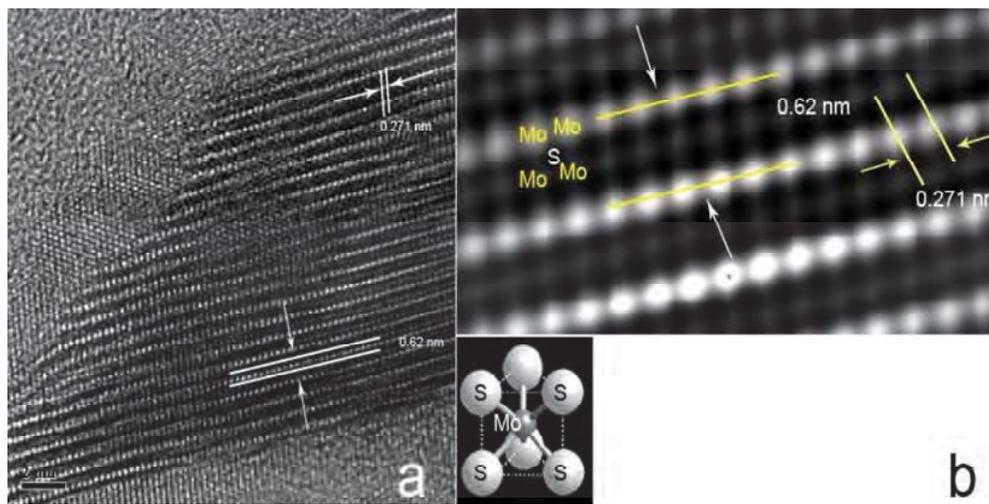


Figura 4.31: Imágenes de TEM de una nanopartícula de MoS<sub>2</sub>, con una distancia entre los planos de 0.623 nm (a) y 0.271 nm que corresponde a la distancia entre los átomos, en la imagen (b).

La figura 4.32 (a) muestra la celda unitaria de MoS<sub>2</sub>. Como sabemos la capa metálica de Mo es emparejada por dos capas de S formando una capa triple, como se muestra en la figura 4.32 (b). Cada capa esta formada por tres capas, cada átomo reside sobre una red prismática trigonal vinculado con el metal (ver figura 4.32 (b)). Como se observó en la figura 4.31, el apilamiento es de forma prismática trigonal, en base a lo observado se obtuvieron las distancias de los enlaces de los átomos de la estructura trigonal (Mo-S, S-S), los enlaces químicos denotan la distancia fija de Mo-S y S-S. La distancia Mo-S con las correspondientes capas es igual a 0.24 nm, la distancia del enlace de S-S es igual a 0.31 nm , como se muestra en la figura 4.32 (c). Las imágenes 4.32(e-f) muestran los resultados de las mediciones de la red prismática trigonal.

En la figura 4.33, se observan “listones” que consisten en capas apiladas de los planos de MoS<sub>2</sub>. En la figura 4.33(a) se tiene una distancia interplanar de 0.635 nm. Mientras que en la figura 4.33(b), se muestra otra estructura de MoS<sub>2</sub> una imagen de algunos planos apilados de disulfuro de molibdeno, los cuales tienen distintas distancias interplanares como son 0.64 nm y 0.638 nm en la dirección (002).

Fue posible obtener las transformadas de Fourier de las imágenes de TEM. Estas

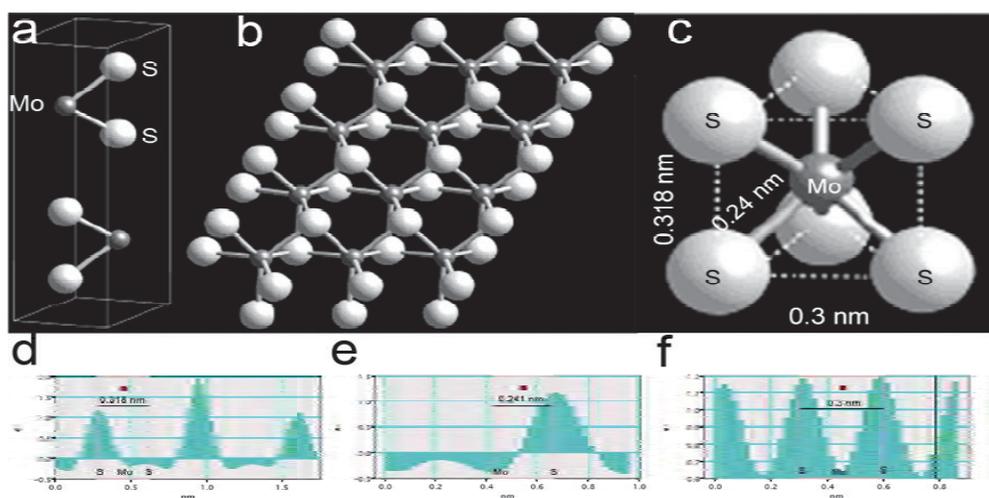


Figura 4.32: (a) imagen de la celda unitaria hexagonal de  $\text{MoS}_2$ , (b) imagen de una triple capa de coordinación prismática trigonal alrededor del átomo de Mo, con seis átomos de S enlazados. La imagen (c) muestra las distancias obtenidas para el prisma trigonal Mo con los átomos de S. La distancia interplanar medida para este tipo de estructura hexagonal de  $\text{MoS}_2$  es de 0.623 nm. Las imágenes (d-f) muestran el análisis de las distancias entre los átomos.

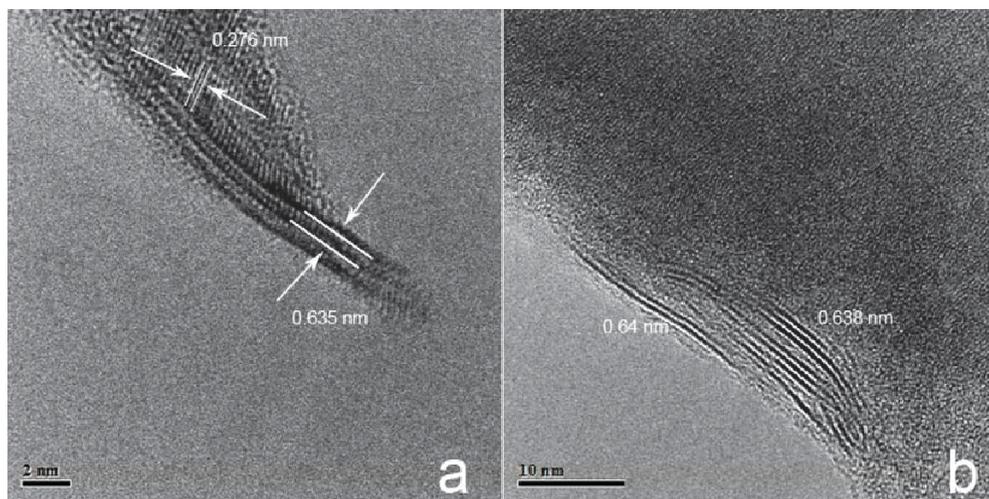


Figura 4.33: Imágenes de TEM de partículas de  $\text{MoS}_2$  producidas en este trabajo (a) muestra un listón que consiste de tres capas de  $\text{MoS}_2$  mientras que en (b) se observa una partícula posiblemente de  $\text{MoO}_x$  cubierta con  $\text{MoS}_2$ . Las distancias interplanares corresponden a 0.64 nm.

transformadas o patrones de difracción simulados presentan distancias similares a la capa de MoS<sub>2</sub>, donde el planos (110) muestra una distancia de  $\sim 0,156$  nm, y el plano (012) de  $\sim 0,266$  nm (figura 4.34).

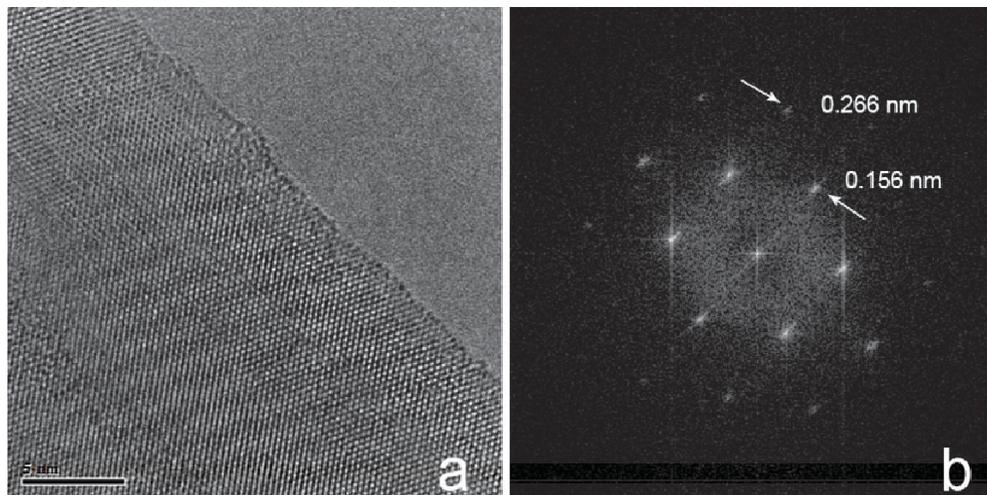


Figura 4.34: Imagen (a) de TEM de una estructura de MoS<sub>2</sub>, y (b) patrón de difracción de electrones, simulado (o transformada de Fourier) mostrando la distancia de los planos del MoS<sub>2</sub>.

La figura 4.35(a) muestra una imagen de TEM con eje de zona [0001],

Las franjas de los planos con un cierto ángulo (líneas negras son paralelas a los planos) corresponde a los vectores de la red  $d1$  y  $d2$  como se muestran en la figura 4.35(a).

Para obtener la distancia entre los planos se obtuvo la transformada de Fourier, como se muestra en la figura 4.35(b), en el cual se obtienen los dos vectores de difracción  $d1$  y  $d2$  (con una distancia de 0.275 y 0.268 nm respectivamente), con un ángulo entre los vectores de difracción de  $58.9^\circ$  correspondiente a los dos planos. El vector de reflexión causado por las reflexiones de los dos vectores de difracción es denotado como  $dm$  (línea blanca paralela a los planos, la flecha indica la dirección del plano). El patrón de difracción de electrones simulado muestra las distancias similares a la estructura de MoS<sub>2</sub>, mostrando el plano identificado como (100) con la distancia  $\sim 0,271$  nm, y para (101) tenemos una distancia de  $\sim 0,158$  nm las cuales son aproximadas a la estructura cristalina de MoS<sub>2</sub>.

La figura 4.36 corresponde a un esquema del patrón de Moiré formado por la superposición de dos planos, rotado un cierto ángulo, donde la imagen de Moiré es perpendicular al haz de electrones.

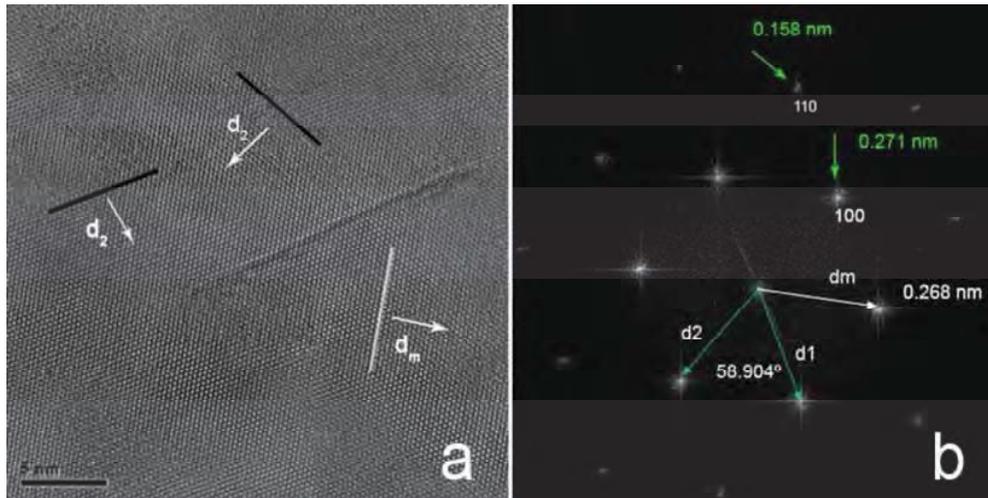


Figura 4.35: La imagen muestra el arreglo cristalino de la estructura MoS<sub>2</sub> , y (b) muestra el patrón de difracción de electrones simulado, mostrando los planos (110) y (100) de la estructura cristalina de MoS<sub>2</sub>, con la distancia  $\sim 0,158$  nm y  $\sim ,271$  nm respectivamente.

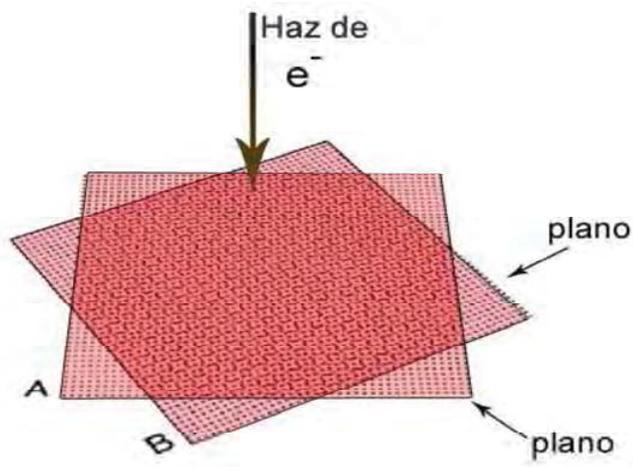


Figura 4.36: La imagen muestra la superposición de dos planos idénticos con un pequeño ángulo de diferencia entre ellos. La imagen de Moiré que se forma es perpendicular al haz de electrones.

Las imágenes que se obtienen de los patrones de Moiré son de “listones” que son perpendiculares al haz de electrones. La figura 4.37 (a) muestra otra imagen TEM, con el eje de zona [001]. Aquí se observan las franjas de Moiré con distinta periodicidad manteniendo formas hexagonales o dominios de rombos, debido a la superposición de los átomos los cuales producen el efecto de pequeños dominios, los cuales cambian de tamaño y forma dependiendo de la orientación. En la figura 4.37(b) se presenta la transformada de Fourier 4.37(a), en donde se pueden observar dos tipos de estructuras cristalinas superpuestas de MoS<sub>2</sub>, ya que el número de puntos brillantes son 12 los que corresponden a dos estructuras, los dos vectores de difracción son  $dm1=0.268$  nm y  $dm2=0.270$  nm con un ángulo de rotación de 15.3° entre ellos.

El patrón de difracción de MoS<sub>2</sub> muestra que en (110) la distancia entre planos es de 0.158 nm y en el plano (101) tiene una distancia entre planos de 0.270 nm del cristal de MoS<sub>2</sub>.

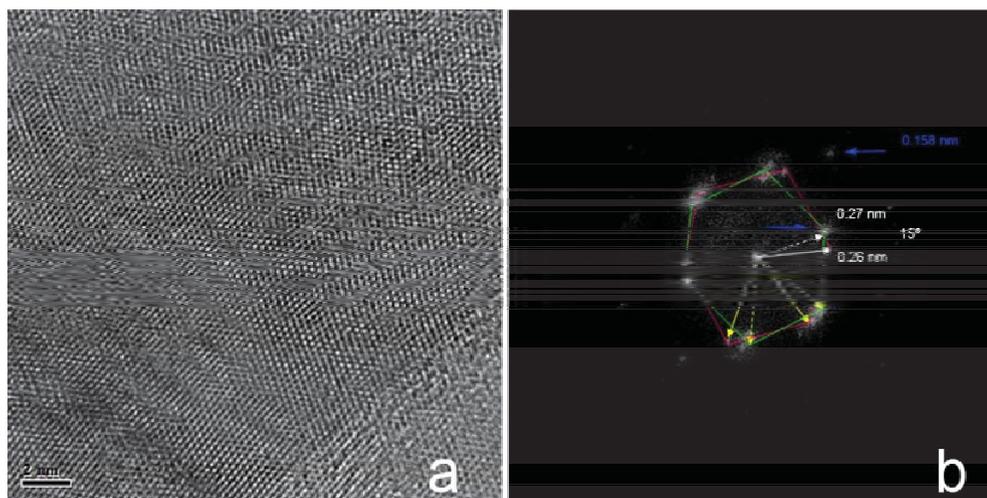


Figura 4.37: Imagen de TEM de una nanopartícula o nanolistones por la superposición de dos estructuras hexagonales cristalinas de MoS<sub>2</sub>, en (b) se observan dos estructuras cristalinas rotadas un ángulo de 15.3° entre ellas, mostrando que en el plano (110) la distancia entre los planos es de 0.158 nm y en el plano (101) la separación es de 0.27 nm del cristal de MoS<sub>2</sub>.

La figura 4.38(a) muestra el interior de una nanopartícula producida con MoS después de 51 horas de aleado mecánico y con un calentamiento térmico. Aquí también se observa un patrón de Moiré debido a la superposición de dos planos cristalinos con un pequeño ángulo de rotación entre ellos, esto fue corroborado por medio de

la imagen simulada del patrón de difracción de electrones de la transformada de Fourier. En la figura 4.38(b), la transformada de Fourier es mostrada, el número de puntos brillantes que se muestran en el patrón de difracción de electrones son 12, lo que conforma dos estructuras cristalinas hexagonales que están superpuestas una con respecto a la otra con un pequeño ángulo de rotación entre ellas. Los vectores  $dm1$  y  $dm2$  están definidos como 0.245 y 0.253 nm respectivamente, el ángulo entre los dos vectores es de  $17.91^\circ$ , lo que corresponde a las distancia entre las franjas. Los patrones de difracción de electrones medidos muestran que son planos identificados para un cristal de  $\text{MoS}_2$ , con planos (110) tienen la distancia aproximada de 0.158 nm para cada ribbon, y para el plano (101), le corresponde la distancias 0.270 nm (ver figura 4.38(b))

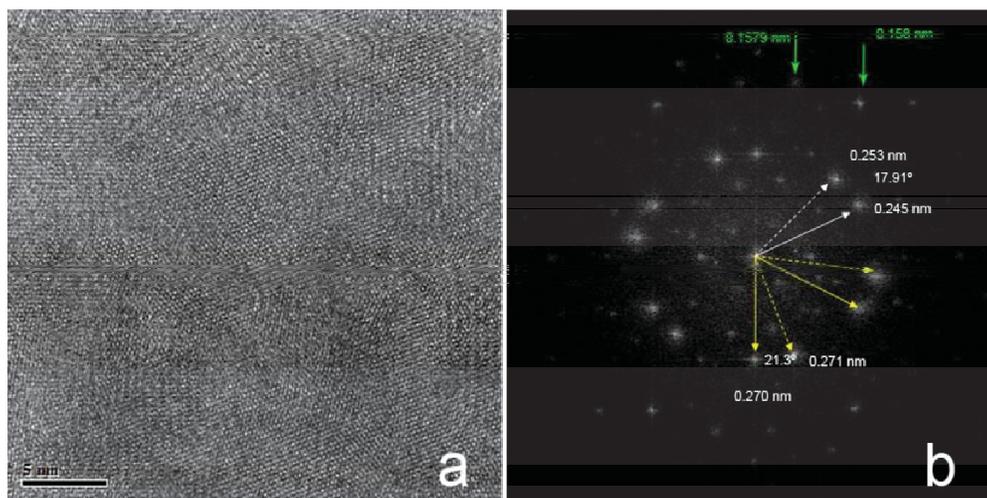


Figura 4.38: Imagen (a) de TEM que muestra un patrón de Moiré producido por la superposición de dos planos cristalinos, los vectores de difracción tienen un ángulo entre ellos de  $17.91^\circ$ . La distancia interplanar es de 0.178 nm, en la imagen (b) se muestra la transformada de Fourier de (a).

La figura 4.39(a) muestra una imagen típica de TEM donde también se observa un patrón de Moiré. La figura 4.39(b) presenta la transformada de Fourier de la imagen mostrada en (a), en el cual se tiene un total de 18 puntos brillantes en el patrón, el total de puntos formados tiene la forma de una elipse, lo indica que existe una variación en la distancia interplanar producida por el aleado mecánico o que el plano no es perpendicular al haz de electrones.

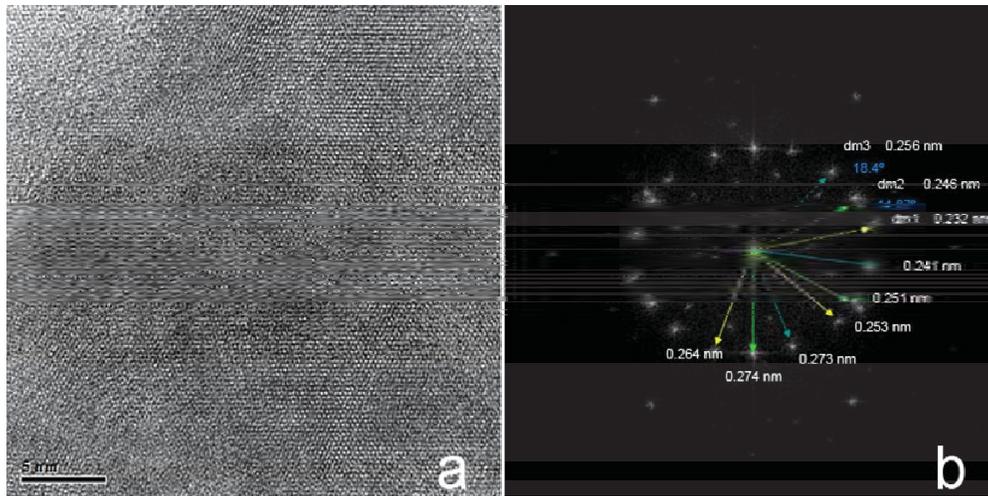


Figura 4.39: La imagen de TEM muestra el patrón de Moiré producido por la superposición de tres planos cristalinos.

## 4.5. Discusión

De acuerdo a los resultados obtenidos con la composición MoS 1:1 indica que se ha producido una alta densidad de defectos estructurales, y durante el tratamiento térmico se ha logrado obtener diferentes fases nanoestructuradas del compuesto en forma de barras y listones.

Un estudio del diagrama de fase binario Mo-S revela que la fase de fulerenos inorgánicos es obtenida en los límites de fase entre la fase nanoestructurada de  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , y la fase cristalina de  $\text{MoS}_2$ . La pérdida de azufre y molibdeno de la fase  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  puede iniciar la nucleación de las nanopartículas de  $\text{MoS}_2$ . En nuestro caso se propuso un sistema binario de Mo-S, que fue sometido a un proceso de aleación mecánica en el cual se busca obtener la fase nanoestructurada de los polvos elementales, se requiriendo además del calentamiento de los polvos metaestables para lograr obtener las diferentes transiciones del sistema binario. Dentro de las transiciones se pudo comprobar la formación  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  y  $\text{MoS}_2$ , con distintos tiempos de molienda.

La formación de  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , nos da la posibilidad de obtener nanoestructuras de  $\text{MoS}_2$  durante el tratamiento térmico de acuerdo a la siguiente reacción:



Y como transiciones finales serían la formación de los nanoestructuras de  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,

MoO<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>. Observamos que la fase de Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se vuelve dominante en el diagrama de fase binario Mo-S a una baja temperatura y un exceso de azufre, que es lo que ocurrió en nuestro caso cuando se preparó la muestra. La morfología de los polvos después del calentamiento, se observó la formación de barras de MoO o listones u “hojuelas”, que están fijadas al aglomerado. Por otro lado la XRD indica la fase de MoO<sub>x</sub>, por lo que es posible que ocurriera esa formación de estructura. Las imágenes obtenidas por TEM, revelan que también existen formaciones de barras de y hojuelas de MoS<sub>2</sub>, esta fase también fue posible comprobar por los patrones de XRD. Por medio del análisis de las imágenes se pudo verificar la estructura de MoS<sub>2</sub>.

Otro análisis de TEM interesante, es que fue posible obtener los patrones de Moiré los cuales fueron encontrados en hojuelas de planos de MoS<sub>2</sub> producidos por la superposición de los planos cristalinos rotados un cierto ángulo. Esto es debido a los defectos producidos durante el aleado mecánico, generando dislocaciones, fracturas, produciendo una gran cantidad de esfuerzos en la muestra, y cambiando las distancias interplanares.

## 4.6. Conclusiones

La alta densidad de defectos estructurales en las partículas de polvos son producidos por la alta transferencia de energía en mecánica en cada colisión, dando como resultado una muestra metaestable. El proceso de tratamiento térmico nos permitió obtener una fase más estable o varias fases estables, las cuales corresponden a MoS<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y MoO<sub>2</sub>. Se formaron distintos tipos de morfologías de MoS<sub>2</sub> por la técnica de aleado mecánico y tratamiento térmico. Estas fueron nanobarras y nanoribbons o nanohojuelas. Los resultados obtenidos hasta este momento indican que es posible producir nanoestructuras de MoS<sub>2</sub> a partir de polvos elementales de Mo y S. Las diferentes estructuras de MoS<sub>2</sub> fueron observadas por TEM. Cabe mencionar que esta es una nueva técnica que requiere de más investigación con el fin de poder controlar la formación de nanotubos y nanocajas de MoS<sub>2</sub>.

# Bibliografía

- [1] R. Tenne y A. K. Zettl. Nanotubes from inorganic materials. *Top. Appl. Phys.*, 80:81–112, 2001.
- [2] L. Margulis, G. Salitra y R. Tenne. Nested fullerene-like structures. *Nature*, 365:113–114, 1993.
- [3] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut y G. Hodes. Polyhedral and cylindrical structures of  $WS_2$ . *Nature*, 360:444, 1992.
- [4] R. Tenne. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles from layered compounds. *Electrochem. Soc. Interface*, 12:17–18, 2003.
- [5] R. Tenne, M. Homyonfer y Y. Fedelman. Nanoparticles of layered compounds with hollow cage structures (inorganic fullerene-like structures). *Chem. Matter.*, 10:3225–3237, 1998.
- [6] C. M. Zelenski y P. K. Dorhout. Template synthesis of near-monodisperse microscale nanofibers and nanotubules of  $MoS_2$ . *J. Am. Chem Soc.*, 120:734–742, 1998.
- [7] M. Nath, A. Govindaraj y C. N. R. Rao. Simple synthesis of  $MoS_2$  and  $WS_2$  nanotubes. *Adv. Mater*, 13:283–286, 2001.
- [8] X. L. Li y Y. D. Li. Formation of  $MoS_2$  inorganic fullerenes (IFs) by the reaction of  $MoO_3$  nanobelts and S. *Chem. Eur. J.*, 9:2726–2731, 2003.
- [9] M. J. Heben, D. S. Ginley, D. L. Schulz, G. Riker, K. M. Jones, A. C. Dillon, P. A. Padilla. The first true inorganic fullerenes? *Nature*, 397:114, 1999.

- [10] M. Remskar, A. Mrzel, Z. Skraba, A. Jesih, M. Ceh, J. Demsýar, P. Stadelmann, F. Levy y D. Mihailovic. Self-assembly of subnanometer-diameter single-wall MoS<sub>2</sub> nanotubes. *Science*, 292:479, 2001.
- [11] M. Remskar, Z. Skraba, M. Regula, C. Ballif, R. Sanjinés y F. Lévy. New Crystal Structures Of WS<sub>2</sub> : Microtubes, Ribbons, And Ropes *Adv. Mater.*, 10:246–249, 1998.
- [12] Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, H. Terrones, N. Grobert, B. H. Chang, M. Terrones, B. Q. Wei, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, C. B. Boothroyd, I. Kinloch, G. Z. Chen, A. H. Windled y D. J. Frayd. Morphology, structure and growth of WS<sub>2</sub> nanotubes. *J. Mater. Chem.*, 10:2570–2577, 2000.
- [13] M. Nath y C. N. R. Rao. Nanotubes of the disulfides of groups 4 and 5 metals. *Pure Appl. Chem*, 74:1545–1552, 2002.
- [14] A. Zak, Y. Feldman, V. Alperovich, R. Rosentsveig y R. Tenne. Growth mechanism of MoS<sub>2</sub> fullerene-like nanoparticles by the gas phase synthesis. *J. Am. Chem. Soc*, 122:11108–11116, 2000.
- [15] A. Rothschild, J. Sloan y R. Tenne. The growth of WS<sub>2</sub> nanotubes phases. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:5169–5179, 2000.
- [16] A. Rothschild, G.L. Frey, M. Homyonfer, M. Rappaport y R. Tenne. Synthesis of bulk WS<sub>2</sub> nanotube phases. *Mat. Res. Innovat.*, 3:145, 1999.
- [17] Y.Q. Zhu, W.K. Hsu, N. Grobert y B.H. Chang, M. Terrones, H. Terrones, H.W. Kroto, D.R.M. Walton. Production of WS<sub>2</sub> nanotubes. *Chem. Mater.*, 12:1190, 2000.
- [18] W.K. Hsu, B.H. Chang, Y.Q. Zhu, W.Q. Han, H. Terrones, M. Terrones, N. Grobert, A.K. Cheetham, H.W. Kroto y D.R.M. Walton. An alternative route to molybdenum disulfide nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:10155–10158, 2000.

- [19] C.M. Zelenski y P.K. Dorhout. Template synthesis of near-monodisperse microscale nanofibers and nanotubules of MoS<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:734, 1998.
- [20] R. Tenne. Fullerene-like materials and nanotubes from inorganic compounds with a layered (2-d) structure. *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 208:83–92, 2002.
- [21] A. Zak, Y. Feldman, V. Alperovich, R. Rosentsveig y R. Tenne. Growth mechanism of MoS<sub>2</sub> fullerene-like nanoparticles by gas-phase synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:11108–11116, 2000.
- [22] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel y T. Frauenheim. Structure and electronic properties of MoS<sub>2</sub> nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85(1):146, 2000.
- [23] A. Kis, D. Mihailovic, M. Remskar, A. Mrzel, A. Jesih, I. Piwonski, A. J. Kulik, W. Benohatit y L. Forró. Shear and Young's moduli of MoS<sub>2</sub> nanotubes rope. *Adv. Mater.*, 15(9):773–735, 2003.
- [24] Y. Q. Zhu, T. Sekine, Y. H. Li, W. X. Wang, M. W. Fay, H. Edwards, P. D. Brown, N. Fleischer y R. Tenne. WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> inorganic fullerenes- super shock absorbers at very high pressures. *Adv. Mater.*, 17:1500–1503, 2005.
- [25] L. Rapoport, Y. Bilik y Y. Fedelman. Hollow nanoparticles of WS<sub>2</sub> as potential solid-state lubricants. *Nature*, 387:791, 1997.
- [26] M. Chhowalla y G. A. J. Amaratunga. Thin films of fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles with ultra-low friction and wear. *Nature*, 407:164, 2000.
- [27] J. Chen y F. Wu. Review of hydrogen storage in inorganic fullerene-like nanotubes. *Appl. Phys. A*, 78:989–994, 2004.
- [28] J. Chen, N. Kuriyama, H. Yuan, H. T. Takeshita y T. Sakai. Electrochemical hydrogen storage in MoS<sub>2</sub> nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:11813–11814, 2001.

- [29] A. Rothschild, S. R. Cohen y R. Tenne. WS<sub>2</sub> nanotubes as tips in scanning probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 75:4025–4027, 1999.
- [30] Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams y P. Willis. Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes. *Mater. Sci. Forum.*, 312-314:173–178, 1999.
- [31] Y. Chen, J. F. Gerald, L. T. Chadderton y L. Chaffron. Investigation of nanoporous carbon powders produced by high energy ball milling and formation of carbon nanotubes during subsequent annealing. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2-6:375–380, 1999.
- [32] J. D. Fuhr y J. O. Sofo. Adsorption of Pd on MoS<sub>2</sub> (1000) : ab initio electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 60(11):8343–8347, 1999.
- [33] E. Perrot, A. Humbert, A. Piednoir, C. Chapon y C.R. Henry. Stm and tem studies of a model catalyst: Pd/ MoS<sub>2</sub> (0001). *Surface Science*, 445:407–419, 2000.

## Apéndice A

Synthesis and state of art

characterization of BN

bamboo-like nanotubes: Evidence

of a root growth mechanism

catalyzed by Fe



## Synthesis and state of art characterization of BN bamboo-like nanotubes: Evidence of a root growth mechanism catalyzed by Fe

J.J. Velázquez-Salazar<sup>a</sup>, E. Muñoz-Sandoval<sup>a</sup>, J.M. Romo-Herrera<sup>a</sup>, F. Lupo<sup>b</sup>, M. Rühle<sup>b</sup>,  
H. Terrones<sup>a</sup>, M. Terrones<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Advanced Materials Department, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. sección, San Luis Potosí 78216, Mexico*

<sup>b</sup> *Max-Planck-Institut fuer Metallforschung, Heisenbergstrasse 3, D-70569 Stuttgart, Germany*

Received 17 August 2005; in final form 14 September 2005

Available online 14 October 2005

### Abstract

We report the synthesis of bamboo-like BN nanotubes by annealing amorphous BN powders at 1100 °C in an Ar atmosphere. The amorphous powders were obtained after ball-milling h-BN for times longer than 60 h. The materials were characterized using high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), electron energy loss spectroscopy (EELS), elemental mapping, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Based on our observations, we propose a novel root growth mechanism catalyzed by Fe-based alloy nanoparticles that arise from the ball-milling container.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Hexagonal boron nitride (h-BN), considered as a structural analogue of graphite, has motivated the synthesis of curved BN nanostructures using high temperature methods [1]. As a result, intense theoretical and experimental studies on inorganic nanotubes have been triggered due to their unconventional mechanic, electronic and thermal properties [2].

In particular, BN nanotubes become extremely important, because they behave as nano-insulators with extremely high Young's moduli, and photo-luminescent properties [3,4]. BN nanotubes were first synthesized by Chopra et al. [5], using an arc discharge between tungsten electrodes filled with BN powder. Subsequently, this method was modified by Loiseau et al. [6], Terrones et al. [7] and others [8,9]. Nowadays, various techniques have been implemented for

producing different types of BN nanotubes. For example, single, double and multi-walled BN nanotubes have been generated using laser ablation [10,11], plasma jets [12], thermal heating [13], carbothermal reduction [14], substitution reactions using carbon nanotubes as templates [15–17], and chemical vapor deposition (CVD) synthesis [18–23].

As an alternative, a low cost route based on ball milling processes in conjunction with a subsequent thermal annealing (at temperatures higher than 1700 °C), has been used to produce BN nanotubes based on boron nitride or boron powders [8,24–29]. A metal tip growth model describing the BN nanotube formation has been proposed by Chadder-ton and Chen [30]. These authors believed that an iron particle always located at the tip of the growing tube is responsible for the BN nucleation. In this communication, we have carefully characterized BN nanotubes produced by ball-milling/heat-treatment techniques using h-BN powders. We have now used lower annealing temperatures and shorter milling times when compared to previous reports [30]. We characterized our samples using the state-of-art electron microscopy characterization techniques that

\* Corresponding author. Fax: +444 8 33 54 12.

E-mail addresses: [mterrones@titan.ipicyt.edu.mx](mailto:mterrones@titan.ipicyt.edu.mx), [mterrones@ipicyt.edu.mx](mailto:mterrones@ipicyt.edu.mx) (M. Terrones).

# Apéndice B

## Síntesis de Nanoestructuras de *BNC-Fe*

### B.1. Nanoestructuras de $(\text{BN})_x\text{C}_y\text{Fe}_z$

Se propuso la síntesis de nanoestructuras, con una composición de  $(\text{BN})_x\text{C}_y\text{Fe}_z$  por la técnica de aleado mecánico. Motivado por los diversos estudios realizados en la síntesis de nanotubos de h-BN,  $\text{BC}_3$ ,  $\text{BC}_2\text{N}$ ,  $\text{CN}_x$  y la existencia de nanotubos de  $(\text{BN})_x\text{C}_y$  [1, 2, 3], las cuales tienen una estructura similar a la del grafito, que han sido sintetizados por diferentes métodos como son: descargas por arco eléctrico, ablación láser, pirólisis de precursores orgánicos y reacciones de sustitución. Ya que diversos artículos muestran que el crecimiento de nanotubos es catalizado por diferentes elementos de transición, en nuestro caso se utilizó Fe en polvo como catalizador con la finalidad de sintetizar una alta densidad de nanotubos con una composición de  $(\text{BN})_x\text{C}_y$  [1, 2, 3, 4, 8, 5, 6].

### B.2. Desarrollo Experimental

Se mezcló un gramo de polvo de h-BN, un gramo de polvo de grafito y 0.5 gramos de polvo de Fe con un pureza mayor al 99.5 %, para el desarrollo del proceso de aleado mecánico se usó una razón de peso de 20:1 entre las bolas y el polvo. La carga y descarga de los polvos, se realizó en una caja de guantes con una atmósfera

de argón, la molienda de la mezcla de los polvos se llevó a cabo en un molino de bolas SPEX 8000, por 61 horas continuas. Los polvos obtenidos después de la molienda, recibieron un tratamiento térmico a 1100°C durante 4 horas, en un horno en una atmósfera de N<sub>2</sub> fluyendo lentamente(40 ml/min).

Durante el calentamiento de los polvos de (BN)<sub>x</sub>C<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub> en un flujo de N<sub>2</sub>, parte de la muestra de polvo depositada en la cápsula de alumina, sufrió una descomposición térmica siendo transportada por el N<sub>2</sub>, quedando una parte depositada en las paredes del tubo de cuarzo y la otra parte de la muestra permaneció en la cápsula de alumina. Por lo tanto, se consideraron dos muestras después del proceso de calentamiento, la muestra adherida al tubo y la proveniente de la cápsula.

Las muestras se caracterizaron por Difracción de Rayos X (XRD), con un Rigaku modelo Dmax 1200, equipada con una fuente de radiación de Cu-K $\alpha$  de 30 kV. y 16 mA con una longitud de onda de  $\lambda = 1,504\text{\AA}$ . Para observar la morfología de estas muestras se usó un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Philips modelo XL30SEM operando a 15-20kV.

## **B.3. Resultados**

### **B.3.1. Difracción de Rayos X**

La muestra obtenida por el proceso de aleado mecánico fue caracterizada por difracción de rayos X, en la figura B.1 se observa el patrón de difracción de rayos X de la mezcla inicial de BNC-Fe, después de 61 horas de aleado mecánico se observa el ensanchamiento asimétrico de los picos cristalinos de C, BN y Fe, los cuales fueron transformados en fases amorfas, lo que implica que se obtuvo una reducción en el tamaño de la partícula.

Después del calentamiento de los polvos a 1100°C, parte de la muestra sufrió una descomposición térmica y fue transportada por el N<sub>2</sub>, quedando adherida a la super-

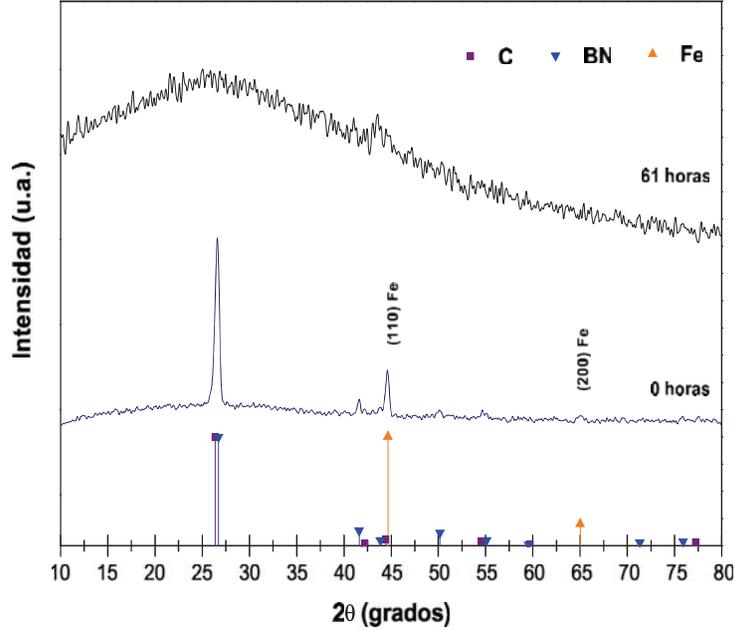


Figura B.1: Patrón de difracción de rayos X de mezcla BNC-Fe, donde observa la fase amorfa del material, después del aleado mecánico.

ficie interna del tubo de cuarzo, (sección B. ver figura B.2). El resto de la muestra permaneció en la cápsula de alúmina (denotada por A). La temperatura que se aplica a la muestra esta por debajo de los puntos de fusión de los elementos, sabemos que el boro tiene su punto de fusión a 2030°C, para el C es de 3727°C y para el Fe es de 1538°C. Es posible que el agente de control que se usó para mantener el equilibrio de fractura y soldadura, durante el calentamiento reacciona produciendo una transición de fase.

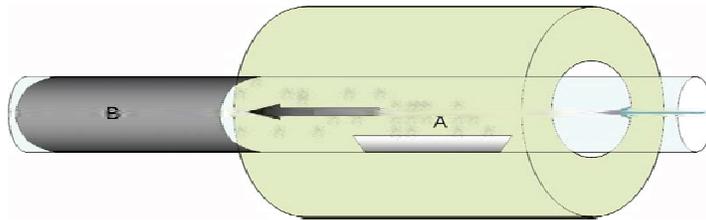


Figura B.2: Representación esquemática de los dos tipos de depósito de material. En la región B se depositó la muestra de BNCFe al ser transportada por el flujo de N<sub>2</sub> durante el calentamiento, y la muestra restante permaneció en la cápsula de alumina.

En la figura B.3 se muestra el patrón XRD, donde se observa picos asimétricos de grafito producidos, los cuales se formaron durante la cristalización de los polvos. El patrón de difracción de rayos X que se observa corresponde a la muestra sublimada, que se depositó en la región B, (figura B.2).

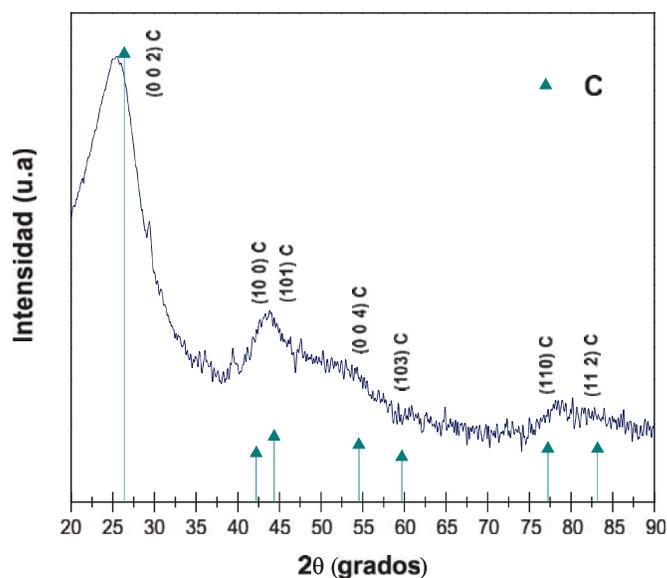


Figura B.3: Patrón de difracción de rayos X de la mezcla BNC-Fe después de un tratamiento térmico a  $1100^{\circ}\text{C}$  en  $\text{N}_2$  por 4 horas. Esta muestra corresponde a la sublimada que se depositó en el tubo de cuarzo (Región B).

En la figura B.4 se muestra el patrón de difracción de rayos X, que corresponde a la muestra contenido en la cápsula de alumina. El resultado muestra picos de reflexión de Bragg, de dos fases cristalinas superpuestas, la fase de grafito con el plano basal (002) y la fase del  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

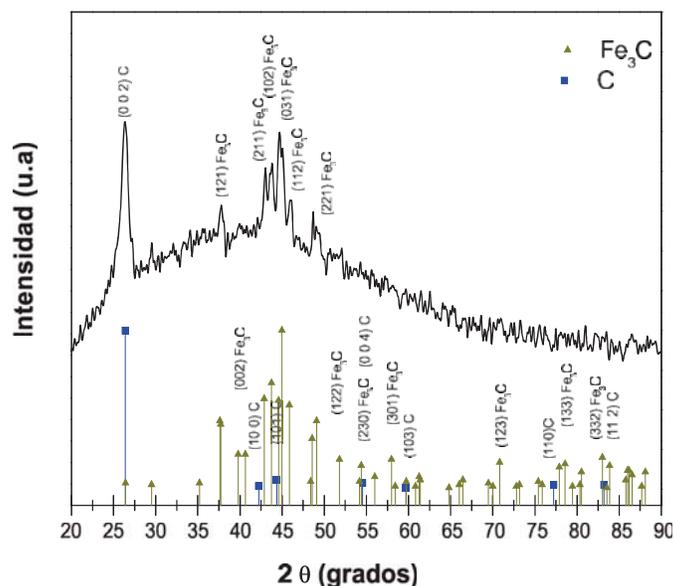


Figura B.4: Patrón de difracción de rayos X de la fase de C y  $\text{Fe}_3\text{C}$ , de la muestra de BNC-Fe obtenida de la cápsula de alumina (Región A) después de un tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$  por 4 horas.

### B.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La figura B.5, muestran la morfología de la mezcla de polvos de BNC-Fe después de 61 horas de AM y un tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$ . Esta morfología corresponde a la muestra sublimada (Región B), en la que se observan estructuras esféricas posiblemente del tipo cebolla, con diámetros alrededor de 500 nm formando collares. Estas esferas muestran una composición química de carbono por el análisis de EDS; el porcentaje en peso del carbono es de 91.75% (un porcentaje atómico de 93.67% de carbono). En la figura B.5(c), se puede observar una fibra que se encuentra rodeada de esferas, indicado por la flecha. En las imágenes B.5 (a-d), se observan fibras con diferentes longitudes y con diámetros variables, mostrando además que los extremos de la fibra son cerrados, teniendo una morfología corrugada. Es probable que este tipo de fibras sean de carbono

Se analizó también la muestra contenida en la cápsula (Región A). En la figura B.6(a) se observan aglomerados de partículas de Fe en forma de semiesferas, el aglomerado Fe es rodeado por un conjunto de esferas de carbono, formando cadenas.

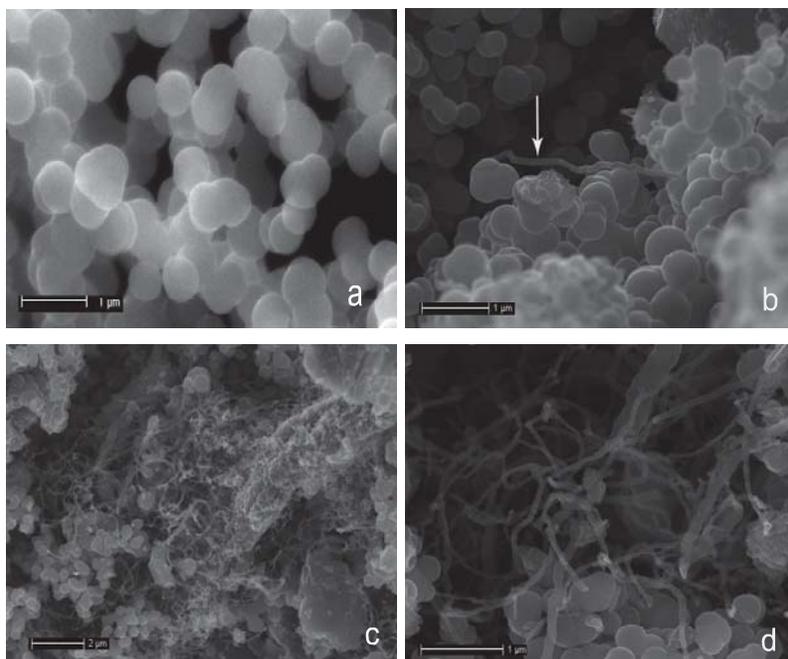


Figura B.5: Imágenes de SEM de la muestra que se depósito en el tubo de cuarzo (Región B), durante el calentamiento a  $110^{\circ}\text{C}$  en  $\text{N}_2$ . En la figura (a-b) se observan esferas formando collares con diámetros similares y en la imagen (b) se observa una fibra señalada por la flecha blanca, en las imágenes de (c-d), se observan fibras y esferas, sin ninguna dirección preferencial.

También se pueden observar algunos filamentos y aglomerados posiblemente de carbono sobre la superficie de la muestra, con tamaños de  $\mu\text{m}$ . Se profundizó un poco más en el análisis de la morfología de la muestra. En la figura B.6(c-f) se observan tubos o fibras huecos, que crecieron en distintas direcciones y con diferentes longitudes. En algunos tubos se puede observar los extremos libres, pero además se tienen diferentes aberturas en el extremo libre del tubo, pero la mayoría de los tubos se encuentran totalmente abiertos.

Fue posible encontrar dos tubos huecos ( figura B.7 (a)). La fase inicial de la abertura está indicada por un círculo, en ella se muestra la pequeña abertura, y además se observa una abertura casi completa, de donde se puede ver que efectivamente son tubos huecos. Otro detalle interesante de estos tubos huecos es que son muy delgados. En la imagen B.7 (b), se observa un tubo hueco, donde se muestra la forma circular más homogénea ( menor a  $100\text{ nm}$  ).

Fue posible tomar imágenes en las cuales se muestra nanotubos huecos, que están fijos a la muestra como se muestran en la figura B.8. En la figura B.8(a), se observa

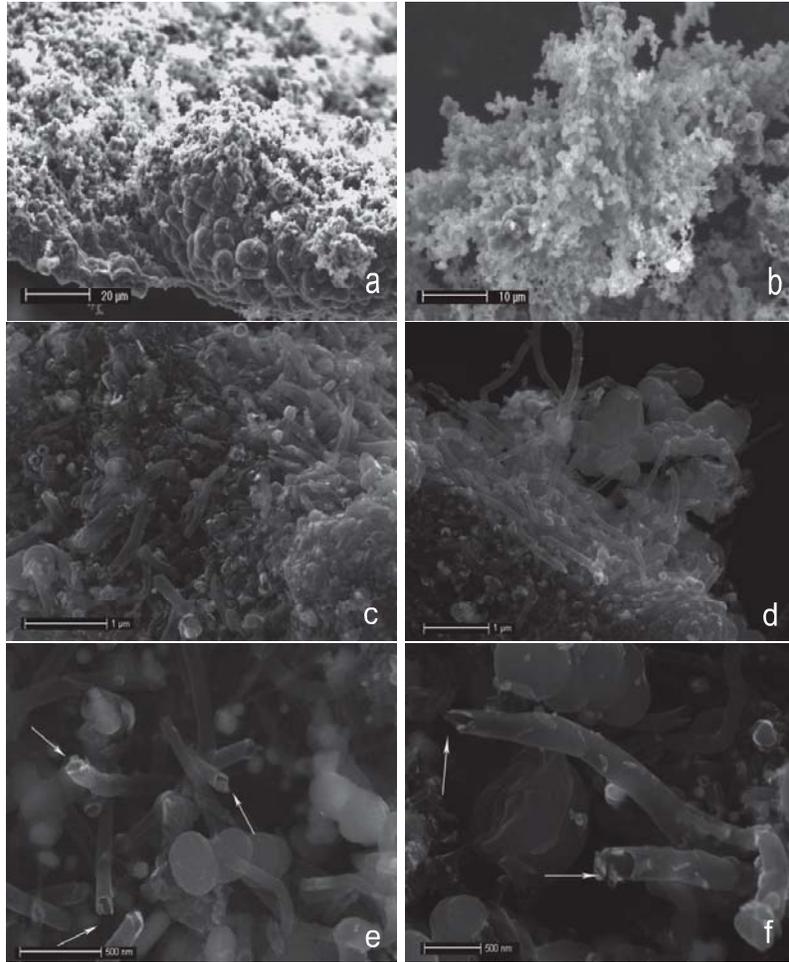


Figura B.6: Micrografías de SEM de la muestra de la cápsula de alumina (Región A), después del tratamiento térmico a  $1100^{\circ}\text{C}$  en  $\text{N}_2$ , (a), su morfología corresponde a una estructura sólida formada por esferas compactas formando un aglomerado, es posible que sean de hierro. En la micrografía (b) se muestran las partículas esféricas formando collares, cubriendo las posibles partículas aglomeradas de hierro. En las imágenes (e-f), se observan tubos huecos con diferentes aberturas en los extremos, el diámetro de los tubos es de 200-250 nm.

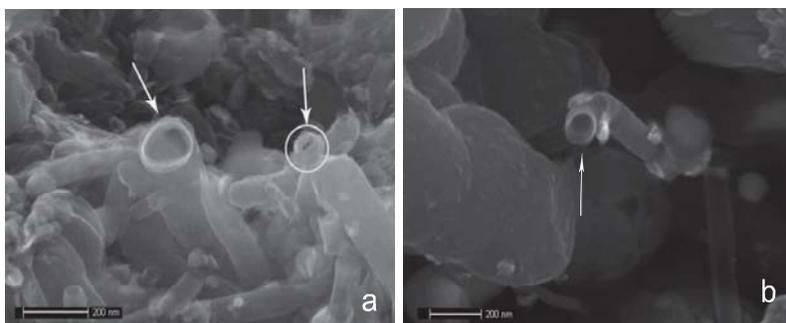


Figura B.7: En la imagen de SEM (a), se observan dos etapas de crecimiento del nanotubo hueco, en ella se aprecia la fase inicial de la abertura, así como la fase en su etapa final, por otro lado en la figura (b), se observa el tubo completamente abierto

un nanotubo hueco que está fijo a un bulbo, lo que hace suponer que a partir del bulbo, indicado por el círculo, inicia su crecimiento por un proceso de precipitación de un sólido. Se puede ver además que el extremo libre de nanotubo, por la diferencia de contraste se puede confirmar que efectivamente están huecos y tiene una longitud de 200 nm aproximadamente con un diámetro menor a 100 nm. Una imagen similar se muestra en la figura B.8(b), donde se puede ver que el nanotubo hueco esta fijo en uno de sus extremos, mientras que en el otro extremo se encuentra abierto. En las figuras B.8 (c-d), se puede observar un nanotubo completamente abierto y está sujeto a una partícula, que le sirve como catalizador durante su crecimiento (indicado por la flecha negra).

La composición química de la muestra tiene un porcentaje en peso de 15.05 % de C, 74.43 % de O y un 8.09 de Fe, de acuerdo con la composición inicial debería existir algún porcentaje en peso de boro que se pudiera registra, pero no se encontró rastro de boro, por lo que se debe hacer otro tipo de caracterización en estas morfologías tubulares.

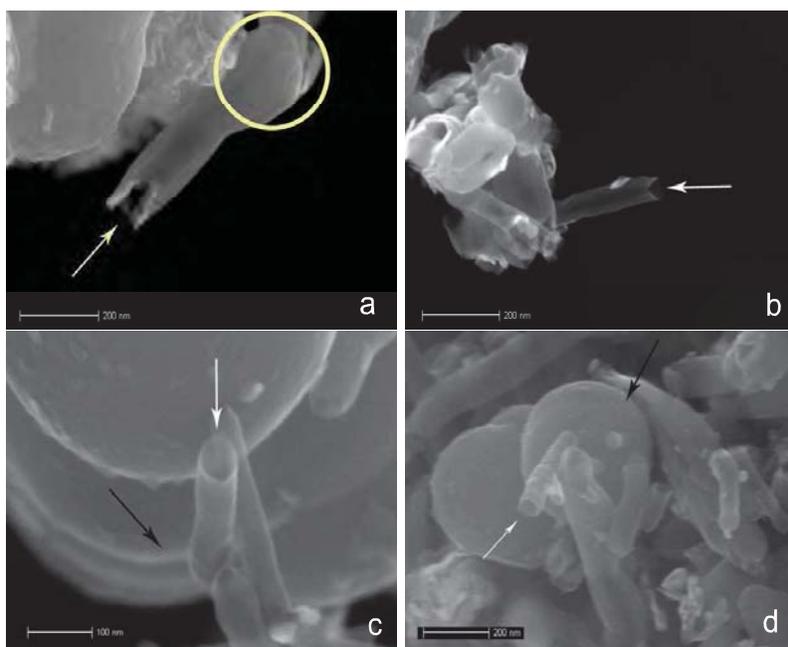


Figura B.8: Imágenes de SEM de las distintas etapas de crecimiento del tubo hueco, en la imagen (a) se muestra un tubo en su etapa de crecimiento que inicia a partir de un bulbo que esta adherido a un aglomerado de  $\text{FeO}_x$ , denotado por el círculo. La flecha indica la abertura del tubo hueco, que no está completamente abierto. En la imagen (b) se observa otro tubo hueco, que esta adherido a la base del aglomerado metálico, y un extremo libre del tubo es hueco, indicado por la flecha. También se observa otro tubo hueco, con un bulbo y el tubo crece por precipitación del carbono. Lo interesante de este tubo hueco es que en su interior se pueden observar dos esferas. En las imágenes (c-d) se muestran dos tubos huecos adheridos al aglomerado, indicado por la flecha negra. Cabe señalar que el diámetro exterior del tubo no es mayor a 100 nm, aún que la longitud del tubo varía de acuerdo a la cantidad del material de carbono se puede precipitar del bulbo o aglomerado.

## B.4. Mecanismos de Crecimiento de Tubos Huecos

De acuerdo con todas las observaciones vistas con anterioridad, se propone un mecanismo posible de crecimiento. Después de moler una la mezcla de BNC-Fe por 61 horas continuas, se produce una fase amorfa de los compuestos. Durante el calentamiento se forman estructuras esféricas de  $\text{Fe-O}_x$ . En la figura B.9 (a) se observa el mecanismo inicial para formar el tubo hueco, a partir de un bulbo de  $\text{Fe-O}_x$ . El tubo parece crecer a partir de una fisura del material de  $\text{FeO}_x$ , donde se precipita el carbono.

En la figura B.9 (c-d), se muestra que durante el crecimiento del tubo, la fisura en el extremo aumenta, y define el diámetro del tubo, mientras que el bulbo disminuye en su diámetro debido a la difusión del material. En el extremo libre del tubo se tiene una forma irregular, que se volverá homogénea durante la precipitación del carbono. Se observa en la figura B.9 (e-f) que el bulbo ha disminuido, deteniendo el crecimiento del tubo hueco, y al mismo tiempo la estructura del tubo es de forma cilíndrica, pero en el extremo libre del tubo sigue teniendo una forma irregular. Cuando material del bulbo se ha difundido, el extremo libre continua reordenandose hasta obtener un tubo hueco cilíndrico (mínima energía). La longitud del tubo es directamente proporcional a la cantidad de material de carbono que existe en el bulbo y que puede precipitarse.

## B.5. Discusión

El análisis del patrón de difracción de rayos X, no puede ser concluyente para afirmar que el elemento que forma las esferas sea solamente carbono, aunque el análisis de EDS, muestra que es carbono. Sabemos que el punto de ebullición del grafito es de  $4782^\circ\text{C}$  ( para el BN  $3000^\circ\text{C}$ ). La temperatura de calentamiento de la muestra fue de  $1100^\circ\text{C}$ , lo que indica que estamos por debajo del punto de ebullición en ambos casos. Es posible que debido a la alta densidad de los defectos producidos en la estructura, la microtensión generada durante la aleación mecánica y el uso de

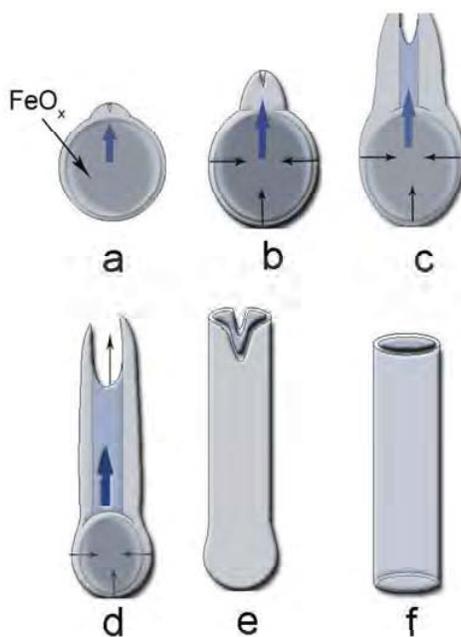


Figura B.9: Estas imágenes representan el mecanismo propuesto para las diferentes etapas de crecimiento de un tubo hueco. En la imagen (a), se muestra un bulbo de  $\text{FeO}_x$  con una protuberancia, donde se tiene una fisura en la parte superior, esta fisura sirve como núcleo para comenzar la precipitación del carbono. En la figura (b) se muestra el bulbo deformado debido a la precipitación del carbono formando las paredes del tubo, en la punta libre del tubo el rompimiento de los enlaces de los átomos es mayor. En las figuras (c-d) continúa el crecimiento del tubo mediante la precipitación del carbono, el diámetro del bulbo deformado disminuye conforme crece el tubo, tiende a reordenarse con el fin de minimizar la energía. Como se observa en la figura (e), la abertura producida por el rompimiento de los enlaces de los átomos tiende a disminuir debido al ordenamiento de los átomos. La etapa final del tubo se observa en la imagen de la figura (f), en ella se puede ver que en la base del tubo ya no existe el bulbo y en el extremo libre del tubo hueco termina en circunferencia.

un agente de control, permita al grafito, formar esas nanoestructuras esféricas. La morfología que se observa en algunas estructuras esféricas es casi perfecta y también están presentes estructuras con diferentes formas poliédrales. Es posible observar nanofibras y nanotubos que se formaron durante la recristalización de la fase amorfa de la muestra sublimada que fue depositada en el tubo de cuarzo (Región B). Esta misma morfología fue también observada en la muestra de la cápsula de alumina (Región A), pero donde además de presentar estructuras esféricas conglomeradas, existen nanotubos huecos. El posible mecanismo de crecimiento de este tipo de nanotubos, es por medio de precipitación del carbono, donde la partícula metálica o cerámica está sujeta que le sirven como templete. Al iniciar la precipitación de carbono la fibra comienza a crecer de manera perpendicular al templete, mientras que el material amorfo se difunde y cristaliza a través de ella.

Es posible proponer un método de crecimiento de estos nanotubos huecos, pero es necesario realizar otro tipo de análisis como microscopía de transmisión, para entender la naturaleza de las partículas formadas.

## **B.6. Conclusiones**

La alta densidad de defectos introducidos en la muestra de BNC-Fe durante el proceso de aleación mecánica, permite formación de la fase amorfa y nanocrystalina. El calentamiento del material obtenido genera nanoestructuras casi esféricas, que se pueden presentar en forma de collares, siendo posible además la síntesis de nanotubos huecos, con diferentes longitudes y con diámetros menores a 200 nm. Es posible proponer un mecanismo que describa el crecimiento de los nanotubos huecos, a partir de la partícula inmersa en el material amorfo. Lo que no puede concluirse aún es la composición de BN, ya que no fue detectado en las diferentes caracterizaciones que se realizaron por microscopía de barrido y EDS, pero cabe la posibilidad de que BN este presente en los arreglos estructurales del carbono durante la formación de esferas y nanotubos huecos. Por ello es necesario caracterizar estas muestras con HRTEM, EELS y EDX con el fin de establecer la composición de B, C, N y Fe y elucidar el mecanismo de crecimiento de estas nuevas estructuras.

# Bibliografía

- [1] Z. Weng-Sieh. Synthesis of  $B_xC_yN_z$  nanotubules. *Physical Review B*, 51:11229–11232, 1995.
- [2] W. Q. Han, J. Cumings, X. Huang, K. Bradley, y A. Zettl. Synthesis of aligned  $B_xC_yN_z$  nanotubes by a substitution reaction route. *Chemical Physics Letter*, 346:368–372, 2001.
- [3] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K Kurashima, y H. Yusa. Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure. *Appl. Phys. Lett*, 69:2045–2047, 1996.
- [4] J.S. Williams Y. Chen, L.T. Chadderton y J. Fitz Gerald. Solid-state formation of carbon and boron nitride nanotubes. *Journal of Metastable and Nanocrystalline*, 8:63–67, 1999.
- [5] Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams y P. Willis. Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes. *Materials Science Forum*, 312-314:173–178, 1999.
- [6] Y. Chen, L.T. Chadderton, J. F. Gerald y J. S. Williams. A solid state process for formation of boron nitride nanotubes. *Applied Physics Letters*, 74:2960–2962, 1999.
- [7] J. D. F. Gerald, Y. Chen, y M. J. Conway. Nanotube growth during annealing of mechanically milled boron. *Appl. Phys. A*, 76:107–110, 2003.
- [8] J. D. F.Gerald, Y. Chen y M.J. Conway. Nanotube growth during annealing of mechanically milled boron. *Applied Physics A , Materials Science and Processing*, 76:107–110, 2003.

- [9] Y. Che, J. F. Gerald, J.S. Williams, y S. Bulcock. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling. *Chemical Physics Letters*, 299:260–264, 1999.
- [10] J.S. Williams Y. Chen, J. Fitz Gerald y P. Willis. Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes. *J. Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2-6:173–178, 1999.

# Apéndice C

## Síntesis de Nanoestructuras de *BN-Fe*

### C.1. Nanoestructuras de BN-Fe

La segunda ruta de síntesis fue a partir de polvos de BN y Fe, para formar un compuesto de BNFe. Chen y colaboradores [1, 2, 3, 4, 5, 6], sugieren que el hierro es fundamental en la formación de nanotubos, debido a que tiene la función de ser un precursor de crecimiento, pero aparentemente obtuvieron nanotubos sin partículas de Fe. En base a que diversos artículos mencionan a las partículas de Fe como catalizadores, se tomó esta ruta debido a que ha sido posible obtener nanoestructuras de BN. La composición que se utilizó en estos experimentos consiste de BN/Fe 4:1, se usaron 2 gramos de polvo de nitruro de boro (BN) y 0.5 gramos de polvo de Fe con un grado de pureza mayor al 99%, usando una razón de bolas polvo de 20 : 1, un agente de control (etanol), el peso total del polvo fue de 2.5 gramos, los polvos al igual que el medio de molienda fueron introducidos en un vial de acero inoxidable y cerrados en una caja de guantes con una atmósfera de argón.

## C.2. Resultados

### C.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de la muestra molida fue obtenida por SEM, antes de tratamiento térmico y después que se aplicó con un tratamiento térmico, a  $1000^{\circ}\text{C}$  por 4 horas en un flujo de  $\text{N}_2$ . Las micrografías de la composición de BN/Fe 4:1 después de 48 horas de molienda se pueden observar en las figura C.1. Aquí se muestra una morfología de aglomerados de partículas con diferentes diámetros obtenidos durante el aleado mecánico.

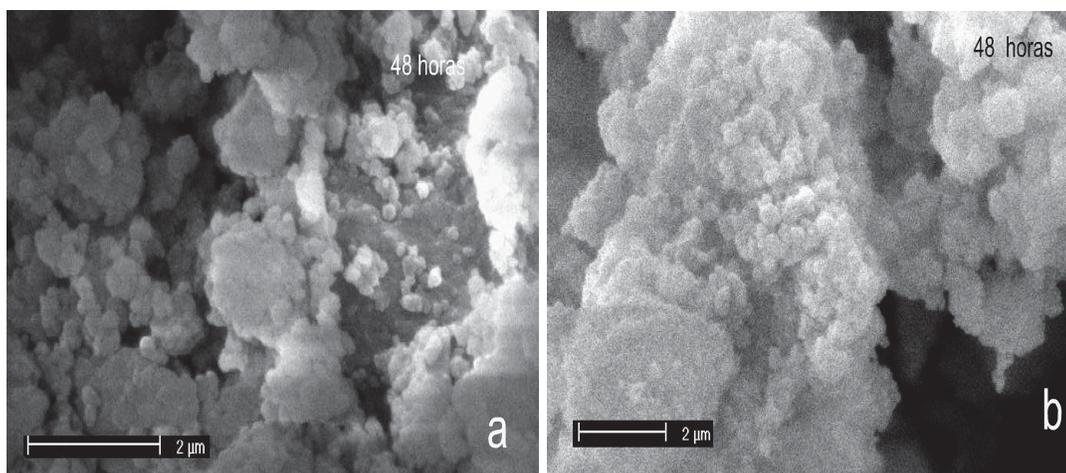


Figura C.1: Micrografías de SEM de la composición de BN/Fe 4:1 después del aleado mecánico. Se presenta una morfología de partículas aglomeradas en los polvos.

También se obtuvieron micrografías de las muestras que se trataron térmicamente. En la figura C.2 (a), se observa un aglomerado con partículas en forma de láminas soldadas entre si. En la figura C.2 (b), se muestran aglomerados formados con partículas de diferentes diámetros.

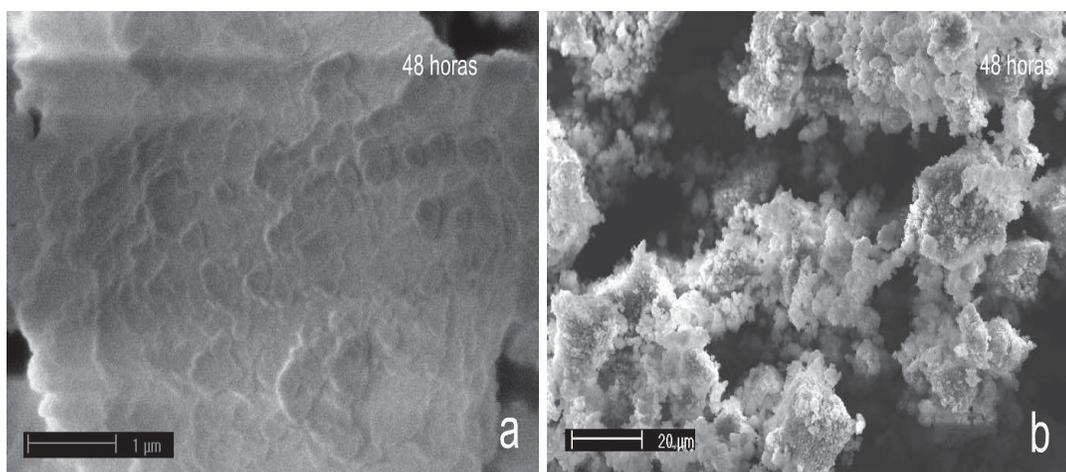


Figura C.2: Micrografías de microscopía de barrido de la composición de BN/Fe 4:1 con un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}\text{C}$  por 4 horas en un flujo de  $\text{N}_2$ . Su morfología presenta partículas soldadas formando capas, y aglomerados de distintos diámetros.

### C.3. Discusión

La morfología que se presenta después de la molienda, es de partículas formando un aglomerado con distintos diámetros. La morfología de las muestras después del tratamiento térmico (figura C.2), muestra partículas fusionadas formando láminas y aglomerados. Los patrones de difracción de rayos X, después del tratamiento térmico, mostrarían las nuevas fases que se formaron. Se puede considerar que si fue posible obtener nuevas nanoestructura. Sin embargo esta muestra necesita de una caracterización detallada por TEM y XRD.

### C.4. Conclusión

La alta densidad de defectos introducidos a los polvos generaron una muestra amorfa y metaestable, debido a la alta densidad de energía mecánica en cada colisión que es transferida a los polvos. Durante el tratamiento térmico aplicado a los polvos con AM, se espera una difusión de los materiales y un reordenamiento de los átomos para favorecer la formación de una nueva fase de mínima energía. Por el momento no podemos asegurar que tipo de fase se obtuvo. Es necesario realizar DRX de esa nueva nanoestructura, formada a partir de la composición BN/Fe 4:1. Las micrografías obtenidas muestran aglomerados compactos, con partículas soldadas. El crecimiento

de filamentos no fue posible observarlo.

# Bibliografía

- [1] Y. Chen, L.T. Chadderton, J.S. Williams y J. Fitz Gerald. Solid-state formation of carbon and boron nitride nanotubes. *Journal of Metastable and Nanocrystalline*, 8:63–67, 1999.
- [2] Y. Chen, J. Fitz Gerald, J. S. Williams y P. Willis. Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes. *Materials Science Forum*, 312-314:173–178, 1999.
- [3] Y. Chen, L.T. Chadderton, J. Fitz Gerald y J.S. Williams. A solid state process for formation of boron nitride nanotubes. *Applied Physics Letters*, 74:2960–2962, 1999.
- [4] J. D. Fitz Gerald, Y. Chen y M. J. Conway. Nanotube growth during annealing of mechanically milled boron. *Appl. Phys. A*, 76:107–110, 2003.
- [5] Y. Che, J. Fitz Gerald , J.S. Williams y S. Bulcock. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling. *Chemical Physics Letters*, 299:260–264, 1999.
- [6] Y. Chen, J. Fitz Gerald, J.S. Williams y P. Willis. Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes. *J. Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2-6:173–178, 1999.

# Apéndice D

## Variante en la Síntesis de Nanoestructuras de $MoS_2$

### D.1. Composición de Mo-67 %at S

La síntesis de nanoestructuras de  $MoS_2$  se realizó a partir de la composición de 33 % at. de Mo y 67 % at. de S, tomada del diagrama de fase binario de Mo y S, en el cual se buscaba tener una relación de dos átomos de azufre por uno de molibdeno. El desarrollo experimental se realizó utilizando un vial de acero inoxidable colocado en un molino Spex 8000. Se usaron polvos de molibdeno y azufre con una pureza mayor al 99 %, y como agente de control se usó metanol. El vial fue cargado con 0.7074 gramos de molibdeno y 0.4716 gramos de azufre, y bolas de acero inoxidable. Se manejó una razón de peso bolas/polvo de 37:1, (un peso total de polvo de 1.1749 gramos y el peso de las bolas de acero es de 43.71 gramos). El vial fue cerrado en una caja de guantes con una atmósfera de argón. Los polvos fueron aleados mecánicamente por distintos tiempos y cada muestra obtenida recibió un tratamiento térmico. Ambas muestras se caracterizaron por dos técnicas, difracción de rayos X, el cual nos permite ver la evolución del compuesto en función del tiempo de molienda, y microscopía electrónica de barrido para poder observar la morfología de los polvos después del tratamiento térmico.

## D.2. Resultados

### D.2.1. Difracción de Rayos X

La figura D.1 muestra el patrón de difracción de rayos X de la composición Mo-67 %at S, después de 51 horas de molienda mecánica. Aquí se observa que los picos que corresponden a la fase de azufre (S) han desaparecido, lo que indica que estas partículas de polvos se han difundido en el material formando un compuesto, mientras los picos que corresponden al molibdeno siguen siendo cristalinos. Esto nos indica que posiblemente no se ha logrado producir defectos considerables en la estructura del Mo. Al terminar la molienda mecánica, se tomó una pequeña cantidad de muestra, y se le dió un tratamiento térmico a una temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$  por 4 horas en  $\text{N}_2$ . En la figura D.1 se muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra calentada, observando que hubo un cambio de fase significativos durante el calentamiento; la nueva fase que se formó corresponde a la fase de  $\text{MoS}_2$ .

Los impactos continuos durante el proceso de la molienda producen una fase amorfa, la obtención de está fase favorece el reordenamiento estructural durante el tratamiento térmico de la muestra. Este ordenamiento estructural permite la formación de nuevas fases que durante el tratamiento forman la composición de  $\text{MoS}_2$ .

Posteriormente la muestra calentada fue nuevamente molida, con una cantidad de Fe (0.03 gramos). Como sabemos el molibdeno tiene una estructura laminar, y aquellos materiales que poseen características de este tipo pueden formar estructuras tubulares. En diversos artículos se ha mencionado que el hierro actúa como catalizador del crecimiento de estructuras tubulares [1, 2, 3, 4, 5, 3, 6], por ello se pensó en favorecer el crecimiento adicionado partículas de hierro. La muestra producida es una fase de  $\text{MoS}_2+\text{Fe}$ , se aleó mecánicamente por 35 horas. Después de ese tiempo se obtuvo el patrón de difracción de rayos X, que se muestra en la figura D.2. Aquí observan se observan las fases de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ .

Los polvos obtenidos son muy reactivos, y al entrar en contacto con la atmósfera se inflaman, por ello la muestra se oxidó, dando como resultado una fase más estable.

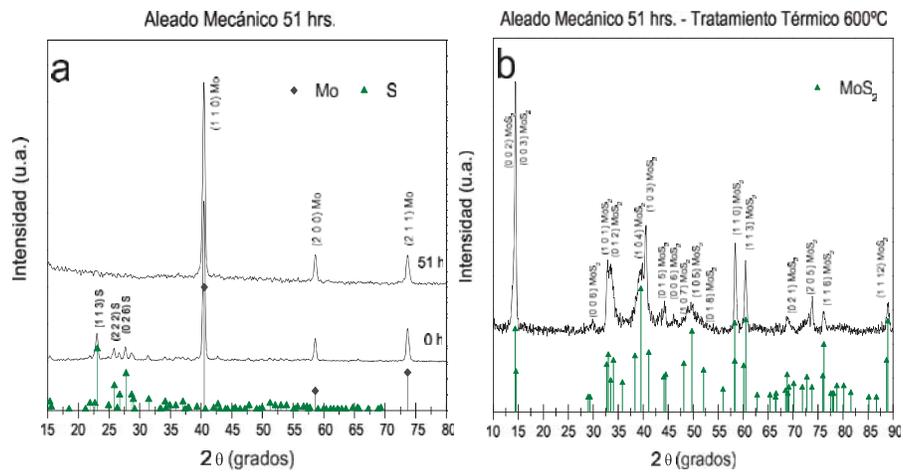


Figura D.1: Patrón de XRD de la composición de Mo-67 %at S después de un aleado mecánico de 51 horas. En la figura D.1 (b) se observa el patrón de XRD después de un tratamiento térmico a 600°C por 4 horas en un flujo de N<sub>2</sub>, durante el proceso de calentamiento se formó la fase la fase de MoS<sub>2</sub>.

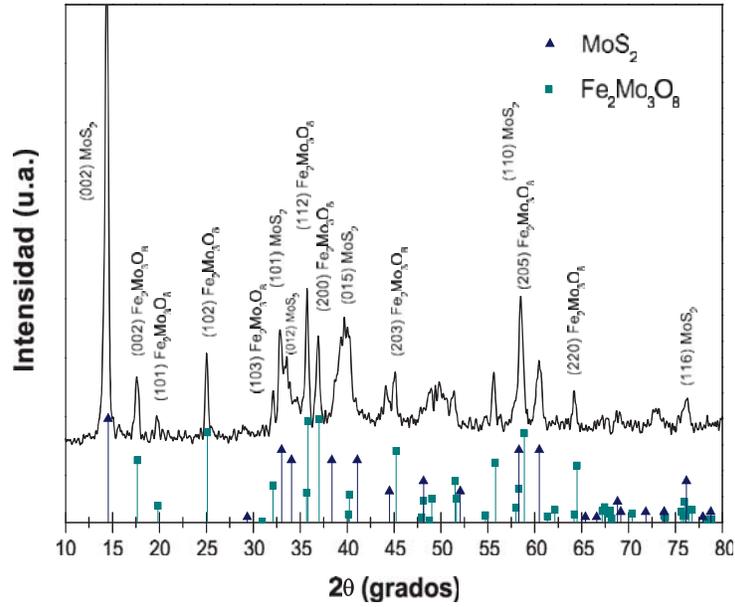


Figura D.2: Patrón de difracción de rayos X de la composición de Mo-67 %at S+Fe después de un tratamiento térmico a  $600^{\circ}\text{C}$  por 4 horas en  $\text{N}_2$  con 35 horas de aleación mecánica. Durante el tratamiento térmico se formaron nuevas fases de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ .

### D.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La figura D.3 (a), muestra las micrografías de los polvos de la composición Mo-67 %at S+Fe con 35 horas de aleado mecánico. En ambas micrografías, se puede observar que las partículas de los polvos están formando aglomerados compactos.

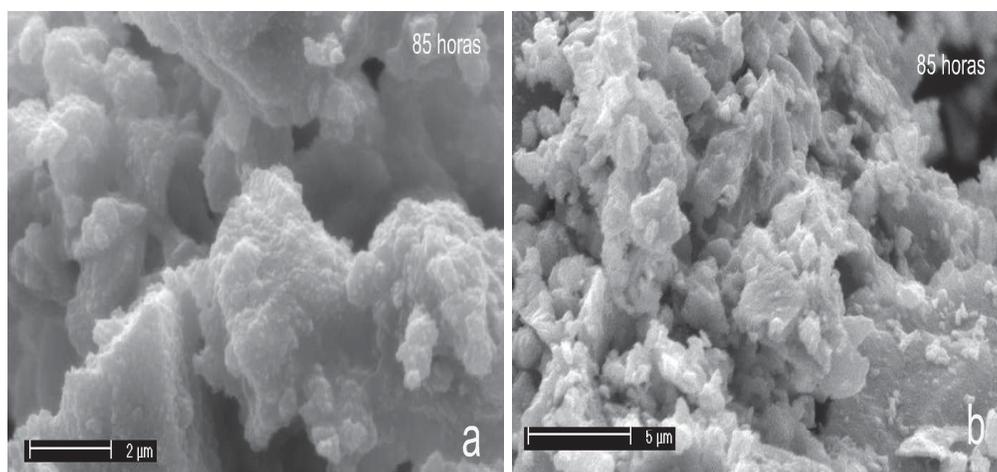


Figura D.3: En la imagen de la figura (a), se muestran los polvos después de 35 horas de aleación mecánica, en ellas se observan estructuras compactas formando aglomerados muy grandes. La micrografía de la figura (b), corresponde a los polvos después de un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}\text{C}$  en  $\text{N}_2$  por 4 horas, ambas imágenes muestran morfologías compactas.

### D.3. Discusión

Encontramos que es posible producir polvos de Mo-S, durante el proceso de aleación mecánica, los polvos que presentan una estructura dúctil para el molibdeno y azufre. Es probable que el azufre se haya distribuido en las capas laminares del molibdeno uniformemente, después del tratamiento térmico, siendo comprobado por los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Por otro lado, las reflexiones producidas por el molibdeno son intensas, lo que no indica que no se ha producido una gran cantidad de defectos en su estructura cristalina. Los polvos obtenidos después del proceso de molienda son amorfos, y al darles un tratamiento térmico ocurre una cristalización y la transición de fase. Esta nueva fase que se forma es debido a los cambios en la estructura del material, dando como resultado la fase de  $\text{MoS}_2$ , fase que se deseaba obtener. Los resultados obtenidos después de la molienda y el calentamiento de la muestra, dan como resultado la formación de otro compuesto, el patrón de difracción de rayos X, presenta dos señales superpuestas que corresponde al  $\text{MoS}_2$ , y al  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . El óxido encontrado en esta muestra, es debido a la interacción de los polvos con el medio ambiente. Es posible que se formaran barras de este material, por ello se requiere continuar con la caracterización de estas muestras.

## D.4. Conclusiones

Es posible fabricar nuevas nanoestructuras con la técnica de aleado mecánico, partiendo de polvos elementales, como es el caso Mo y S, con el fin de obtener la fase de MoS<sub>2</sub> después de un tratamiento térmico. La continua transferencia de energía mecánica permitió provocar microtensiones y defectos en la estructura del polvo, así como la dispersión del azufre en las capas del molibdeno, favoreciendo la transformación de la nueva fase después del calentamiento.

## D.5. Composición de Mo-67 %at S. (2)

Se consideró repetir la síntesis para obtener disulfuro de molibdeno, a partir de la composición de Mo-67 %at S, con una diferencia en el calentamiento de la muestra ya que usamos una mezcla de gas. El desarrollo experimental se realizó utilizando, polvos de Mo y S con una pureza mayor al 99 %, se usó como agente de control al etanol. El vial fue cargado con 0.76 gramos de molibdeno y 0.4508 gramos de azufre, la razón de bolas polvo es de 37:1, con un peso total de las bolas de 41.71 gramos, el vial fue cerrando en una caja de guantes con una atmósfera inerte de argón. La molienda se realizó en un molino spex 8000.

Las muestras de polvo obtenidas fueron tratadas térmicamente a  $999^{\circ}\text{C}$  por 4 horas usando una mezcla de  $\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2}$  ( $\text{H}_2 = 10\%$  y  $\text{N}_2 = 90\%$ ). La caracterización de las muestras se realizó por las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

## D.6. Resultados

### D.6.1. Difracción de Rayos X

En la figura D.4 (a), se muestra el patrón de difracción de rayos X de la composición Mo-67 %at S con 65 horas de aleación mecánica. Es posible observar los picos característicos de la fase de Mo y la fase de Fe. Pero además se tiene otro pico adicional muy cercano al (110) del Fe, este pico no fue posible clasificarlo, al igual que los otros pequeños hombros presentes en el patrón de XRD.

A la muestra obtenida del proceso de molienda mecánica se le dió un tratamiento térmico. En la figura D.4 (b), se muestra el patrón de difracción de rayos X de la composición Mo-67 %at S, con un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}\text{C}$  con una mezcla de gas de  $\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2}$  ( $\text{H}_2 = 10\%$  y  $\text{N}_2 = 90\%$ ), en el cual se observan las reflexiones características de la fase sólida de  $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_3\text{S}_4$ , incluyendo además, las reflexiones adicionales de la fase sólida de Fe. Las fases sólidas formadas son el producto del reordenamiento cristalino durante la fase de transición. Comparando los patrones de difracción de rayos X de la composición de Mo-67 %at S con y sin tratamiento

térmico ( figura D.4), se muestran las fases características de Mo como son las reflexiones (110), (200) y (211), las cuales son cristalinas después de un AM de 65 horas. Las reflexiones de los polvos de azufre no son detectadas. El patrón de difracción de la muestra con un tratamiento térmico a  $999^{\circ}C$  por 4 horas usando una mezcla de  $H_2-N_2$  ( $H_2 = 10\%$  y  $N_2 = 90\%$ , se puede observar que las posiciones de los picos de Mo han desaparecido y su reordenamiento corresponde a una nueva fase de  $Fe_{0,66}Mo_3S_4$ , también se tienen reflexiones de la fase de hierro en la posición del pico a 45 grados.

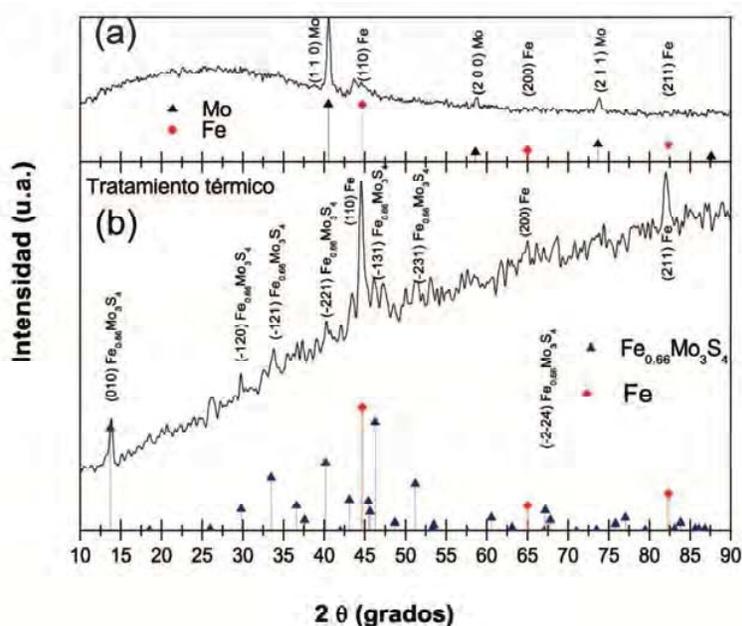


Figura D.4: Patrones de difracción de rayos X de la mezcla de Mo-67 %at S, (a) después de 65 horas de aleado mecánico, (b) seguido de un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}C$  por un período de 4 horas usando una mezcla de gas de  $H_2-N_2$  ( $H_2 = 10\%$  y  $N_2 = 90\%$ ), donde se muestra el reordenamiento cristalino que corresponde a la nueva fase de  $Fe_{0,66}Mo_3S_4$ , se observa además la fase de hierro

En la figura D.5 se muestran los patrones de RXD de la composición Mo-67 %at S de los polvos aleados mecánicamente por 95 horas, y seguido de un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}C$  por 4 horas usando una mezcla de gas de  $H_2-N_2$  ( $H_2 = 10\%$  y  $N_2 = 90\%$ ).

En la figura ?? (a) se observan los picos característicos de la fase de Mo (110),

(200) y (211), pero además se tiene la fase de Fe y se observa además otro pico adicional muy cercano al (110) del Fe, este pico no fue posible clasificarlo, al igual que los otros pequeños hombros presentes en el patrón de XRD.

En la figura ?? (b), se muestra el patrón de difracción de rayos X de la composición de Mo-67 %at S, con un tratamiento térmico, con un tiempo de molienda de 95 horas. El patrón de difracción de rayos X que se muestra corresponde a la transición de la fase de  $\text{FeMo}_3\text{S}_4$  la cual fue producida durante el tratamiento térmico.

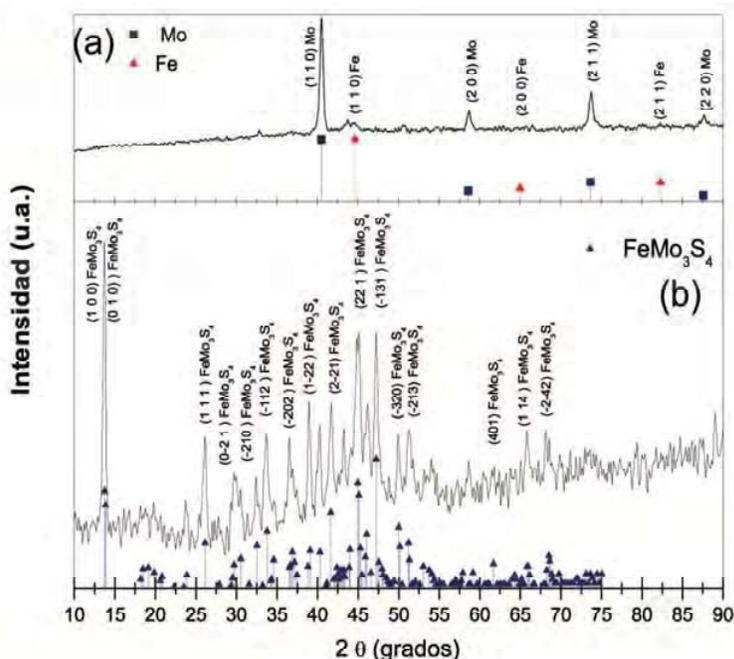


Figura D.5: (a) muestra el patrón de RXD de la composición de Mo-67 %at S con 95 horas de aleado mecánico, en el se observan las fases de Mo y Fe. En (b) se muestra el patrón de RXD con tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  por 4 horas usando una mezcla de gas de  $\text{H}_2\text{-N}_2$  ( $\text{H}_2 = 10\%$  y  $\text{N}_2 = 90\%$ ), durante este proceso se formó la fase de  $\text{FeMo}_3\text{S}_4$ . con un tiempo de AM de 95 horas.

## D.6.2. Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura D.6 (a) se muestran las imágenes de la composición de Mo-67 %at S. Aquí se puede observar la morfología del polvo después de 65 horas de aleado mecánico, en ellas se muestra un aglomerado formado con partículas de tamaño nanométrico, la formación de una fase amorfa no se pudo observar después de 65

horas. Esto también se ve reflejado en el patrón de difracción de rayos X obtenido de la muestra. La micrografía de la figura D.6 (b) muestran un aglomerado formado de partículas de tamaño nanométrico después de un AM de 95 horas (ver figura D.6). La superficie de la partícula presenta una forma irregular. Pero si es posible ver los cambios producidos después de 95 h, las partículas han reducido su tamaño, y como resultado del proceso de la aleación, por otro lado se tiene que la formación de la fase amorfa no fue posible producir con este tiempo de molienda.

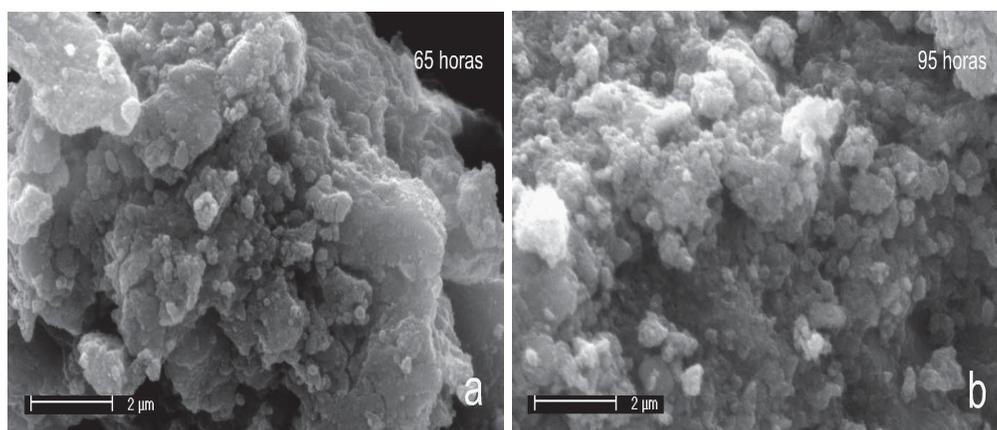


Figura D.6: Micrografía de SEM de la composición Mo-67 %at S con un tiempo de AM de 65 y 95 horas, se observa la morfología de (a) como un aglomerado de partículas de diferentes tamaños, para 95 horas de AM (b) su morfología corresponde a un aglomerado.

Las micrografías de la composición de Mo-67 %at S después de un tratamiento térmico, fue calentada a  $999^{\circ}C$  con una mezcla de gas de  $\frac{H_2}{N_2}$  por 4 horas. Se muestran en la figura D.7 (a), un aglomerado homogéneo sobre el cual se encuentran partículas de Fe, indicadas por la flecha negra, con un tamaño aproximado de  $10\mu m$ , estas partículas se introducen durante el aleado mecánico, debido a la fatiga del material usado para fabricar la aleación. Se consideró como un elemento contaminante, pero al parecer las partículas de Fe favorecen el crecimiento de filamentos como se pueden observar en las micrografías de SEM. En la figura D.7(b) se presenta el proceso de extrusión, esto se inicia a partir de la partícula de Fe, la cual forma parte del aglomerado, en el extremo opuesto a la base, debido a que la migración de los átomos es a través del interior de la partícula de Fe, se considera al aglomerado como la fuente del material para su crecimiento, el cual ocurre debido al calentamiento,

originado la extrusión y/o precipitación del material como se indica en la flecha blanca. El inicio del crecimiento ocurre a partir de un pequeño diámetro, en el cual se va incrementando conforme crece la barra o filamento, es por ello que algunos filamentos o barras presentan un diámetro menor en su extremo (figura D.7(c)). La figura D.7(c) presenta un filamento con diferentes diámetros del extremo a la base del aglomerado. El perfil del filamento nos indica que está formado por varios de ellos.

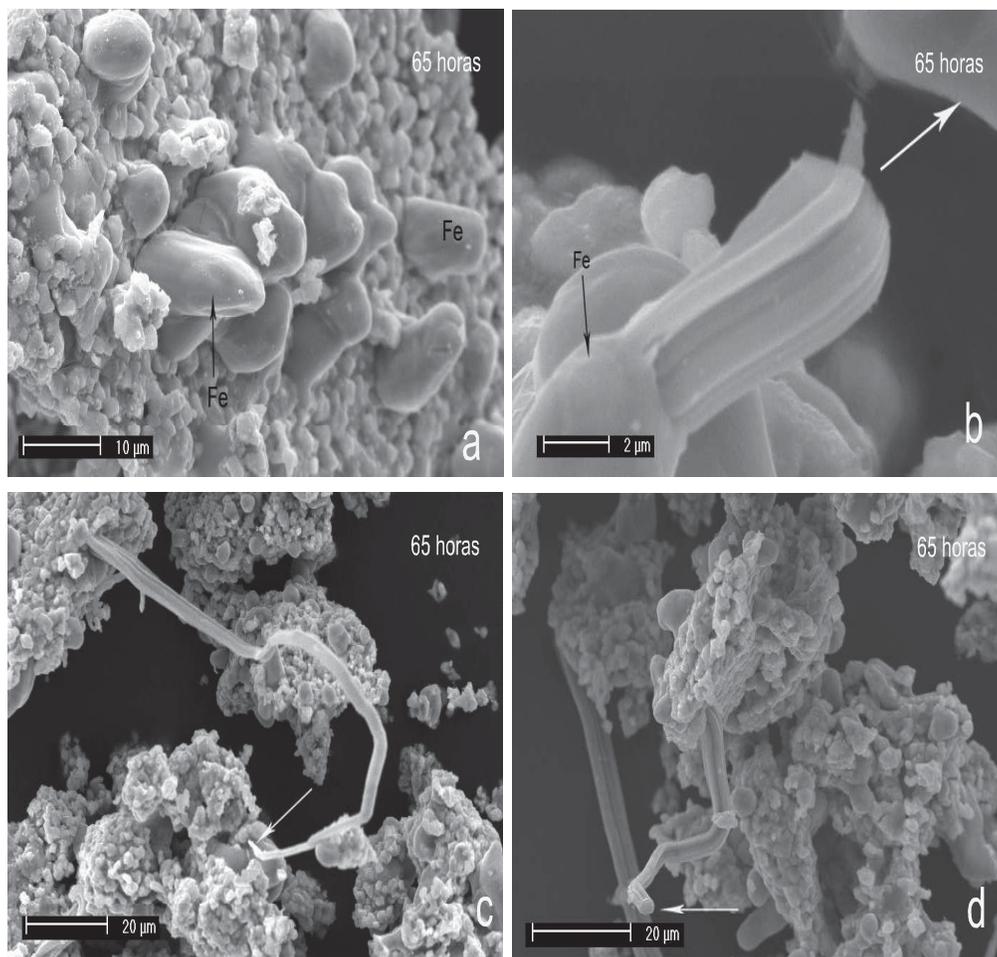


Figura D.7: Micrografías de SEM de la composición Mo-67 %at S con 65 horas de molienda, y después de un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}\text{C}$  utilizando una mezcla de gas de  $\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2}$  por 4 horas. Se observan (a) estructuras compactas formando aglomerados y (b-d) varios filamentos unidos de unas cuantas micras de longitud, y diferentes diámetros, debido al proceso de extrusión y/o precipitación durante el calentamiento.

El material con la composición de Mo-67 %at S después de 95 horas de aleado

mecánico, se le dió un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}C$  con una mezcla de gas de  $\frac{H_2}{N_2}$  por 4 horas. Las micrografías se muestran en la figura D.8, la morfología de la muestra tiene filamentos con una longitud de  $100 \mu m$ , el crecimiento se da a partir de las partículas de hierro que forman parte del aglomerado favoreciendo el proceso de extrusión y es una fuente potencial de átomos que promoverán el crecimiento de los filamentos, durante el calentamiento el ordenamiento de los átomos tiende a favorecer el crecimiento. El crecimiento como se muestra en las figuras D.8 (a-d) ocurrió debido a que cierto número de partículas de hierro separadas una pequeña distancia iniciaron su proceso de crecimiento de manera independiente, al crecer los filamentos en la misma dirección, la distancia de separación de las partículas se fue disminuyendo, de tal forma que se formaron racimos de filamentos, el crecimiento se detiene cuando la fuente del material se distribuyó en el crecimiento. El racimo de filamentos tiende a separarse quedando como un solo filamento (ver la figura D.8 (d)). En este momento establecer la composición de los filamentos. Pero los resultados que se obtienen del patrón de difracción de rayos X, muestran que se tiene una fase de  $FeMo_3S_4$ .

## D.7. Discusión

Durante el aleado mecánico de la composición de Mo-67 %at S con distintos tiempos de molienda, se favoreció la dispersión del azufre en las capas internas del molibdeno (esto ocurrió en los primeros minutos de AM). Durante el proceso de aleado mecánico no fue posible evitar la introducción del hierro en el proceso de la molienda, estas partículas de hierro son debido a las bolas de acero inoxidable, las cuales son utilizadas como medios de molienda, igual que el vial. Pero más que verlo como un contaminante, es un precursor que favoreció proceso de extrusión y/o precipitación durante el crecimiento de filamento que podrían ser microalambres, con una longitud de micras y con diámetro de nanómetros. Las partículas de hierro fueron dispersadas en la muestra durante el proceso de aleación. Los impactos de alta energía crean una superficie reactiva. Cuando el tamaño de grano es reducido por los repetidos impactos a nivel nanométrico. Esto es debido a los defectos estruc-

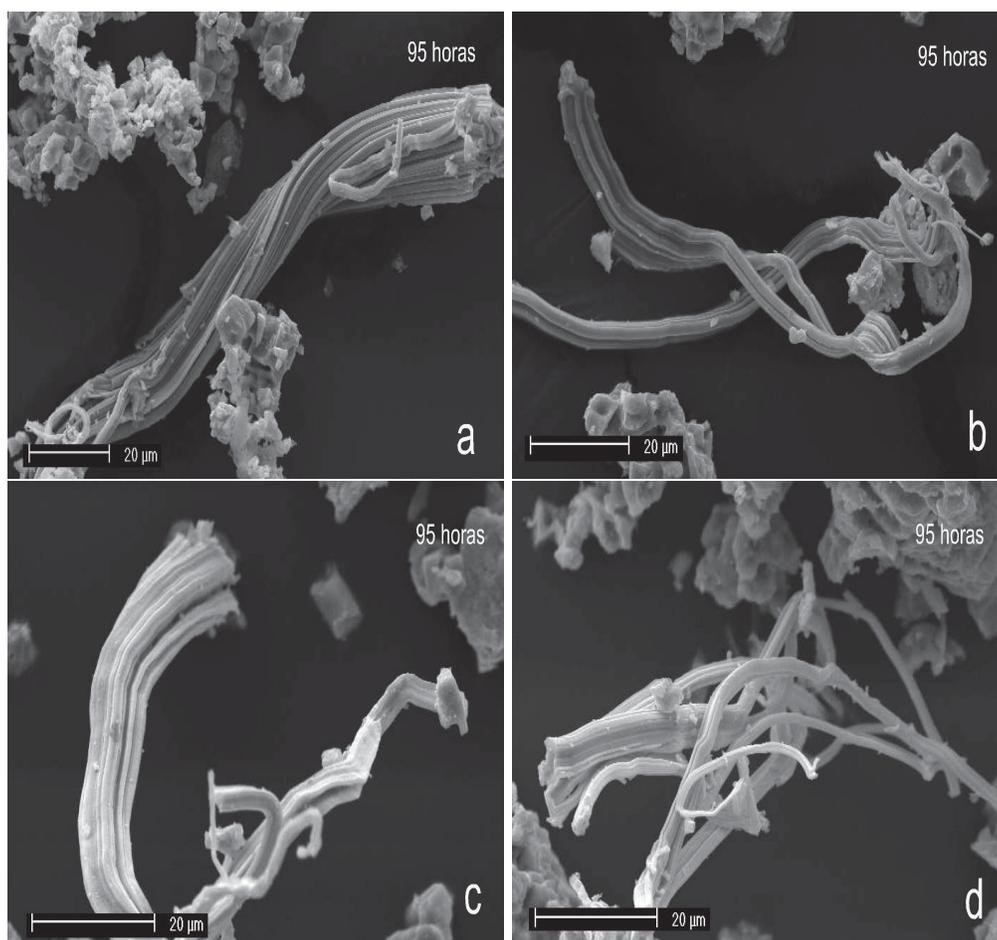


Figura D.8: Micrografías de SEM de la composición Mo-67 %at S después de 65 horas de molienda, con un tratamiento térmico a  $1000^{\circ}\text{C}$  con una mezcla de gas de  $\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2}$  por 4 horas, las figuras (a-d), muestran los crecimientos de los racimos a partir de las partículas de Fe, las cuales toman como fuente potencial de átomos al aglomerado lo que les permite crecer, los filamentos tienen varias micras de longitud formando racimos.

turales como son los defectos puntuales, las dislocaciones, fracturas y soldadura de las hojuelas, son producidas gradualmente por la repetida deformación plástica de los polvos metálicos durante las etapas intermedias de la molienda. Entonces la alta energía de los impactos de las bolas produce un aumento en la temperatura local de las partículas de polvo atrapadas durante la deformación plástica [7, 8]. Lo cual permite la generación de una muestra metaestable. La temperatura de tratamiento a los polvos permite la transición de fase de la muestra. Esta nueva fase producida es comparada con los patrones de difracción de rayos X con un proceso de tratamiento térmico y los polvos con aleado mecánico.

## D.8. Conclusión

En el proceso de tratamiento térmico nos permitió obtener las fases de  $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_3\text{S}_4$  y  $\text{FeMo}_3\text{S}_4$ . El crecimiento de filamentos se dió a partir de las partículas de hierro durante el calentamiento, la longitud de los filamentos son de varias  $\mu\text{m}$  y el diámetro es de nanometros. El Fe se adiciona durante el proceso de molienda, y no fue posible controlar la introducción del hierro, esto dió como posibilidad la generación de una fase ternaria de  $\text{FeMo}_3\text{S}_4$ . Por lo cual podemos asegurar que se ha logrado producir una nanoestructura, a partir de polvos elementales. Pero aún se requiere una caracterización detallada de estas muestras con el fin de obtener las características estructurales de los microalambres.

# Bibliografía

- [1] Y. Chen, L. T. Chadderton, J. S. Williams y J. F. Gerald. Solid-state formation of carbon and boron nitride nanotubes. *Journal of Metastable and Nanocrystalline*, 8:63–67, 1999.
- [2] Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams y P. Willis. Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes. *Materials Science Forum*, 312-314:173–178, 1999.
- [3] Y. Chen, L.T. Chadderton, J. F. Gerald y J. S. Williams. A solid state process for formation of boron nitride nanotubes. *Applied Physics Letters*, 74:2960–2962, 1999.
- [4] J. D. F. Gerald, Y. Chen y M. J. Conway. Nanotube growth during annealing of mechanically milled boron. *Appl. Phys. A*, 76:107–110, 2003.
- [5] Y. Che, J. F. Gerald , J.S. Williams y S. Bulcock. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling. *Chemical Physics Letters*, 299:260–264, 1999.
- [6] Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams y P. Willis. Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes. *J. Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2-6:173–178, 1999.
- [7] R.B. Schwarz y C.C. Koch. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. *Appl. Phys. Lett.*, 49:146, 1986.
- [8] J. Eckert y L. Schultz. Formation of quasicrystals by mechanical alloying. *Appl. Phys Lett.*, 55:117–119, 1989.