

Síntesis de nanotubos y fullerenos

Eder Zavala López, Oxana Vasilievna Kharissova*

Abstract

A summary on the discovery of fullerenes is presented, and they are depicted as a new allotropic form of pure carbon. The geometrical structure of the fullerenes and the C_{60} molecule is shown. It is explained what fullerid compounds and nanotubes are, and it is mentioned how the latter can be produced by a thermal chemical acetylene vapor deposition. The importance of fullerenes on scientific research is discussed, as well as their present and future technical applications.

Keywords: fullerenes, nanotubes, fullerid compounds, sintering, application of fullerenes.

INTRODUCCIÓN

Desde hace varios años, los científicos especializados en las áreas de química y ciencia de materiales han aprendido bastante sobre la estructura y propiedades del carbono en sus dos formas alotrópicas conocidas: el grafito y el diamante, los cuales, a pesar de estar conformados enteramente por átomos de carbono, presentan propiedades muy singulares y diferentes entre ellos, y que son prueba de la importancia del arreglo geométrico molecular que determina las propiedades de los materiales en la naturaleza.¹ Por experiencia, el grafito no es un material fuerte, el uso a nivel mundial de lápices con mina de grafito provee esta experiencia. Sin embargo, esto es a nivel macroscópico. En dimensiones del rango de los nanómetros (el rango del diámetro de las moléculas que discutiremos) no son posibles las imperfecciones y fracturas que presenta el material a nivel macroscópico.

Pero en el año de 1985 se halló un hito, los investigadores Harold Kroto y otros de la Universidad Rice de Houston, Texas, descubrieron una tercera forma alotrópica de carbono², se trataba de una sustancia donde cada molécula poseía sesenta átomos de carbono.^{3,4} Dichos investigadores estudiaban las condicio-

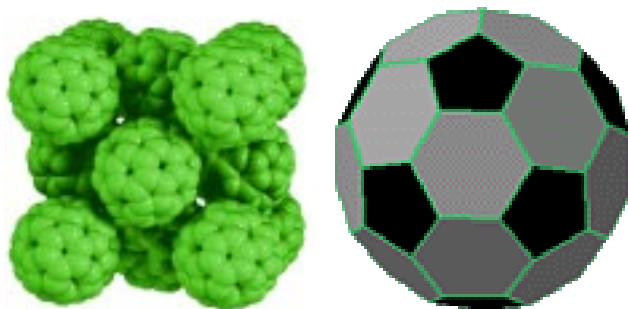


Fig.1. La estructura de fullereno C_{60} .

nes suscitadas en las proximidades a las estrellas gigantes rojas³ (una de las últimas fases de la evolución estelar), y descubrieron la molécula de C_{60} a partir del espectro de absorción de polvo interestelar. Hallar un arreglo geométrico estable para tal molécula es todo un reto, pero finalmente se logró al representar el C_{60} en forma de una estructura molecular parecida a un balón de fútbol soccer. La estructura del C_{60} se confirmó en 1991.⁴ En el C_{60} cada átomo de carbono se encuentra unido a otros tres formando una red (un enlace doble y dos sencillos), sólo que, a diferencia del grafito, la red no estará en un plano bidimensional, sino en uno tridimensional y de forma esférica, de manera que para poder cerrar la red, los átomos de carbono enlazados formarán hexágonos y pentágonos unidos por sus lados, precisamente como lo están en un balón de fútbol soccer (figura 1).

A esta molécula tan peculiar, originalmente se le dio el nombre de *Buckminsterfullerenos*, para hacer referencia al arquitecto norteamericano Richard Buckminster Fuller (1895-1983), diseñador de los “domos geodésicos”, los cuales son cúpulas esféricas de cristal fabricadas en base a láminas de vidrio en forma pentagonal y hexagonal unidas por sus lados. Actualmente, por comodidad, al C_{60} se le denomina únicamente *Fullereno*^{3,4}

* Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, UANL
E-mails: ederz@hotmail.com , oxanavkh@fcfm.uanl.mx

Los fullerenos son mucho más abundantes de lo que pensamos, incluso es posible que sean más abundantes que el grafito y el diamante; los podemos hallar en el humo y el hollín de combustiones, los hallamos al estudiar las estrellas y el espacio interestelar, o bien en las capas terrestres que nos muestran las eras geológicas del planeta, también se han hallado fullerenos en los meteoritos que caen a la Tierra, como los encontrados en el que cayó en la localidad de Allende en México, el 8 de febrero de 1969.⁴ Se cree que los fullerenos presentes en meteoritos, fueron captados debido a restos de estrellas extintas depositados sobre el meteorito. Últimos estudios también señalan que cada organismo vivo presenta cierta cantidad de fullerenos en su composición química; todos estos hechos, aunados a las demás propiedades del C_{60} descubiertas hasta hoy, nos dan una noción del extenso campo de estudio y de las numerosas líneas de investigación que pueden nacer alrededor del estudio de los fullerenos.

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS FULLERENOS Y NANOTUBOS

Los fullerenos son moléculas grandes como esferas. El más común es el C_{60} , pero los hay de más carbonos como son, entre otros, el C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{240} , C_{540} y C_{960} , y también los hay de menos como el C_{32} , C_{44} , C_{50} y C_{58} ,³ los cuales por lo general presentan un arreglo geométrico cuasi esférico o en forma de elipsoide. En 1991 se detectó una forma más de carbono, el "nanotubo". Un nanotubo es un fullereno muy grande en forma lineal⁵⁻⁷ como se ve en la Figura 2.

Como se mencionó anteriormente, la C_{60} posee sesenta átomos de carbono, los cuales están enlazados en una red esférica de 12 pentágonos y 20 exágonos, lo cual confiere a la molécula una simetría muy alta. La C_{60} presenta 120 operaciones de simetría como son rotaciones de eje o reflexiones en el plano, lo cual, hace a la C_{60} la molécula más simétrica que existe. Al hacer esto, los heptágonos pasan a ser im-

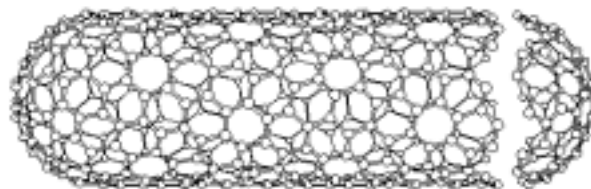


Fig.2. La estructura de un nanotubo.

perfecciones que proveen la concavidad necesaria en algunas estructuras, de ahí que se les trate como defectos en el material.

Los fullerenos y nanotubos satisfacen el teorema de Euler (1).⁵ El teorema relaciona el número de vértices (v), enlaces covalentes o bordes (e), y caras (f):

$$V - e + f = 2 \quad (1)$$

Si el número de pentágonos es p , y las otras caras ($f-p$) son todas hexagonales, entonces el número duplicado de bordes (ya que cada uno pertenece a ambas caras) es:

$5p + 6(f-p)$ que también es igual al número de vértices triplicado, por los átomos que se encuentran en la vecindad de tres caras.

Esto nos lleva a que $p=12$, y un nanotubo sin imperfecciones debe tener 12 pentágonos, tal y como ocurre con el C_{60} . El patrón hexagonal en su superficie se debe al grafito en sí.⁸ La hipótesis es que las estructuras pseudo esféricas con poliedros de $(n/2 + 2)$ caras, de las cuales 12 son pentagonales y el resto son hexagonales. La estructura obedece la necesidad de crear elementos perfectamente simétricos. Las redes hexagonales se cierran sobre sí. La estabilidad de C_n^{2+} se ha encontrado para $n = 74, 80, 82, 86, 88...$ De la secuencia de fullerenium con $n = 60 + 6k$ con la condición de que $k \neq 1$.

Para crear nanotubos se toma un C_{60} , se corta a la mitad y se insertan como anillo 10 átomos de carbono. Así se obtienen estructuras en incrementos de 10, $C_{60}, C_{70}, C_{80}...$ etc. (figura 3).

Las moléculas de fullerenos tienen un diámetro de 7 a 15 Å, o sea de 6 a 10 veces mayor que el diámetro de un átomo típico. Además, los fullerenos son bastante estables, para desbaratar la molécula se requieren temperaturas mayores de 1000°C (la temperatura exacta depende del número de átomos de carbono del fullereno); a temperaturas más bajas, cierta cantidad del fullereno se sublima sin desbaratar las esferas, ésta propiedad se aprovecha para la generación de cristales y de películas finas de fullerenos.

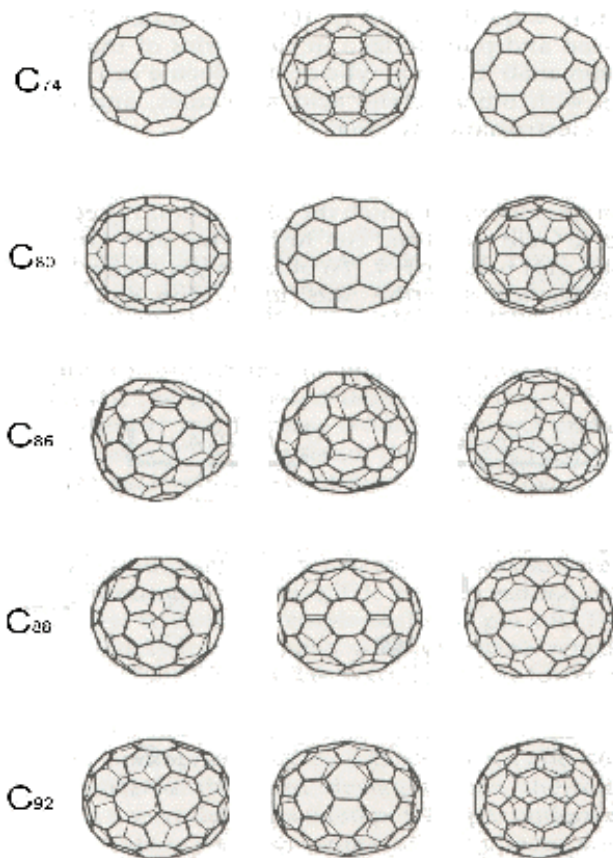


Fig.3. La secuencia de fullerenos.

Se ha observado que las moléculas C_{60} se combinan formando un sólido cristalino con propiedades interesantes. Este sólido tiene una estructura cúbica y se comporta (en contraposición con la propiedad conductora del grafito) como un aislante eléctrico (con una diferencia de energía de alrededor de 2.3eV). Arriba de -13°C las moléculas rotan libremente en sus posiciones cristalinas, por eso parecen esferas lisas. A temperaturas más bajas, éstas comienzan a fijarse en orientaciones definidas. Abajo de -183°C, las “esferas” se tornan completamente inmóviles. Algunos aspectos de este proceso de enfriamiento todavía no están claros.

La propiedad química del carbono de proveer cuatro electrones de valencia al unirse con tres vecinos hace posibles las estructuras mencionadas. Tres átomos se encuentran pareados y asignados a un átomo en particular, el cuarto es compartido por todos en el arreglo. Esto permite que los fullerenos conduzcan electricidad.

Químicamente la C_{60} es muy electronegativa y forma fácilmente compuestos con átomos donadores de electrones. Una combinación obvia es la C_{60} y un metal alcalino como el potasio o el rubidio, ya que los metales alcalinos son muy electropositivos.³ Últimas investigaciones muestran ya la combinación exitosa del C_{60} con el magnesio.

El C_{60} se presenta en forma de un polvo amarillento que torna a rosa al disolverse en solventes definidos como el tolueno. Al exponerla a luz ultravioleta intensa como la del láser, sus moléculas se polimerizan formando enlaces entre las esferas cercanas. En el estado de polímero, la C_{60} ya no se disuelve en tolueno, lo cual significa que la molécula es fotosensible.³ Todas estas propiedades han generado numerosas aplicaciones y han abierto nuevos horizontes en la investigación sobre fullerenos.

COMPUESTOS FULÉRIDOS Y OTRAS PECULIARIDADES

Numerosos científicos consideran ya que el estudio de los fullerenos representa una nueva revolución en la investigación científica como la que una vez representó el descubrimiento del benceno y los demás hidrocarburos aromáticos. Incluso se estudian actualmente, como nueva rama de la química, las nuevas familias de moléculas basadas en los fullerenos, como es el caso de las “fuleritas”, que son sólidos producto de la unión débil de moléculas de C_{60} condensadas. Si los átomos de elementos alcalinos (A: K, Rb, Cs, Na) se añaden a las fuleritas, se forman nuevos compuestos de la forma A_3C_{60} y son llamados fuléridos alcalinos.

Si se unen al potasio o al rubidio, los compuestos resultan ser superconductores. Para los fuléridos alcalinos, la temperatura crítica para la superconductividad es alta, del orden de (20 a 40°K) comparada con la de los superconductores convencionales. Los fuléridos alcalinos tienen propiedades de superconducción solo superadas por los cupratos cerámicos⁹ Todavía no está claro el comportamiento electrónico de los compuestos de metales alcalinos con C_{60} . La diversidad de fullerenos se logra al incorporar átomos o grupos de átomos a la superficie del fullereno, o con un átomo enjaulado dentro de él, como por ejemplo al unir átomos de flúor a cada átomo de carbono se produce una estructura denominada “fuzzball”⁵ (figura 4).

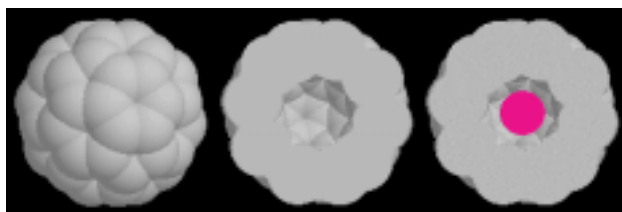


Fig. 4. El corte de una estructura que se llaman “fuzzball”.

Los fullerenos alcalinos también son capaces de generar cristales del orden de 25Å hasta algunos micrómetros, y sus cristales generalmente presentan un alto grado de desorden. Los fullerenos tienden a formar “nanotubos”, los cuales son un tipo de fullereno pero de estructura alargada, como una red fullerénica de átomos de carbono que se extiende en forma tubular, entre sus propiedades podemos hallar su conductividad eléctrica (son probablemente los mejores conductores a nivel nanoescalar), su conductividad térmica a lo largo del eje del tubo y comparable con la del diamante, sus propiedades mecánicas ya que probablemente es la fibra más fuerte conocida, y podemos añadir su perfección molecular, y las fuerzas fuertes de Van der Waals que llevan al reforzamiento espontáneo de muchos nanotubos.³

Para poder realizar estudios más detallados sobre los fullerenos, fue necesario mejorar las técnicas para su obtención.

LA PRODUCCIÓN DE LOS FULLERENOS

Desde la primera observación de los fullerenos la experimentación ha sufrido un proceso de perfeccionamiento que nos lleva a la descripción de los métodos principales de producción (figura 5).

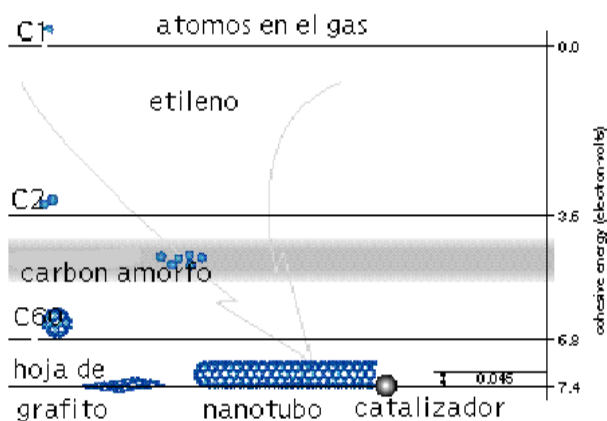


Fig. 5. Producción de fullerenos y nanotubos.

Diversos métodos evidencian lo sencillo de la obtención del ollín con fullerenos. Sin embargo, en el proceso de purificación del hollín común es posible encontrar fullerenos en cantidades menores del 1%. Estos métodos lo que hacen es incrementar la población de fullerenos en el hollín. El método de Rice produce mayores poblaciones de fullerenos y menores subproductos. Sin embargo, es más costoso debido a las especificaciones técnicas del equipo.

1. Método original: grupo Smalley-Kroto-Curl (Rice 1985).

Denominado evaporación de grafito.⁵ Se calienta el grafito en una ampolla de cuarzo en un horno a 1200°C. Los fullerenos se forman cuando el carbón vaporizado se deposita y condensa en una atmósfera inerte. Generalmente se utiliza una mezcla de argón, ya que es un gas noble. Se dispara un láser específico del equipo. Este láser de CO₂ fue desarrollado para este montaje. Cuando los átomos van perdiendo energía se forman aglomerados. El material se recolecta enfriando un ánodo de cobre.

2. Método Kroto (Sussex 1989).

Básicamente, en una campana de cristal se calientan varillas de carbón. Se utilizan placas de recolección del hollín, fabricadas de bromuro de potasio (KBr). La longitud de las varillas es entre 6 y 7 cm. La cámara se evacúa y se deja ingresar helio. Se purga la cámara y se ingresa helio nuevamente, hasta 100 Torr.² Con una fuente de poder de soldadura se calientan las varillas durante 15-20 segundos. El carbón se deposita en forma de hollín en la campana de vidrio.

3. Método de deposición termoquímica de vapor.

Como ya se mencionó antes, los nanotubos de carbono han sido considerados como útiles para un gran número de aplicaciones técnicas, sin embargo, las in-

vestigaciones actuales están centradas en la meta de producir controladamente nanotubos más perfectos y con las características requeridas por los investigadores. Una de tales investigaciones es la que llevan a cabo Cheol Jin Lee y Jeunghee Park⁶, ellos han hallado un método para mejorar la producción de nanotubos de carbono en base a la deposición termoquímica de vapor, CVD, por sus siglas en inglés “thermal chemical Carbon Vapor Deposition”. El método CVD es superior a otros respecto a pureza, concentración y alineación controlada, por lo tanto, la atención actual de los científicos se ha enfocado en el desarrollo de nuevas técnicas para preparar nanotubos de carbono alineados verticalmente usando el método de CVD. En el trabajo⁶ se reportaron crecimiento de nanotubos bien alineados verticalmente en un área de cobalto y óxido de silicio como sustrato, por CVD de acetileno. Antes del crecimiento de los nanotubos, las partículas catalíticas nanométricas de cobalto son formadas por ácido fluorhídrico líquido y subsecuentes emisiones de gas amoníaco de la superficie del cobalto depositado sobre el óxido de silicio, éste paso es crucial para poder controlar el tamaño y el alineamiento vertical de los nanotubos de carbono. Después de preparar el sustrato, le suministraron gas acetileno a un flujo de 20-80 cm³ estándar durante 10 a 20 minutos a la misma temperatura. Hicieron fluir argón dentro del reactor de CVD mientras se incrementaba y reducía la temperatura.

Lo que hallaron finalmente, fue una alta concentración de nanotubos en la superficie de cobalto, después de hacer los análisis microscópicos hallaron que todas las muestras de nanotubos presentaban una apariencia a plantas de bambú, o sea que el nanotubo aparecía seccionado en varios compartimentos. Repitieron el experimento con superficies de níquel-cobalto, níquel y fierro depositadas sobre óxido de silicio, y encontraron la misma apariencia. Después de analizar las diversas hipótesis referentes al mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono, hallaron que en su experimento, los nanotubos obtenidos por CVD

siguieron el patrón determinado por el modelo de crecimiento desde la base del nanotubo. Esto es, que las partículas catalíticas del cobalto formaron la punta del nanotubo, el cual fue creciendo poco a poco hasta alcanzar su tamaño final, al término del crecimiento, la partícula catalítica del cobalto ya no forma parte del nanotubo, de manera que el nanotubo de carbono es obtenido en un alto grado de pureza. En el modelo de crecimiento desde la base del nanotubo de RTK Baker, se menciona que la tasa de crecimiento del filamento de carbono es inversamente proporcional al tamaño de la partícula catalítica. También se sugiere que la tasa de crecimiento del nanotubo se incrementa con el decrecimiento de tamaño de la partícula catalítica debido a la corta longitud de difusión de los átomos de carbono. Por lo tanto, a medida que el diámetro de los nanotubos (o partículas) decrece, la incrementada tasa de crecimiento resulta en una menor frecuencia de formación de las capas entre los compartimentos.

CONCLUSIONES

Además de las asombrosas propiedades del fullereno, podemos señalar como razón adicional a la importancia de su estudio, la enorme cantidad de aplicaciones que tiene y que se pueden obtener a futuro, a tal grado que es posible que veamos en algunos años una nueva revolución tecnológica-industrial como producto de las investigaciones sobre fullerenos, superconductividad y ciencia de materiales en general.

Algunas de las aplicaciones actuales de los fullerenos son:

- Como lubricantes (las esferas hacen el deslizamiento entre superficies más fácil). Para ello los fullerenos deben ser modificados químicamente para que contengan otros átomos fuera de la esfera. Se ha logrado obtener $C_{60}F_{60}$, lo que podría dar lugar a una nueva generación de lubricantes.
- Los fullerenos pueden tener aplicaciones ópticas.

Generalmente, cambian sus propiedades bajo la acción de la luz ultravioleta. Esta propiedad puede ser utilizada en fotolitografía.

- Los fullerenos tienen propiedades de superconducción a temperaturas desde 10 a 40K.
- También parece ser que los compuestos de fullereno tienen propiedades ferromagnéticas [(TDAE) C_{60}] (TDAE=tetrakisdiethylaminoetileno).
- Cierta metanofullereno soluble en agua inhibe la proteasa del virus del SIDA.
- Podrían servir de fibras. Se han obtenido cilindros concéntricos con una luz de 2nm (lo que podría dar lugar a efectos cuánticos) y un micrómetro de longitud (nanotubos), formados por anillos de carbono hexagonales unidos entre sí, desarrollándose en espiral. Son como las capas de grafito pero cilíndricas.

Hoy en día, el método mediante el cual se lograron hacer crecer nanotubos de carbono alineados verticalmente es el método de CVD. El diámetro de los nanotubos fue del orden de 80 a 120nm y la longitud de aproximadamente 20 μ m. Los nanotubos de carbono presentaron puntas cerradas y libres de partículas catalíticas que hubieran podido quedar encapsuladas, además, exhiben una apariencia de planta de bambú, con una estructura de varios compartimentos vacíos dentro del nanotubo. Y por último queda señalar que a medida que el diámetro de los nanotubos decreció, las capas divisoras entre compartimentos aparecieron más juntas, y con una estructura del detalle de la división casi perfecta.

Debido al hallazgo de fullerenos en los organismos vivos, y al descubrimiento de tales moléculas en las proximidades de las estrellas y en los meteoritos, las líneas de investigación en este campo arrojarán sin duda más datos útiles a las teorías sobre el origen de la vida en la Tierra, como la que menciona A.I. Oparin en su libro "El origen de la vida" sobre la generación de moléculas complejas de carbono y de hidrocarburos en las proximidades de estrellas de tem-

peratura superficial baja, y las cuales, podemos encontrar en los fósiles de los primeros organismos vivos conocidos y en nosotros mismos.¹⁰ Aquí debería radicar, en principio, la importancia del estudio de los fullerenos, es decir, en sus aplicaciones prácticas y teóricas, sin embargo, recordemos que los más grandes descubrimientos y las más vertiginosas revoluciones tecnológicas han sido iniciadas por una simple curiosidad por el saber.

En nuestra Universidad, en la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas también se está investigando este material.

REFERENCIAS

1. Bosch, P.; Pacheco, G. El Carbono: cuentos orientales. La ciencia para todos FCE., 2da. Ed., 2000, no. 139, pp.37.
2. Curl, R.F., Smalley, R.E., Fullerenes, Scientific American, 1991, vol.265, no.4, pp.54.
3. Kharissova O. V; Ortiz U., La estructura de los fullerenos y sus aplicaciones Ciencia UANL, 2001, (por publicar).
4. Burns, Ralph A. Fundamentos de Química. Prentice Hall, 2da. Ed., 1996, pp.179.
5. Smalley, R.,Yacobson, B., Fullerene Nanotubes: C1000000 and Beyond., American Scientist, 1997.
6. Jin Lee, Cheol; Park, Jeunghee. Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition. School of Electrical Engineering, Kunsan National University, Kunsan, 2000, pp.573-701.
7. Byszewsri, P.; Klusek,Z, Some propierties of fullerenes and carbon nanotubes, Ortoelectronics Review, 2001, no.9, pp.203-210.
8. Fowler, P.W.; Manolopoulos, D.E., Magic Numbers and Stable Structures for Fullerenes, Fullerides and Fullerenium Ions. Nature, vol.355, no.6559, pp.428-430.
9. Gunnarsson, O., Superconductivity in fullerides, Reviews of Modern Physics, 1997, vol.69, no.2, pp.575.
10. Oparin, A. I. El origen de la vida. Leyenda S. A., 2000, pp. 33-42.