



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

**SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE LA
DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR EN LA
SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA MECÁNICA**

PRESENTA:

ING. ALEJANDRO GÓMEZ SÁNCHEZ

ASESOR:

Ph. D. LADA DOMRATCHEVA LVOVA

CO-ASESOR

M. C. VÍCTOR LÓPEZ GARZA

MORELIA, MICH. AGOSTO DEL 2013



INDICE GENERAL

INDICE GENERAL.....	2
INDICE DE FIGURAS	3
INDICE DE TABLAS.....	5
INDICE DE ECUACIONES.....	6
GLOSARIO.....	7
RESUMEN.....	9
ABSTRACT	10
1. CAPITULO: MARCO TEORICO	11
1.1. INTRODUCCIÓN	11
1.2. ANTECEDENTES	13
1.2.1. NANOTUBOS DE CARBONO.....	17
1.2.2. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN	23
1.2.3. NANOCOMPUESTO POLIMERO / NANOTUBOS DE CARBONO	27
1.2.4. DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL.....	28
1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	34
1.4. OBJETIVOS	36
1.4.1. OBJETIVO GENERAL	36
1.4.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS	36
1.5. JUSTIFICACIÓN	37
1.6. HIPÓTESIS	38
1.7. METODOLOGÍA	38
2. CAPITULO: RESULTADOS	43
2.1. CARACTERIZACIÓN.....	44
2.1.1. FESEM	44
2.1.2. EDS.....	50
2.1.3. XRD.....	51
2.1.4. ECUACION DE SCHERER	53
2.1.5. PRUEBAS MECÁNICAS.....	56
2.2. SIMULACIÓN	62
2.2.1. ANALISIS TERMICO.....	62
2.2.2. ANALISIS DE FLUJO.....	69
2.2.3. ANALISIS EN LA DEPOSION QUIMICA DE VAPOR.....	79



2.3.	OPTIMIZACIÓN DEL REACTOR CVD.....	87
2.3.1.	CONDICIONES DE FLUJO Y TEMPERATURA	87
2.3.2.	GEOMETRÍA DEL REACTOR	91
3.	CAPITULO: CONCLUSIONES.....	101
3.1.	PRESUPUESTO Y FINANCIAMIENTO	102
3.2.	BIBLIOGRAFÍA	102
3.3.	ACCIONES DE DIFUSIÓN	111

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Diagrama del estudio en la producción de CNTs por CVD.....	13
Figura 1.2.	Formas alotrópicas del carbono [24].....	16
Figura 1.3.	Diagrama esquemático de una hoja de grafeno hexagonal para diferentes tipos de CNTs [9].....	21
Figura 1.4.	(a) Imagen TEM de SWNTs reportado por D. S. Bethune et al. (b) Imagen TEM de MWNTs reportado por S. Iijima. [38,2].....	22
Figura 1.5.	Diagrama de producción de CNTs por CVD.....	35
Figura 1.6.	Los dos hornos y un tubo donde se generan los CNTs.	39
Figura 1.7.	Metodología en la producción de CNTs	42
Figura 2.1.	Temperatura de 800 °C y flujo de 50 ml/min.....	44
Figura 2.2.	Temperatura de 800 °C y flujo de 80 ml/min.....	45
Figura 2.3.	Temperatura de 800 °C y flujo de 110 ml/min.....	45
Figura 2.4.	Temperatura de 850 °C y flujo de 50 ml/min.....	46
Figura 2.5.	Temperatura de 850 °C y flujo de 80 ml/min.....	46
Figura 2.6.	Temperatura de 850 °C y flujo de 110 ml/min.....	47
Figura 2.7.	Temperatura de 900 °C y flujo de 50 ml/min.....	47
Figura 2.8.	Temperatura de 900 °C y flujo de 80 ml/min.....	48
Figura 2.9.	Temperatura de 900 °C y flujo de 110 ml/min.....	48
Figura 2.10.	Histogramas de diámetros de los CNTs.....	50
Figura 2.11.	(a) Área donde se realiza análisis EDS y (b) Espectro del análisis EDS de CNTs sinterizada a 800 °C y un flujo de 80 ml/min.....	51



Figura 2.12. Espectro de rayos X de polvo de nanotubos de carbono. a) A 800 C con (1) 50 ml/min, (2) 80 ml/min y (3) 110 ml/min.	52
Figura 2.13. Espectro de rayos X de polvo de nanotubos de carbono, a 80 ml/min con (1) 900 C, (2) 850 C y (3) 800 C.....	53
Figura 2.14. Lc en un CNTs del nanocrystal.....	54
Figura 2.15. CNT en vista superior por FESEM.....	56
Figura 2.16. Equipo de dureza Vickers.	57
Figura 2.17. a) Muestra de resina Epoxica. b) muestra del nanocompuesto.	58
Figura 2.18. Matriz del PCN por FESEM.....	58
Figura 2.19. Huella de la incrustación de diamante.	59
Figura 2.20. Dureza Vickers con cargas de 0.1 y 0.05 Kgf a temperatura constante.....	60
Figura 2.21. Dureza Vickers con cargas de 0.1 y 0.05 Kgf a temperatura constante.....	61
Figura 2.22. Mallado de reactor.	64
Figura 2.23. Distribución de temperatura en los dos hornos.....	65
Figura 2.24. Distribución de temperatura entre los dos hornos en Kelvin.....	66
Figura 2.25. Temperatura a lo largo del tubo.	66
Figura 2.26. Temperatura en la pared externa de los dos hornos.....	67
Figura 2.27. Distribución de temperaturas con el segundo horno encendido.	68
Figura 2.28. Grafica de temperatura referente a la imagen inferior.	69
Figura 2.29. Reactor con condiciones de frontera.....	70
Figura 2.30. Límites de frontera del fluido en el reactor.....	70
Figura 2.31. Mallado del fluido.....	71
Figura 2.32. Turbulencia cercana a las paredes del tubo del reactor.....	72
Figura 2.33. Imagen de la simulación del flujo.....	73
Figura 2.34. Velocidad superficial a 800 °C a diferentes flujos.....	74
Figura 2.35. Velocidad superficial a un flujo 80 ml/min a diferentes temperaturas.	75
Figura 2.36. a) Cambio en la velocidad del benceno a diferente flujo.....	76
Figura 2.37. Cambio en la velocidad del benceno a diferente temperatura.	77
Figura 2.38. Fracción volumétrica de benceno en las paredes del tubo a 800 °C.	78
Figura 2.39. Fracción volumétrica de benceno en las paredes del tubo a 80 ml/min.....	79



Figura 2.40. Deposición de C _s a lo largo del reactor.....	83
Figura 2.41. Deposición de C _s en el segundo horno.....	84
Figura 2.42. Histograma de la deposición de C a lo largo del reactor.	85
Figura 2.43. Deposición sobre la pared del tubo de cuarzo.....	86
Figura 2.44. Crecimiento de CNTs en tubo de cuarzo.	87
Figura 2.45. Histograma con calidad de malla en escala de 0 a 1.	88
Figura 2.46. Perfil de deposición de carbono a lo largo de la pared del tubo del segundo horno a 50 ml/min.	89
Figura 2.47. Perfil de deposición de carbono a lo largo de la pared del tubo del segundo horno a 900 °C.....	90
Figura 2.48. Tubos concéntricos en el segundo horno.	92
Figura 2.49. Perfiles de deposición en las paredes de los tubos a lo largo del segundo horno.....	93
Figura 2.50. Malla con un corte de sección en el tubo con perfil aerodinámico.....	94
Figura 2.51. Perfil aerodinámico de la deposición de C _s a lo largo de ambos tubos.	95
Figura 2.52. Imagen de la distribución del C _s en la pared del tubo de cuarzo	96
Figura 2.53. Imagen de la distribución del C _s en la pared del tubo concéntrico.	97
Figura 2.54. Inyectores en el segundo reactor.....	98
Figura 2.55. Deposición en los inyectores del reactor.....	99
Figura 2.56. Deposición de carbono en las diferentes paredes del reactor.....	100

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Parámetros del reactor para los experimentos, temperatura del segundo horno y flujo de argón.....	39
Tabla 2.1. Resultados experimentales.	43
Tabla 2.2. Características de los CNTs.....	49
Tabla 2.3. Porcentaje de los elementos presentes en la muestra de CNTs sinterizada a 800 °C y 80 ml/min.....	51
Tabla 2.4. Cálculo de L _c y del número de paredes de los CNTs.....	55
Tabla 2.5. Dureza en relación con el número de paredes.	62



Tabla 2.6. Propiedades de la conductividad térmica	63
Tabla 2.7. Valores dentro de los parámetros de simulación.....	82
Tabla 2.8. Pesos de las muestras de simulación y experimentación.....	91
Tabla 2.9. Optimización del reactor CVD.....	100

INDICE DE ECUACIONES

$\partial\rho\phi/\partial t + \nabla \cdot \rho V\phi = \nabla \cdot \Gamma\nabla\phi + S\phi$ (1.1).....	33
$L = K \lambda\beta\cos\theta$ (1.2).....	41
$Lc = 0.91\lambda\beta\cos\theta$ (2.1).....	54
No. Paredes = Lc/l (2.2).....	54

GLOSARIO

CNTs: Nanotubos de Carbono de las siglas en inglés Carbon Nanotubes.

SWCNT: Nanotubos de carbono de una sola capa.

MWCNT: Nanotubos de carbono de multicapas.

VGCF: Fibra de carbono crecida de vapor (Vapor Grown Carbon Fiber)

PCN: Nanocompuesto polimérico con nanotubos de carbono de las siglas en inglés Polymer Carbon nanotube Nanocomposite.

CVD: Deposición química de vapor de las siglas en inglés Chemical Vapor Deposition.

CFD: Dinámica de fluidos computacional por las siglas en inglés Computational fluid dynamics.

SEM: Microscopia electrónica de barrido.

FESEM: Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo.

TEM: Microscopio electrónico de transmisión.

XRD: Difracción de rayos X.

EDS: Espectroscopia de Dispersión de Energía por las siglas en inglés Energy Dispersive Spectroscopy.

HV: Dureza Vickers de Hardness Vickers.

Ar: Argón

Fe (C₅H₅)₂: Ferroceno

C₆H₆: Benceno

Fe₃C: Cementita

C: Carbono



Simulación y análisis de la deposición química de vapor en la síntesis de nanotubos de carbono

C<s>: Carbono sólido (Nanotubos de Carbono)

Fe α : Ferrita o hierro alfa

Nanoescala: Teniendo una o más dimensiones del orden de 100 nm o menos.

Nanociencia: El estudio del fenómeno y manipulación de materiales atómicos, moléculas y a escala macromolecular, donde las propiedades son significativamente diferentes desde a escala más grande.

Nanotecnología: El diseño, la caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas por control compartido en tamaño en la nanoescala.

Micrómetro: Es la unidad de longitud que equivale a una millonésima parte de un metro.

Nanómetro: Es la unidad de longitud que equivale a una milmillonésima parte de un metro.

Fullereno: Es la tercera forma alotrópica más estable del carbono, tras el diamante y el grafito.

Grafito: es una de las formas alotrópicas en las que se puede presentar el carbono junto al diamante, los fullerenos y los nanotubos.

Grafeno: Capas individuales que está constituido exclusivamente por celdas hexagonales de carbono.

RESUMEN

El propósito de este estudio es el análisis de la influencia de la temperatura de reacción y el flujo portador en las características de los nanotubos de carbono obtenidos, para optimizar los parámetros de proceso y generar un mejor crecimiento de nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono se obtienen por deposición química de vapor con temperaturas de 800, 850 y 900 °C y el flujo portador de gas argón 50, 80 y 110 ml/min con ferroceno y benceno durante 1 h. A través de dinámica de fluidos computacional, se obtiene modelo de turbulencia, las tasas de flujo de gas, concentraciones de volumen de benceno y la tasa de deposición de nanotubos de carbono, en relación con los cambios de temperatura y de flujo. Los nanotubos de carbono obtenidos se analizaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) JSM-7600F. El grado de cristalinidad de las muestras se estudió a partir de los diagramas obtenidos por difracción de polvo de rayos X (XRD). Las longitudes observadas de los nanotubos de carbono son de 3-120 micras y diámetros de 8-144 nm. El mayor porcentaje de CNT ($\approx 90\%$) se obtiene con una velocidad de flujo de 80 ml/min y temperatura de 850 °C. Los diagramas ilustran los picos de difracción de XRD correspondientes a fases cristalinas de grafito, Fe α y cementita (Fe₃C). El número promedio de paredes de los CNTs se calcularon con la ecuación de Scherrer. Los nanotubos de carbono obtenidos con flujo de gas portador 50 ml/min presentan un promedio de 40-42 paredes, 80 ml/min de 33-39 de paredes y 110 ml/min de 30-34 paredes. Estos datos permiten suponer que con un mayor flujo disminuye el número de paredes. Después de esta variación en el proceso de deposición química de vapor, los nanotubos de carbono se dispersan en un polímero que contiene una resina epoxica, y se preparó usando una técnica de mezclado en solución un nanocompuesto de polímero/nanotubos de carbono, con 3% en peso de nanotubos de carbono. Se obtiene una mayor dureza cuando se disminuye como resultado del aumento en el flujo de argón el número de las paredes de los nanotubos de carbono. No se observó el efecto significativo de la temperatura sobre el número de paredes de los nanotubos de carbono. Teóricamente por simulación se aumentó la producción de CNTs cambiando las variables que intervienen en el proceso y modificando la geometría del reactor con aumentos de hasta un 100 % en el peso total de la muestra.

ABSTRACT

The purpose of this study is the analysis of the influence of reaction temperature and carrier flow on the characteristics of carbon nanotubes obtained, to optimize the process parameters and generate better growth of carbon nanotubes. The carbon nanotubes are obtained by Chemical Vapor Deposition with temperature of 800, 850 and 900 °C and argon carrier flow at 50, 80 and 110 ml/min from ferrocene and benzene during 1 h. Through computational fluid dynamics, is obtained turbulence model, gas flow rates, volume concentrations of benzene and rate deposition of carbon nanotubes, in relation to changes in temperature and rate flow. The carbon nanotubes obtained are analyzed with a field emission scanning electron microscope (FESEM) JSM-7600F. The degree of crystallinity of the samples is studied from the diagrams obtained by X-ray powder diffraction (XRD). The observed lengths of the CNTs are 3-120 microns and diameters are 8-144 nm. The highest percentage of CNTs ($\approx 90\%$) is obtained with a flow rate of 80 ml/min and temperature of 850 °C. The diagrams illustrate XRD diffraction peaks corresponding to crystalline phases of graphite, Fe α and cementite (Fe_3C). The average CNTs walls were calculated with the Scherrer equation. The CNTs obtained with 50 ml/min carrier flow present an average of 40-42 walls, 80 ml/min of 33-39 walls and 110 ml/min of 30-34 walls. These facts allow suppose that with a greater flow decreases the number of walls. Following this variation in the chemical vapor deposition process, carbon nanotubes were dispersed in a polymer containing an epoxy resin, and polymer/carbon nanotubes nanocomposite were prepared using a solution blending technique with 3 wt. % of carbon nanotubes. It obtained greater hardness when the number of carbon nanotubes walls decrease as result of the increase of the argon flow. It is observed that temperature hasn't significant effect on number of carbon nanotubes walls. Theoretically for simulation it was increased production of CNTs by changing the variables involved in the process and modifying the geometry of the reactor, it increases up to 100% on the total weight of the sample.

1. CAPITULO: MARCO TEORICO

1.1. INTRODUCCIÓN

Los conocimientos actuales sobre la Nanociencia provienen de avances en los campos de la química, física, medicina e ingeniería. Existen diversas áreas en las que la nanotecnología está en proceso de desarrollo o incluso en fase de aplicación práctica [1].

Los nanotubos de carbono (CNTs) que se describen en el artículo de referencia de Iijima en 1991 [2] llamaron mucho la atención en los campos de la química y física, por sus propiedades especiales. El descubrimiento accidental de los fullerenos por el grupo de Kroto y Smalley hace algunas décadas [3] y de los CNTs los convirtieron en unos de los materiales más estudiados en las últimas dos décadas siendo responsables de la revolución tecnológica de nanoestructuras del carbono [4].

El aumento del interés por estas nanoestructuras está relacionada con sus propiedades electrónicas y mecánicas [5,6]. En este contexto, las tres direcciones principales previstas para aplicaciones prácticas de los CNTs son: a) la nanoelectrónica [7]; b) los dispositivos basados en emisión de campo y panel plano [8]; y c) materiales compuestos reforzados de CNTs [9], entre otros.

Los métodos para los parámetros de síntesis y de proceso en la producción de CNTs son de gran importancia en términos de pureza, crecimiento y morfología de las muestras [10]. Muchas técnicas se han desarrollado para estos fines, por ejemplo: descarga de arco eléctrico [11], la ablación por láser [12] y la técnica de deposición química de vapor (CVD) [13]. Inicialmente los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) observadas por Iijima se produjeron a temperaturas extremadamente altas (cerca de 3500 °C) mediante el uso de una descarga de arco entre los electrodos de grafito [2]. Hoy en día, los MWCNTs se producen industrialmente a temperaturas mucho más bajas (700-950 °C) a través del proceso de deposición química de vapor con catalizador basado y desarrollado por Endo y colaboradores en la década de 1970 [14]. El método por CVD ha demostrado ser un método útil para crecer CNTs debido a su versatilidad en el uso de una gran variedad de precursores de carbono y catalizadores.



En este estudio se presenta la síntesis y caracterización de CNTs mediante el uso de ferroceno como catalizador y benceno como fuente de carbono en un reactor de CVD, validando resultados con la aplicación de CFD (dinámica de fluidos computacional) para cambios de temperatura de 800, 850 y 900°C y de flujo de 50, 80 y 110 ml/min, para la producción de CNTs por CVD, analizando las condiciones de flujo y reactivos en las paredes del reactor donde ocurre la reacción química y el crecimiento de los CNTs. Un flujo turbulento junto con la transferencia de calor, se resuelve numéricamente para la optimización de CVD a partir de una solución de benceno/ferroceno en el reactor, que se comparó con [15] donde se obtienen mejores resultados con un flujo laminar constante. Las condiciones de flujo y reactivos se simularon en un software de dinámica de fluidos computacional CFX. En este software se obtiene el perfil de velocidades y las concentraciones de reactivos, mientras tanto la síntesis química del proceso de CVD se simula en Fluent.

Los objetivos son simular y analizar en un software computacional las condiciones de flujo y síntesis de nanotubos de carbono, con cambios en la temperatura y flujo dentro del reactor, para optimizar los parámetros de proceso y generar un mayor grado de pureza en las muestras. Esto proporciona las condiciones en las cuales ocurre el proceso y puede validar los resultados en la producción de nanotubos de carbono en las pruebas experimentales y los resultados de simulación. En simulación se aumentó la producción de CNTs cambiando las variables que intervienen en el proceso y modificando la geometría del reactor con lo que se observó cambios en la producción de la deposición de carbono en las paredes del reactor. Después se validaron los resultados obtenidos por simulación con experimentales.

También uno de los objetivos es sintetizar un nanocompuesto con polímero y entender el comportamiento de microdureza de nanocompuesto en relación con la variación de dos parámetros (temperatura y flujo de alimentación) durante el proceso de síntesis de CNTs por CVD también teniendo en cuenta la influencia de las características de los CNTs (longitud, diámetro) y los efectos de aglomeración en la matriz de polímero con CNTs. Con la ecuación de Scherrer se ha estimado el promedio de paredes de los CNTs para estimar la

influencia en la prueba de microdureza para el PCN. En la Figura 1.1 se muestra un diagrama general en el análisis de la producción de CNTs por CVD.

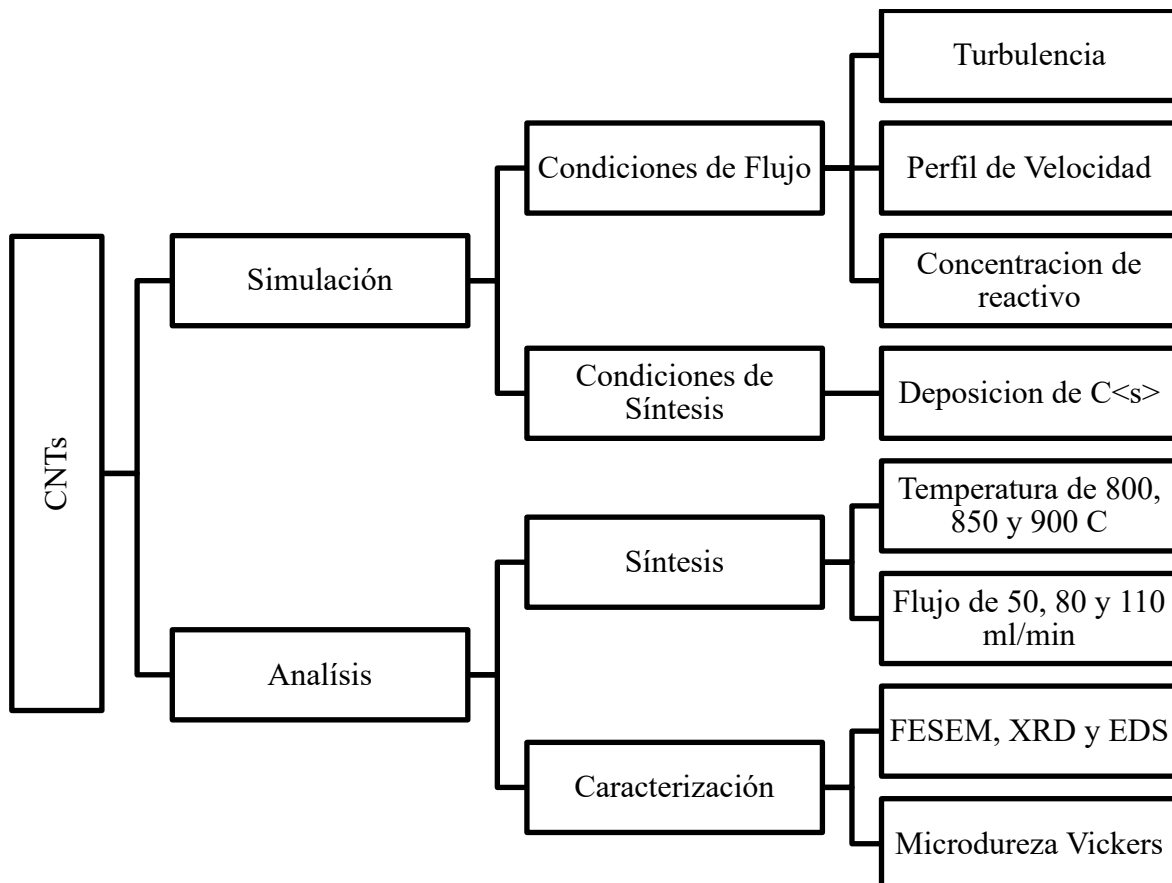


Figura 1.1. Diagrama del estudio en la producción de CNTs por CVD.

1.2. ANTECEDENTES

El término nanotecnología fue acuñado por Norio Taniguchi, de la Universidad de Tokio, en 1974, con el objetivo de distinguir entre la ingeniería llevada a cabo a escala micro (10^{-6} m) y la llevada a cabo a escala nano (10^{-9} m) [16].

Sin embargo, los orígenes de la nanotecnología se remontan a diciembre de 1959, cuando Richard Feynman obtuvo el premio Nobel de Física, dirigiéndose a la American Physical Society con una conferencia titulada “Hay mucho sitio por debajo”. En aquella disertación, Feynman destacó los beneficios que supondría para la sociedad la capacidad de atrapar y situar átomos y moléculas en posiciones determinadas, y fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos. En 1965, Richard Feynman, fue el primero en hacer



referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología en el célebre discurso que dio en el Instituto Tecnológico de California el 29 de diciembre de 1959, titulado “En el fondo hay espacio de sobra” [17].

El carbono es uno de los responsables de la revolución en la nanotecnología. Se conocen varias formas alotrópicas del carbono, además del amorfo: grafito, diamante, fullerenos, nanotubos, carbinos y otros. El 22 de marzo de 2004 se anunció el descubrimiento de otra forma alotrópica: las nanoespumas [18]. En los carbinos se combinan átomos de carbono con hibridación sp que dan lugar a cadenas de átomos, en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono por un enlace tripe y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo. Los carbinos pueden presentar una estructura lineal o cíclica. Las nanoespumas se recombinan en una forma alotrópica intermedia entre el grafito ($C\ sp^2$) y el diamante ($C\ sp^3$), para dar lugar a estas espumas. La nanoespuma de carbono está considerada como una nueva forma alotrópica del carbono. Se combinan en hexágonos y heptágonos dando lugar, al contrario de los fullerenos, a una curvatura inversa. Estas estructuras presentan un electrón desapareado.

El diamante tiene una estructura de cristal covalente tridimensional, que se encuentra formado por enlaces C-C interconectados, extendiéndose a través de todo el cristal, por lo que se dice que el diamante es una molécula gigante. La estructura cristalina, es cúbica y se encuentra centrada en la celda, a dicha estructura se la conoce comúnmente como red de diamante. Es uno de los sólidos más duros que se conocen, y posee además una alta densidad, e índice de refracción, siendo la segunda forma alotrópica del carbono más estable (la primera es el grafito). Su característica principal es la dureza (resistencia a la rayadura), propiedad que permite su aplicación fundamentalmente en herramientas de pulido o de corte. Gracias a la estructura característica, la cual es bastante rígida, es difícil la contaminación con impurezas. [19,20,21]

El grafito posee una estructura laminar, las láminas están separadas por capas, y cada capa tiene una separación entre ellas de $3.35\ \text{Å}$, que se corresponde a la suma de los radios de Van der Waals, lo que nos indica que las fuerzas entre las capas debe de ser relativamente débil. Este hecho nos indica la blandura del grafito, así como las propiedades lubricantes,



que se suele atribuir al deslizamiento de una capa sobre la otra. Las capas pueden ondularse, debido a la saturación de los átomos de carbono y la pérdida, por tanto del sistema π . Este hecho confiere propiedades como la no conductividad, o el ser incoloros. El grafito tiene hoy en día diversas aplicaciones, en la fabricación de lápices, debido a la buena conducción de la electricidad y el calor, también se utiliza el grafito para revestir los moldes de galvanoplastia, para poder fabricar crisoles o moldes que serán sometidos a altas temperaturas y en muchos otros usos [22].

Los fullerenos se forman cuando el grafito se vaporiza por un láser. Esta es una variedad de grupos grandes que tienen un núcleo constante de átomos de carbono. Se denomina fullereno a dicho agrupamiento de átomos, siendo el más famoso el C60. La investigación demostró que un modelo de 60 átomos, era más fuerte y estable que el resto, cosa inexplicable en aquel momento. La búsqueda de respuestas sugirió, que los átomos se colocaban en forma de esfera formando hexágonos y pentágonos, haciendo recordar a la forma de la cúpula del arquitecto Richard Buckminster Fuller, de ahí que se les dé el nombre de Fullerenos. Una curiosa característica es el hecho de que los hexágonos y pentágonos coinciden siempre en 60 puntos, configurando un aspecto de balón de fútbol, y es por ello que también se les conocen con el nombre de futbolano. Desde que fueron descubiertos, los fullerenos se han investigado rápidamente, avanzando mucho en su conocimiento. Los tamaños de los fullerenos oscilan entre los C30 y C1000, teniendo una estructura muy simétrica, que hacen que sean extremadamente elásticos y estables. Conservan la naturaleza deslocalizada del grafito, siendo ya sea en el interior o en el exterior, un gran mar de electrones π . Los fullerenos pueden alojar en su interior diferentes iones pequeños como los de helio, potasio, etc., existiendo también la posibilidad de que otros átomos se fijen al interior o exterior de las esferas, posibilitando la obtención de compuestos con propiedades fisicoquímicas bastante útiles, como el KC60 [23].

Estas formas alotrópicas del carbono se pueden observar en la Figura 1.2.

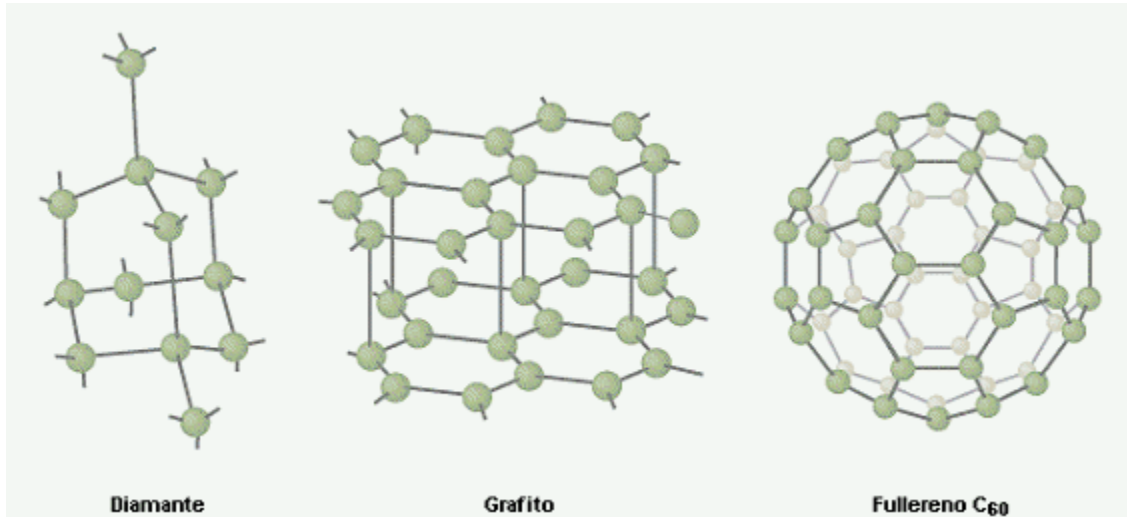


Figura 1.2. Formas alotrópicas del carbono [24].

Desde hace más de una década ha aumentado el número de investigadores sobre el estudio del carbono. Los ejemplos incluyen el Nobel de química 1996, que fue dado a Reino Unido al investigador Harry Kroto y otros investigadores, por la creación de los fullerenos, de 60 átomos de carbono que fueron unidos entre sí para formar una esfera, abriendo la puerta a la creación de la pequeña base del carbono para súper computadoras. En 1960, el premio Nobel de química fue dado a EE.UU. al investigador Willard Libby, que aprovechara la desintegración de un isótopo natural de carbono para la datación del radiocarbono en la edad en arqueología, geología, geofísica y otras ramas de la ciencia. Y luego están los premios Nobel de Medicina. Cada uno otorgado en los últimos 110 años podría decirse que es un premio a la investigación del carbono. Todos los seres vivos están hechos de carbono, incluyendo a los seres humanos cuyos cuerpos son el 18,5% de carbono en peso [25].

El potencial de carbono para ser utilizado para aplicaciones industriales y tecnológicas ha impulsado premios recientes. Estos incluyen dos premios Nobel independiente para la investigación de carbono. En el caso del premio de química, esto fue a investigadores japoneses y EE.UU. - Richard Heck, Ei-ichi Negishi y Akira Suzuki - para el trabajo que ha hecho que sea fácil crear nuevas gamas de productos químicos orgánicos, a base de carbono, mientras que el premio de Física fue a Andre Geim y Konstantin Novoselov, ambos de la Universidad de Manchester, por su investigación sobre el grafeno [26].



El grafeno es una lámina plana de carbono de sólo un átomo de espesor, es casi completamente transparente, pero también extremadamente fuerte y un buen conductor de la electricidad - y que es un conjunto extremadamente prometedor de propiedades. El grafeno tiene un potencial a largo plazo - que revela cuánto carbono está comenzando a tocar nuestras vidas, como materiales de investigación, el profesor Ton Peijs de Queen Mary, Universidad de Londres dice que "la gente ha estado trabajando en todo tipo de diferentes formas de carbono. Por ejemplo, el 50% del nuevo Boeing 787 está hecho de fibra de carbono. Ahora tenemos la oportunidad de usar el grafeno para hacer nuestros aviones más ligeros y más fuertes" [27]. De esta manera, las nuevas formas de carbono reducirán peso de la aeronave, cortando posteriormente la quema de combustible y el vertido de carbono en la atmósfera. Otros científicos predicen que el grafeno podría un día reemplazar al silicio, el material básico utilizado actualmente para fabricar transistores. [28]

Los fullerenos pueden presentarse en forma de esfera hueca, elipsoidal, de tubo o plana. Los fullerenos esféricos son comúnmente conocidos como buckyballs. Aquellos en forma cilíndrica son denominados nanotubos de carbono o buckytubes. El grafeno es un ejemplo de una hoja plana de fullereno. Los fullerenos son similares en estructura al grafito, el cual se compone de hojas apiladas de anillos hexagonales vinculados entre sí, pero también pueden contener anillos pentagonales o en algunas ocasiones heptagonales.

1.2.1. NANOTUBOS DE CARBONO

Regularmente en el mundo académico se reconoce que los CNTs, fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima, quien trabajando en un microscopio electrónico observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de las descargas de arco eléctrico, empleando grafito. Esto dio un gran impulso a un nuevo campo multidisciplinario de investigación en gran parte del mundo [29].

En química, se denominan nanotubos a estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden de nanómetro (nm). Existen nanotubos de muchos materiales, tales como silicio o nitruro de boro, pero generalmente el término se aplica a los nanotubos de carbono o CNTs (Carbon Nanotubes) [30].



Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Los nanotubos conformados por una sola lámina, se denominan nanotubos monocapa, o SWNTs (Single-Walled Nanotubes) tienen un diámetro de cerca de 1 nanómetro, con una longitud del tubo que pueden ser muchos miles de veces más. Existen también nanotubos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros y lógicamente de grosores crecientes desde el centro a la periferia. Estos últimos son los nanotubos multicapa o MWNTs (Multi-walled Nanotubes). Se conocen derivados en los que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno, y otros que no están cerrados. [31]

Los nanotubos están siendo estudiados activamente, como los fullerenos por su interés fundamental para la química y por sus aplicaciones tecnológicas. Es, por ejemplo, la primera sustancia conocida por la humanidad capaz de sustentar indefinidamente su propio peso, una condición necesaria para la construcción de un ascensor espacial. [32]

En 1889. El primer antecedente descrito sobre la producción de filamentos carbonosos a partir de vapor se debe a Hugues y Chambers, que patentaron en EE.UU un procedimiento para la fabricación de filamentos de carbono utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro. [33]

En 1952 y L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanovich, publicaron imágenes claras de 50 tubos de carbono de diámetro nanométrico en el diario oficial de química física en la Unión Soviética. Este descubrimiento fue en gran medida inadvertido, ya que el artículo fue publicado en idioma ruso, los científicos occidentales y el acceso a la prensa soviética, fue hecho casi imposible durante la guerra fría. Es probable que los nanotubos de carbono se produjeran antes de esta fecha, pero fue la invención del microscopio de transmisión de electrones o TEM (Transmission electron microscopy), quien permitió la visualización directa de estas estructuras. [33]



1953. Con el desarrollo del microscopio electrónico, Davis, Slawson y Rugby describen la producción unos filamentos entre 100 y 200 nm, de forma helicoidal, a partir de la desproporción de CO catalizada por hierro a 450°C, permaneciendo éste en la punta de los filamentos. A la vez que los filamentos, se producían también carbono amorfo y carburos de hierro. [33]

1958. Hillert y Lange realizan una exhaustiva caracterización estructural de estos filamentos, corroborando la presencia de una partícula metálica en la punta. Los diámetros de estos filamentos oscilaban entre 10 y 100 nm y poseían una estructura altamente grafitica. [33]

1970s. En esta década comienza a estudiarse de forma exhaustiva la generación de filamentos de carbono por procesos catalíticos, a partir de distintos precursores (hidrocarburos o CO) y usando como catalizadores diversos metales (Fe, Co, Ni, etc.). [33]

En 1981 un grupo de científicos soviéticos publicó los resultados de la estructura química y caracterización de las nanopartículas de carbono, producido por una desproporción termocatalítica de monóxido de carbono. Usando imágenes TEM y patrones de XRD, los autores sugirieron que sus "cristales tubulares de carbono multicapa", fueron formados mediante el enrollamiento de capas de grafito en forma de cilindros. Además, ellos especularon que durante el proceso de enrollamiento de capas de carbono en un cilindro, son posibles muchos arreglos diferentes de grafito en forma de redes hexagonales. Se plantearon dos posibilidades de estas distribuciones: En forma circular (nanotubo sillón) y en forma espiral, helicoidal (tubo quiral). [33]

En 1987, le fue entregada una patente de los EE.UU. a Howard G. Tennent de Hyperion Catalysis, por la producción de "fibrillas discretas cilíndricas de carbono", con un diámetro de entre 3.5 y alrededor de 70 nanómetro, y longitud 10^2 del diámetro, un orden exterior de la región de múltiples capas esencialmente continuas de átomos de carbono ordenados, y un distinto núcleo interno. [33]

En el año 2006 un artículo escrito por Marc Monthieux y Vladimir Kuznetsov en el "Carbon Journal", describe el interesante y a menudo erróneo origen de los nanotubos de



carbono. Un elevado porcentaje de universitarios y de literatura popular, atribuye el descubrimiento de tubos huecos de carbono compuestos de grafito a Sumio Iijima de NEC en 1991. [34]

El descubrimiento de Iijima de los nanotubos de carbono en el material insoluble de varillas de grafito quemadas por método de arco, creó la "revolución investigativa" que está ahora asociada con nanotubos de carbono. Los estudios de nanotubos de carbono, se aceleraron enormemente después de los descubrimientos independientes hechos por Bethune de IBM y Iijima de NEC; en nanotubos de carbono de pared simple y métodos específicamente para la producción de estos, mediante la adición de catálisis por transición metálica al carbono en una descarga por arco. La técnica de descarga por arco era bien conocida, por producir el afamado Buckminster fullereno a escala preparativa. Esos resultados parecieron ampliar la carrera de descubrimientos accidentales de fullerenos. [3]

La estructura de un SWNT, puede ser conceptualizado por un envoltorio de un átomo de espesor de la capa de grafito llamado grafeno. La forma en que la hoja de grafeno se envuelve, está representado por un par de índices (n, m), llamado el vector quiral. Los números enteros m y n indican el número de vectores unitarios a lo largo de dos direcciones, en el panel de cristal enrejado de grafeno. Si $m = 0$, los nanotubos se llaman "zigzag". Si $n = m$, los nanotubos son llamados "sillón". En caso contrario, se les llama "quirales". El vector chiral $C = na_1 + ma_2$ está definido por la latitud de una lámina de grafeno por la unidad de los vectores, a_1 y a_2 y el ángulo chiral con respecto al eje a_1 , por ejemplo eje zigzag ($\theta = 0^\circ$). El eje armchair es 30° abajo del eje zigzag. Un nanotubo está formado por el enrollamiento de la lámina de grafeno a lo largo del vector chiral C. También se muestra la latitud del vector T del nanotubo unicelda. Esto se observa en la Figura 1.3. [9]

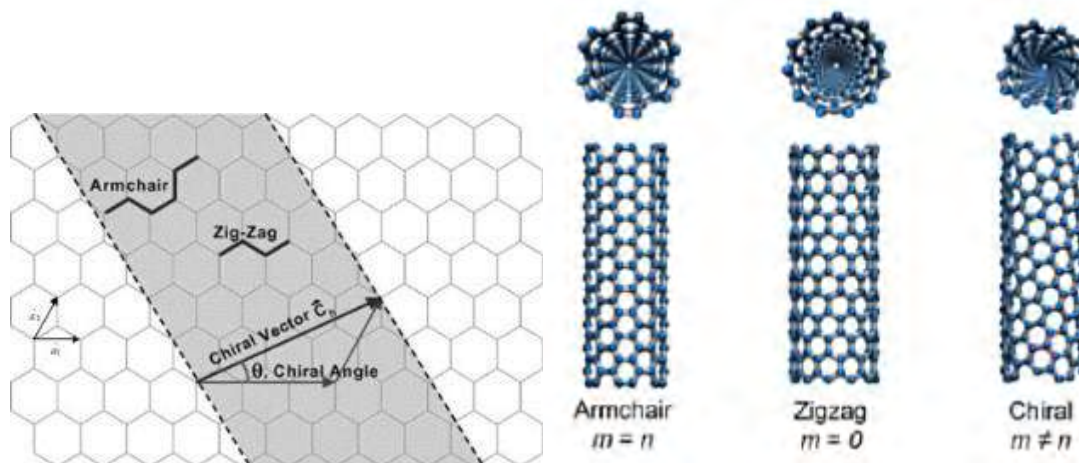


Figura 1.3. Diagrama esquemático de una hoja de grafeno hexagonal para diferentes tipos de CNTs [9].

Los nanotubos de pared simple son una muy importante variedad de nanotubos de carbono, ya que presentan importantes propiedades eléctricas que no se muestran en las diversas variaciones de tubos multicapa de carbono o (MWNT). Los nanotubos de pared simple son los más probables candidatos para miniaturización de electrónicos más allá de la escala micro-electromecánica; la base actual de la electrónica moderna. El bloque de construcción más básico de estos sistemas es el cable eléctrico, y los SWNTs pueden ser excelentes conductores. Una útil aplicación de SWNTs es en el desarrollo de los primeros transistores intramoleculares de efecto de campo (FETS). La producción de la primera puerta lógica utilizando SWNT FETS, ha pasado recientemente a ser posible también. Para crear una puerta lógica se debe tener ambos, un p-FET y un n-FET; porque los SWNTs son p-FETS cuando se exponen al oxígeno y n-FETS cuando no son expuestos al oxígeno, es posible proteger la mitad de SWNTs a una exposición de oxígeno, mientras se expone la otra mitad al oxígeno. Esto resulta en un único SWNT que actúa como una puerta NO lógica con ambos p y n-tipo de FETS dentro de la misma molécula. [35]

Nanotubos de pared simple o monocapa son todavía muy caros de producir, y el desarrollo de técnicas más asequibles de síntesis es vital para el futuro de la nanotecnología de tubos de carbono. Si los medios más baratos de síntesis no pueden ser descubiertos, sería financieramente imposible aplicar esta tecnología a escala comercial.

Los principales problemas en la producción de nanotubos tienen que ver con la consistencia, la capacidad de producción y los altos costos por kilogramo. Bayer MaterialScience afirma ser una de las únicas tres empresas en el mundo que pueden proveer el aditivo con calidad reproducible, y ha desarrollado un método para sintetizar los nanotubos de carbono que promete ser útil para producción a gran escala de manera efectiva en costos, además de asegurar una pureza de 95% del material. Actualmente la empresa tiene una planta piloto con capacidad anual de 30 toneladas, y entre sus planes está ampliar la producción a 3000 toneladas por año. [36]

Idaho Space Materials desarrolló un revolucionario proceso de manufactura de nanotubos de pared sencilla, que de acuerdo con la empresa se destaca por su pureza, por la ausencia de metales pesados y su alta capacidad de producción. No usa ningún catalizador de origen metálico, por lo que se evita la contaminación de este tipo. [37]

En la Figura 1.4 se muestran Nanotubos monocapa y multicapa con diferente número de paredes, observados bajo un microscopio electrónico de transmisión. La observación por TEM de SWNTs y MWNTs respectivamente.

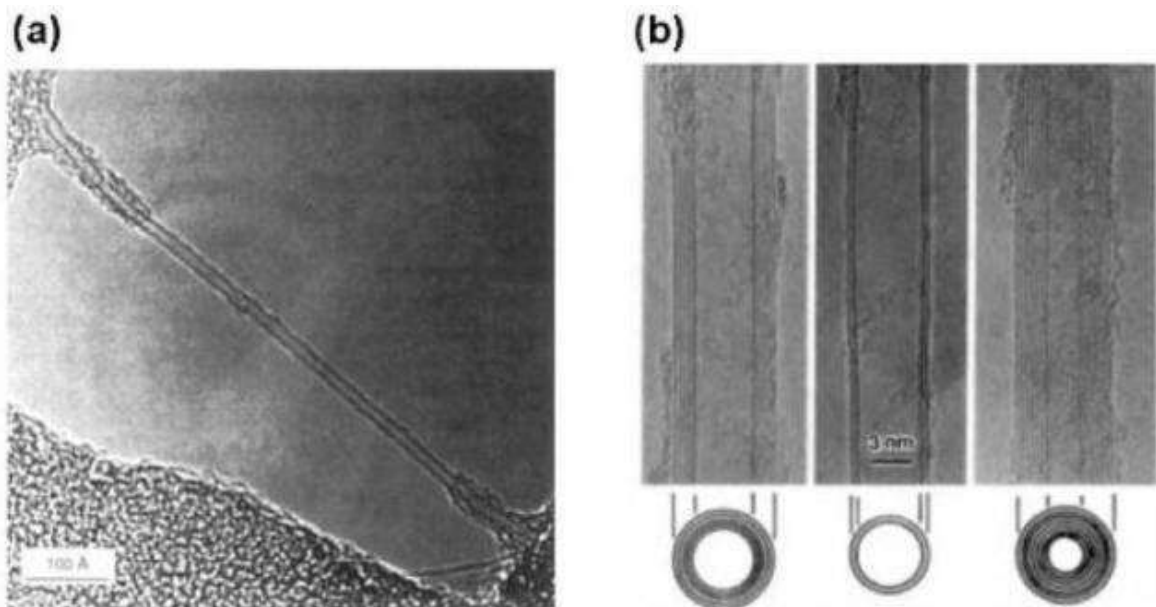


Figura 1.4. (a) Imagen TEM de SWNTs reportado por D. S. Bethune et al. (b) Imagen TEM de MWNTs reportado por S. Iijima. [38,2]



1.2.2. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN

1.2.2.1. *Método del sustrato*

La síntesis de nanotubos de carbono por esta técnica es esencialmente un proceso de dos etapas, en una primera etapa se preparan los catalizadores y en una segunda etapa se crecen los nanotubos. Los catalizadores son preparados generalmente dispersando nanopartículas de un metal de transición sobre un sustrato. Dado que el elemento activo es el metal en estado elemental, es necesario un tratamiento de reducción con hidrógeno para inducir la nucleación de partículas catalíticas en el sustrato. En la siguiente etapa (el catalizador ha de estar ya en todo momento en atmósfera controlada libre de aire), se introduce en el sistema la fuente de carbono para producir el crecimiento de los nanotubos. Las temperaturas utilizadas para la síntesis de nanotubos por CVD se hallan generalmente comprendidas entre 650 y 900°C. Suele emplearse un reactor tubular, introducido en un horno eléctrico, para llevar a cabo ambas etapas, pasando de una a otra mediante los flujos de gases y las temperaturas. Durante la etapa de crecimiento de nanotubos, suele seguir utilizándose hidrógeno como gas portador ya que este inhibe la formación de carbono amorfo. [39]

Cuando se desea producir VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber) engordadas, suele realizarse una tercera etapa de engrosamiento, donde se disminuye la relación de hidrógeno y se incrementa la temperatura para favorecer el craqueo.

El método del sustrato es versátil y permite obtener los distintos tipos de filamentos con alta selectividad. Sin embargo, las cantidades a producir son muy pequeñas, al ser un proceso discontinuo que requiere de unos tiempos de residencia elevadísimos, por lo que los costes son astronómicos. [39]

1.2.2.2. *Método del Catalizador Flotante.*

Este método fue desarrollado en la década de 1980 por los grupos de Endo y Tibbetts para la producción de VGCF. Hoy en día, es una forma válida de la obtención de nanotubos, nanofibras o VGCF, aunque el control de lo que ocurre es bastante más complicado que en el método del sustrato. La idea de este método es producir de forma continua, en un único proceso continuo, los nanofilamentos catalíticos, introduciendo en el reactor sus reactivos. Por lo tanto, todas las etapas descritas en el método del sustrato (preparación del



catalizador, generación de nanopartículas de metal elemental, crecimiento de nanofilamentos (y engrosamiento) debe tener lugar en un único reactor. [40]

Como fuente de catalizador suele utilizarse Fe principalmente, y en concreto órgano metálicos de Fe para que la generación de las nanopartículas metálicas activas sea más factible. Se utilizan tanto $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como ferroceno.

Para que los volúmenes del reactor no sean muy grandes y su diseño sea factible, la reacción debe tener una cinética razonable, muy superior a la del método del sustrato. Para ello hay que incrementar mucho la temperatura, con la inevitable formación de hollín por craqueo de la fuente de carbono. Para minimizar la formación de hollín, el tiempo de residencia ha de ser muy pequeño, del orden de segundos. Este gran incremento de la cinética se consigue añadiendo una fuente de S (H_2S , tiofeno), en cantidades aproximadamente equimolares con el metal. La función del S no está clara, aunque parece que tiene que ver con la generación de partícula fundida.

1.2.2.3. Ablación Láser

La "ablación láser" es un proceso que consiste en vaporizar un blanco de grafito mediante la radiación de un pulso láser, en un reactor de alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría, condensando sobre las paredes del reactor. [41,42]

Este procedimiento suele presentar un rendimiento típico del 70% en peso y produce nanotubos monocapa, con un diámetro que puede controlarse variando la temperatura en el interior del reactor.

1.2.2.4. Descarga de arco

Desde 1991, la presencia de nanotubos se ha podido observar en el hollín producido al provocar un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito. La corriente típica para producir dicho arco era de unos 100 amperes, y paradójicamente lo que se pretendía era producir fullerenos. La primera vez que se produjeron nanotubos de carbono, de forma masiva, fue usando un método similar al anterior, por dos investigadores del Laboratorio de Investigación Básica de la compañía NEC. [43]



En dicho proceso se observó que el carbono contenido en el electrodo negativo sublimaba debido a las altísimas temperaturas producidas por la descarga que provocaban el arco voltaico. Esta técnica es el método más importante usado en la síntesis de nanotubos, puesto que fue la primera en la que la producción de esta forma alotrópica era apreciable.

Se puede combinar con el método de purificación por oxidación, desarrollado por Ebbesen en 1994, que consiste en el calentamiento de la fullerita extraída después de la descarga a 1000 K, en una atmósfera de oxígeno durante 30 minutos. Este procedimiento permite evaporar las diferentes clases de fullerenos y dejar los nanotubos aislados. También se emplea para evaporar las paredes más externas de los nanotubos de tipo multicapa, y también para abrir los extremos de los mismos. [44]

1.2.2.5. CVD

La deposición química de vapor (CVD) es un método ampliamente utilizado para depositar películas delgadas de una gran variedad de materiales avanzados. El método por CVD tiene una gama de aplicaciones desde la fabricación de dispositivos microelectrónicas a la deposición de recubrimientos de protección, también películas optoelectrónicas, revestimientos decorativos, etc. [45]. Actualmente, existen varios métodos de CVD [46].

La deposición catalítica en fase de vapor, o Catalytic Vapor Phase, (a partir de ahora, CVD) fue descrita por primera vez en 1959, pero no fue hasta 1993 cuando los nanotubos se pudieron sintetizar mediante este proceso. En 2007, un grupo de investigadores de la Universidad de Cincinnati, desarrollaron un proceso de crecimiento que permitía obtener matrices de nanotubos de carbono alineados, de una longitud media de unos 18 mm. [47]

En CVD, normalmente se prepara un sustrato con una capa de metal, como el níquel, cobalto, oro o una combinación de estos. Las nanopartículas de metal se pueden producir también, por otros medios incluidos la reducción de óxidos o soluciones de óxidos sólidos. Los diámetros de los nanotubos que van a formarse por crecimiento controlado, están relacionados con el tamaño de las partículas de metal. Este tamaño se puede controlar por



deposición de patrones (o mascararas de metal). El sustrato se calienta aproximadamente a unos 700 °C. [48]

Para iniciar el crecimiento de nanotubos, se mezclan dos gases en el reactor. Un gas de proceso tal como amoniaco, nitrógeno, hidrógeno y otro gas que se usa como fuente de carbono, como acetileno, etileno, etanol, metano, etc. Los nanotubos crecen en el lado del catalizador de metal. El gas que contiene carbono se descompone sobre la superficie de las partículas catalíticas, y el carbono es transportado a los límites de la partícula, donde se forman los nanotubos. Este mecanismo está todavía en fase de estudio y discusión. Las partículas catalíticas pueden permanecer sobre las puntas de crecimiento de los nanotubos durante el proceso de crecimiento, o continuar sobre la base del nanotubo, dependiendo de la adhesión entre las partículas catalíticas y el sustrato. [49]

CVD es un método muy frecuente para la producción comercial de nanotubos de carbono. Para este propósito las nanopartículas de metal, se mezclan cuidadosamente con un soporte catalizador por e.g. (MgO, Al₂O₃, etc.); para incrementar el área de superficie específica, en aras de una mayor producción de la reacción catalítica “defeedstock” con las partículas de metal. Otra cuestión de la ruta de síntesis es la eliminación del soporte catalítico mediante un tratamiento ácido, lo que algunas veces podría llevar a la destrucción de la estructura original de los nanotubos. Algunos soportes catalíticos alternativos que son solubles en agua, han demostrado ser más efectivos para el crecimiento de nanotubos. [50]

Si se genera un plasma, aplicando un intenso campo eléctrico durante el proceso de crecimiento (deposición del vapor químico aumentada por plasma); entonces el crecimiento del nanotubo seguirá la dirección del campo eléctrico. [51]

Ajustando adecuadamente la geometría del reactor, es posible sintetizar nanotubos verticalmente alineados, e.g., perpendiculares al sustrato, una morfología que ha sido del interés de los investigadores interesados en la emisión de electrones por parte de nanotubos.

De manera usual, sin la presencia del plasma, los tubos resultantes están orientados aleatoriamente. El resultado es parecido a un "bowl de spaghetti" de carbono. Bajo ciertas condiciones de reacción, incluso en ausencia de campos eléctricos o plasmas, los nanotubos



crecerán espaciados estrechamente y mantendrán una dirección de crecimiento vertical. El resultado es una densa matriz de tubos reensamblados a modo de alfombra o bosque. [52]

De los métodos desarrollados para la síntesis de nanotubos, la técnica CVD se muestra la más prometedora para la escala industrial en términos de relación precio/unidad. Hay ventajas adicionales para la síntesis de nanotubos por CVD. De los diferentes métodos de obtención de nanotubos, CVD es la única técnica capaz de lograr un crecimiento directamente sobre un sustrato determinado. En las demás técnicas, los nanotubos deben ser recopilados posteriormente. Los lugares de crecimiento son controlables por deposición cuidadosa de un catalizador. Además no hay otros métodos de crecimiento, por ahora, que se hayan desarrollado para producir nanotubos alineados verticalmente.

En el año 2007, un grupo de la Universidad de Meijo, desarrolló una técnica CVD para el crecimiento de nanotubos de carbono a partir del alcanfor [53]. Otro grupo de investigadores de la Universidad de Rice, se ha concentrado en diseñar métodos para la producción de cantidades apreciables de nanotubos de gran longitud y pureza de una conformación particular [54]. La forma de acometer el problema, se basa en hacer crecer fibras largas a partir de las semillas que provienen de un único nanotubo cortado. En los análisis de las muestras se comprobó que todas las fibras obtenidas resultaron ser del mismo diámetro y tipo del nanotubo original. Más adelante se espera una mejora en la producción y longitud de los nanotubos, para que puedan usarse en aplicaciones industriales. El crecimiento CVD de nanotubos multicapa, lo usan actualmente algunas compañías para producir toneladas de materiales, entre las que se encuentran: Arkema, Bayer, Hyperion Catalysis, Mitsui, Nanocyl, NanoLab, Nanothinx, y Showa Denko. [55]

1.2.3. NANOCOMPUESTO POLIMERO / NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanocompuestos son materiales formados por dos a más fases donde al menos una de estas fases tiene una de sus tres dimensiones en escala nanométrica. Los nanocompuestos a base de polímero- silicatos laminados han atraído la atención a causa de sus sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas con respecto a polímeros puros y materiales compuestos con relleno convencional. Estas están en función de la organización de las láminas en la



matriz polimérica, formando así diferentes tipos de morfología: intercalados, exfoliados o ambas. La morfología o estructura de los nanocompuestos depende no solo de la compatibilidad entre la fase orgánica e inorgánica sino del método de mezclado y de su dispersión. Generalmente se encuentra que los nanocompuestos poliméricos dan origen a materiales cuyas propiedades físicas han demostrado ser muy superiores al compuesto convencional. [56]

En los plásticos, los nanotubos de carbono se emplean para mejorar las propiedades de resistencia, tenacidad, flexibilidad y conductividad, y se prevé que su aplicación está en la fabricación de plásticos muy robustos, hechos de la misma forma que el concreto reforzado, en aplicaciones como aspas de turbinas, que puedan ser más ligeras y largas que las actualmente disponibles. Los primeros usos se han hecho en aplicaciones deportivas, haciendo palos de hockey o bates de beisbol que son más resilientes, resistentes y livianos. [57]

Uno de los campos más prometedores para el uso de nanotubos de carbono es la preparación del nanocompuesto polímero/CNT (PCN) [58]. Dependiendo de las propiedades deseadas del PCN, se han explorado una diversidad de polímeros para producir nanocompuestos con nanotubos de carbono, los cuales incluyen polímeros amorfos, tales como poliestireno, poli (metacrilato de metilo), polímeros de varilla rígida como poli (p-fenileno benzobisoxazol), polímeros reticulables tales como polímeros epoxi y la realización como polianilina, polipirrol, etc. [59]. Recientemente, los números de control formados por nanotubos de carbono y polímeros semicristalinos tales como el polipropileno isotáctico (IPP), polietileno (PE), el alcohol de polivinilo, poliacrilonitrilo y poli (ϵ -caprolactona), han sido estudiado [60,61].

1.2.4. DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL

Los fluidos (gas y líquido) se rigen por las ecuaciones en derivadas parciales (PDE), que representan las leyes de conservación de la masa, cantidad de movimiento y energía. Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) es la sustitución de tales sistemas de PDE por un conjunto de ecuaciones algebraicas que pueden ser resueltas usando equipos



computacionales. El objeto del estudio también está en la representación aproximada computacionalmente en forma discretizada.

Dinámica de fluidos computacional sin duda ha alcanzado la mayoría de edad en las aplicaciones industriales y la investigación académica. En un principio este campo de estudio estuvo limitado principalmente a las áreas de ingeniería de alta tecnología de la aeronáutica y la astronáutica, pero ahora es una metodología ampliamente adoptada para la resolución de problemas complejos en muchos campos de la ingeniería moderna. CFD, derivado de las diferentes disciplinas de la mecánica de fluidos y transferencia de calor, también está encontrando su camino en otras áreas inexploradas importantes sobre todo en el proceso químico, civil, y de ingeniería ambiental. Construcción en la mejora de diseños de sistemas y optimización realizados en equipos existentes a través de simulaciones computacionales se han traducido en una mayor eficiencia y menores costos de funcionamiento. Con los problemas del calentamiento global y el aumento de la población mundial, los ingenieros en las industrias de generación de energía están muy confiados en CFD para reducir el desarrollo y los costes de diseño. Estos estudios computacionales actualmente se están realizando sobre cuestiones relacionadas con las tecnologías de energía limpia y renovable, así como cumplir con estrictos retos de regulación de control de emisiones y reducción sustancial de contaminantes ambientales. [62]

Mecánica de fluidos es esencialmente el estudio de los fluidos, ya sea en movimiento (fluido dinámico) o en reposo (líquido estacionario). CFD se dedica sobre todo a las anteriores, los fluidos que están en movimiento, y cómo el comportamiento de flujo de fluido influye en los procesos de que puede incluir la transferencia de calor y posiblemente reacciones químicas en flujos de combustión. Esto infiere directamente a la descripción dinámica de fluidos que aparece en la terminología. Además, las características físicas del movimiento del fluido puede por lo general ser descrito a través de ecuaciones matemáticas fundamentales, por lo general en forma diferencial parcial, que rigen un proceso de interés y con frecuencia se le llaman ecuaciones gobernantes en CFD. [63]

La parte computacional simplemente significa el estudio del flujo de fluido a través simulaciones numéricas, lo que implica que emplean programas o paquetes de software



realizado en las computadoras digitales de alta velocidad para alcanzar las soluciones numéricas.

CFD se ha convertido en uno de los tres métodos básicos o enfoques que puede ser empleado para resolver problemas en la dinámica de fluidos y transferencia de calor. Tradicionalmente, tanto los métodos experimentales y analíticos se han utilizado para estudiar los diversos aspectos de la dinámica de fluidos y para ayudar a los ingenieros en el diseño de equipos de procesos industriales relacionados con el flujo de fluido y transferencia de calor. Con el advenimiento de la tecnología ordenadores, el aspecto computacional (numérica) se ha convertido en otro enfoque. [63]

En el pasado, el potencial o los usuarios novatos probablemente aprenden CFD invirtiendo una cantidad considerable de tiempo a escribir sus propios programas. Con la creciente demanda de las industrias o incluso dentro de la academia para adquirir el conocimiento de CFD en un marco de tiempo mucho más corto, no es de extrañar que el interés en el abandono de escritura de programas esté aumentando a favor del uso más comercialmente disponible de paquetes de software. Programas CFD polivalentes están ganando poco a poco a la aprobación, y con el avance de los modelos que mejora en resumen la física del flujo, estos paquetes de software también están ganando una amplia aceptación. Son numerosas las ventajas en la aplicación de estos programas de ordenador. Dado que las bases de la escritura y lo mundano de las pruebas de estos códigos informáticos se ha llevado bien a cabo por los "desarrolladores" de las respectivas compañías de software, o potenciales usuarios novatos CFD de hoy se consuelan al no tener que lidiar con este tipo de problemas. Tal programa puede ser fácilmente empleado para resolver numerosos problemas de flujo de fluidos. [64]

CFD en realidad se ha convertido en una poderosa herramienta para ser empleada tanto aplicada de investigación o aplicaciones industriales. Simulaciones y análisis computacionales realizan cada vez más aplicaciones de ingeniería de fluidos que incluyen aviones (Ingeniería aeroespacial), vehículos de motor (ingeniería de automoción), respiración y el flujo de sangre (ingeniería biomédica), el líquido que fluye a través de bombas y tuberías (ingeniería química), los ríos y los contaminantes (ingeniería civil y



ambiental), turbinas y hornos (ingeniería eléctrica), y la natación y el golf (ingeniería de deportes). A través de CFD, se puede obtener un mayor conocimiento de cómo se espera que los componentes de sistemas se lleven a cabo, a fin de hacer las mejoras necesarias para el diseño y optimización. [65,66]

Adicionalmente, los avances significativos en la tecnología virtual y la electrónica están permitiendo a los ingenieros visualizar con rapidez e interrogar a las predicciones de CFD y hacer evaluaciones y juicios necesarios en el diseño de ingeniería. En las industrias, CFD con el tiempo será tan arraigada en el proceso de diseño de nuevos productos de desarrollo va a evolucionar hacia la “ingeniería prototipo cero”. [67]

CFD se basa fundamentalmente en las ecuaciones de la dinámica de fluidos. Ellos representan enunciados matemáticos de las leyes de conservación.

Conservación de masa

La segunda ley de Newton, la velocidad de cambio de impulso es igual a la suma de las fuerzas que actúa sobre el fluido. [68]

Primera ley de la termodinámica, la tasa de cambio de la energía es igual a la suma de la tasa de adición de calor y la tasa de trabajo realizado en el fluido. [68]

Turbulencia

Muchos, si no la mayoría de los flujos de importancia en ingeniería son turbulentos en la naturaleza. El régimen de flujo turbulento es, por lo tanto, no sólo de interés teórico entre los académicos si no una problemática para los ingenieros que necesitan capturar los efectos de la turbulencia en la solución de problemas cotidianos.

Las ecuaciones adicionales para flujo turbulento

Flujos en el régimen laminar se describen completamente por la continuidad y el impulso de ecuaciones. En los casos simples, que se pueden resolver analíticamente. Flujos más complejos pueden tener que abordar numéricamente con técnicas de CFD. Es bien sabido que las pequeñas perturbaciones asociadas con perturbaciones en el fluido de líneas de



corriente de un flujo laminar eventualmente puede conducir a un caótico movimiento aleatorio, una condición turbulenta. Estas alteraciones pueden originarse de la corriente libre del movimiento del fluido, o inducida por la rugosidad de la superficie, donde pueden ser amplificados en la dirección del flujo, en la que se producirá un caso de turbulencia.

El inicio de la turbulencia depende de la relación de la fuerza de inercia a la fuerza viscosa, que se indica por el número de Reynolds, la ecuación. A bajo número de Reynolds, las fuerzas de inercia son más pequeñas que las fuerzas viscosas. Las perturbaciones naturales se disipan y el flujo sigue siendo laminar. A gran número de Reynolds, las fuerzas de inercia son lo suficientemente grandes para amplificar las perturbaciones, y una transición a la turbulencia se produce. Aquí, el movimiento se vuelve intrínsecamente inestable. El resto de las propiedades de flujo de velocidad son diferentes de forma aleatoria y de forma caótica.

La turbulencia está asociada con la existencia de fluctuaciones aleatorias en el fluido. Este comportamiento puede ser ejemplificado por un punto de medición de la velocidad típica como una función de tiempo en algún lugar en el flujo turbulento. La naturaleza aleatoria de los flujos se opone a cálculos basados en las ecuaciones que describen el movimiento del fluido.

Aunque las ecuaciones de conservación siguen siendo aplicables, la variable dependiente como la distribución de la velocidad transitoria debe interpretarse como una instantánea velocidad de un fenómeno que es imposible predecir, se produce la velocidad fluctuante al azar con el tiempo. En su lugar, la velocidad se puede descomponer en un valor medio constante con un componente fluctuante. En general, es más atractivo para caracterizar un flujo turbulento por los valores medios de las propiedades de flujo (U , v , w , p , etc.) con sus correspondientes propiedades fluctuaciones estadísticas (u' , v' , w' , p' , etc.). [68]

A partir de las ecuaciones mencionadas anteriormente, ya sea en condiciones para flujo laminar o turbulento, hay elementos comunes importantes entre estas diversas ecuaciones. Aquí, vamos a presentar la forma tridimensional de las ecuaciones que rigen para conservación de masa, momentum, la energía y la cantidad de turbulencia. Si introducimos



una variable general ϕ y expresamos en ecuaciones todo el flujo de fluido, incluyendo las ecuaciones de temperatura y turbulencia, en forma incompresible de conservación, por lo general se puede escribir como la Ecuación (1.1).

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho V \phi) = \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) + S_{\phi} \quad (1.1)$$

La ecuación es la denominada ecuación de transporte para la propiedad ϕ . Se ilustran los diversos procesos físicos de transporte que ocurren en el flujo de fluidos: la aceleración local y términos de advección del lado izquierdo son equivalentes al término de difusión (Γ = coeficiente de difusión) y el término fuente (S_{ϕ}) en el lado derecho, respectivamente. Lo observa que los términos de origen adicionales en las ecuaciones de movimiento S_u , S_v , y S_w forman parte de los términos del gradiente de presión y sin presión y otras fuentes tales como la gravedad que influyen en el movimiento del fluido, mientras que la fuente adicional S_T término en la ecuación de energía puede contener fuentes de calor o sumideros dentro del dominio de flujo, ρ es la densidad, t es el tiempo, V es el volumen, ϕ es la variable de flujo general y S_{ϕ} es el término fuente de la variable del flujo general. Más detalles sobre la formación matemática se pueden encontrar en la literatura [69,70].

Un método numérico para resolver estas ecuaciones en derivadas parciales (PDEs) se compone de su discretización en una red computacional, la formación de un conjunto de ecuaciones algebraicas, y la solución de las ecuaciones algebraicas. El enfoque de volúmenes finitos es adoptado generalmente por su capacidad de conservación de cantidades de solución [71]. El dominio de la solución se divide en una serie de células conocidas como volúmenes de control. Las ecuaciones que gobiernan son numéricamente integradas sobre cada una de estas células de cálculo o volúmenes de control.

Numerosos modelos numéricos han sido desarrollados para simular el proceso de CVD y una variedad especializada de dinámica de fluidos computacional (CFD) se disponen herramientas como: Fluent [72], PHOENICS [73], Star-CD [74], CFD'ACE [75]. El software de Fluent CFD se comercializa desde 1980 pero desde 2009 ha incorporado proceso por CVD. Este software proporciona la física importante que se requiere para el modelado de reactores CVD, incluyendo química de la reacción en fase gaseosa/superficie,



de varios componentes y la difusión de Soret, la convección natural, radiación no gris con los medios de comunicación participantes, y la capacidad para incluir plenamente a las regiones de flujo compresible.

ANSYS, Inc. Fue fundada en 1970 (Swanson Analysis Systems, Inc.) utilizando aproximadamente 1700 empleados. La mayoría con experiencia en elemento finito y dinámica de fluido computacional. ANSYS Ins., es un software de simulación ingenieril. Está desarrollado para funcionar bajo la teoría de elemento finito para estructuras y volúmenes finitos para fluidos. En esta última década ha comprado un par de paquetes de simulación independientes entre ellos Fluent, con esto ha adquirido un papel importante en la industria del software en simulación computacional en el mercado industrial y académico siendo uno de los principales distribuidores a nivel mundial. [76]

1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Uno de los aspectos más importantes en las características de los CNTs es el control de todos y cada uno de los parámetros y variables que intervienen en el proceso en cualquier método de producción. La deposición química de vapor es uno de los métodos más eficaces en la síntesis de nanotubos de carbono en la relación de producción y costos. El modelo general del reactor CVD para obtención de CNTs [77], fue modificado y adoptado a nuestras condiciones de síntesis. Por este método se producen nanotubos de carbono de pared múltiple a partir de ferroceno como catalizador y benceno como fuente de carbono. Con este método de producción se tienen variables a controlar como temperatura de reacción, temperatura de precalentamiento, flujo de gas portador, cantidad de reactivos (fuente de carbono y catalizador) y geometría del reactor. Un diagrama del reactor por CVD para la producción de CNTs se muestra en la Figura 1.5.

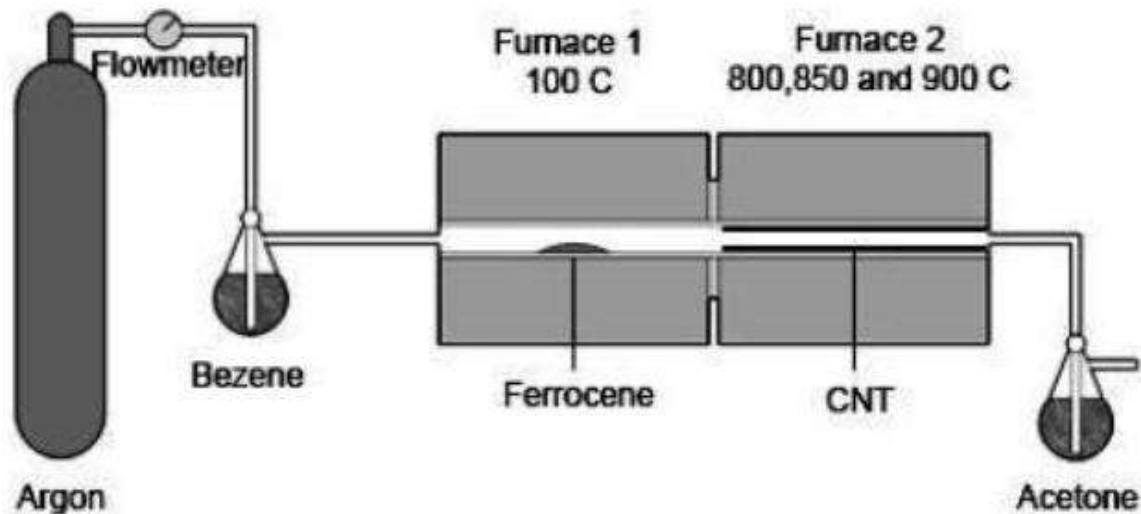


Figura 1.5. Diagrama de producción de CNTs por CVD.

Las temperaturas de pirolisis del benceno [78] están en un rango de 650-850 °C, de tal manera las temperaturas también fueron elegidas porque la investigación sobre el tema ha dado buenos resultados por el método de CVD [79] y a un flujo bajo para obtener un flujo laminar o una disminución en la turbulencia del flujo. En este estudio, los nanotubos de carbono se producen por deposición química de vapor (CVD) usando dos diferentes variables de proceso: temperatura y flujo. Por lo tanto, a partir de estas condiciones experimentales, se esperan cambios en la morfología y la microestructura de los CNTs producidos.

Se prepara un nanocompuesto de un polímero con CNTs, estos nanocompuestos deben poseer buenas propiedades mecánicas, excelentes conductividades eléctrica y térmica, que se consideran atributos útiles para muchas aplicaciones en la industria [80]. Sin embargo, la alta relación de aspecto y las flexibilidades de los nanotubos de carbono junto con las fuerzas de Van der Waals, causa que los CNTs se observen severamente empaquetados sobre la síntesis [42]. Por otra parte, la naturaleza químicamente inerte de nanotubos de carbono lleva a una pobre capacidad de dispersión y las interacciones débiles de la matriz interfacial del polímero. Con estas probetas se pueden realizar mediciones de dureza Vickers, la ventaja de esta técnica es que los cálculos requeridos son independientes del tamaño del penetrador, y el penetrador se puede utilizar para todos los materiales,



independientemente de la dureza, con el diamante penetrador podían tener mayor dureza medida. Valores Vickers son generalmente independientes de la carga de prueba.

En la reacción química de flujos laminares, tales como los encontrados en la deposición de vapor químico (CVD), es importante el modelado que depende de la hidrodinámica, la transferencia de calor y masa, y las reacciones químicas (incluyendo reacciones de superficie en la pared).

El modelado de las reacciones que tienen lugar en interfaces de gases es complejo e implica varios procesos físico-químicos como la adsorción de las especies en fase gaseosa en la superficie, las reacciones químicas que ocurren en la superficie, y desorción de los gases de la superficie de nuevo a la fase gaseosa. En el estudio de simulación de síntesis, se consideran las reacciones superficiales. Esto proporcionará las condiciones en que se produce el proceso y se pueda optimizar la producción de nanotubos de carbono en los ensayos experimentales. Como se mencionó anteriormente en estos tipos de procesos por CVD intervienen una gran cantidad de variables a controlar y de esto depende cualitativa y cuantitativamente los resultados de las muestras, con esto se pretenden optimizar con cambios en las variables de proceso y en la modificación del reactor de CVD para aumentar la producción.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. OBJETIVO GENERAL

Simular y analizar por CFD la deposición química de vapor (CVD) en la síntesis de nanotubos de carbono para optimizar los parámetros de proceso.

1.4.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ❖ Sintetizar y caracterizar los CNTs.
- ❖ En simulación obtener perfiles de velocidades con diferentes variables de flujo y temperatura.
- ❖ En simulación obtener las concentraciones de reactivos con diferentes variables de flujo y temperatura.



- ❖ En simulación obtener la síntesis química de la deposición de los CNTs con diferentes variables de flujo y temperatura.
- ❖ Validar los resultados experimentales y de simulación.
- ❖ Optimizar con cambios en variables de proceso y en la geometría del reactor por simulación.
- ❖ Sintetizar y medir dureza Vickers de un nanocompuesto en base a CNTs y resina epoxica.

1.5. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad tenemos la necesidad de nuevos materiales que nos ayuden a desarrollar nuevas tecnologías, la nanotecnología nos ayuda a manipular las estructuras de los materiales y formar otros con características muy benéficas para las diversas aplicaciones de la ciencia.

Desde que se conoció la existencia de los nanotubos de carbono se han ido descubriendo sus interesantes propiedades y éstas han abierto un mundo de posibles aplicaciones en las que continuamente se consiguen importantes progresos. Existe actualmente un enorme interés sobre este tema en la comunidad científica que trabaja en el área de nanotecnología.

Aplicaciones de los nanotubos de carbono: electrónica, sensores, instrumentación científica, fotónica, materiales, biotecnología y química, energía y mecánica.

Nuevos procesos de CVD son cada vez más complejos, con los estrictos requisitos que lo hacen más difícil para su comercialización. En el pasado, la optimización del diseño, de los sistemas técnicos se basa generalmente en la experiencia del diseñador, quien analizaba las actuaciones del sistema y modificaba los distintos parámetros del sistema. Este tipo de optimización se vuelve más y más difícil con un número creciente de los parámetros de diseño. La llegada de la capacidad de cómputo de gran alcance a un costo relativamente bajo ha estimulado el desarrollo de modelos numéricos.

Este tipo de optimización se hace más y más difícil con un número creciente de los parámetros de diseño. Con el aumento de los parámetros que necesitan ser controlados y la



complejidad que implica, es difícil obtener una solución analítica para este problema, y es necesario aplicar métodos numéricos. El uso de estos métodos para la optimización de parámetros en combinación con la simulación es un método prometedor para superar este problema. Con estos resultados numéricos y experimentales podemos optimizar los parámetros del proceso de deposición química de vapor de los CNTs. No se puede lograr a través del desarrollo de hardware solamente, debido a que las estrategias convencionales de modelado se basan generalmente en unas solas descripciones físicas, son simplemente incapaces de captar los fenómenos relevantes que ocurren a escalas de espacio y tiempo [81]. Pero obtenemos aproximaciones muy importantes y sobre todo validando con datos experimentales se pueden obtener buenos resultados. Con estos resultados numéricos y experimentales se podrá optimizar y analizar los parámetros de operación del sistema de deposición química de vapor para generar una mayor deposición de CNTs y un mayor grado de pureza en las muestras.

1.6. HIPÓTESIS

Es posible optimizar el crecimiento y la formación de nanotubos de carbón por deposición química de vapor en simulación computacional de dinámica de fluidos variando los parámetros de operación del sistema.

1.7. METODOLOGÍA

Se utilizaron 500 mg de ferroceno $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ que fueron depositados en el tubo de cuarzo en la parte media del primer reactor a $100\text{ }^\circ\text{C}$ con el fin de sublimado el ferroceno y evitar efectos de flotabilidad en el flujo por turbulencia. Más tarde, se inyecta gas argón para desalojar el oxígeno para evitar la formación de dióxido de carbono y para transportar el benceno (que se calienta previamente en un baño de agua a $75\text{ }^\circ\text{C}$) como precursor de carbono. Nanoclusters catalíticos de hierro se forman en la pared de cuarzo del reactor durante la descomposición térmica de vapor del ferroceno, simultáneamente, la pirolisis del benceno y el crecimiento CNT se producen en los centros catalíticos de hierro [77]. Al mismo tiempo, la temperatura en el segundo horno se programa. Una trampa de acetona se coloca en el extremo del reactor con salida a la atmósfera.

El reactor consiste en un tubo de cuarzo horizontal (ϕ int = 2.54 cm, longitud = 80 cm) que es calentada por dos hornos de Thermo Scientific Thermolyne donde crecen CNTs por CVD como se muestra en la Figura 1.6.



Figura 1.6. Los dos hornos y un tubo donde se generan los CNTs.

El proceso descrito anteriormente se mantiene a presión atmosférica y 1 hora de tiempo de reacción. Al final del proceso, el reactor está apagado y su enfriamiento a temperatura ambiente se lleva a cabo por convección natural. Las variables que se van a definir para los experimentos se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Parámetros del reactor para los experimentos, temperatura del segundo horno y flujo de argón.

Temperatura (°C)	Flujo (ml/min)
800	50
	80
	110
850	50
	80
	110
900	50
	80



La resina epoxica de aluminio serie 2040 diseñada para la fabricación de elementos de formación de vacío y estructural. La resina epoxi se presenta en dos componentes: epoxi de aluminio y el endurecedor líquido transparente de color ámbar. La mezcla fue con 20 ml de líquido endurecedor por 0,1 Kg de resina epoxi. Las muestras PCN se hicieron con la resina epoxi y 3% en peso de nanotubos de carbono. El tiempo de curado (solidificación) fue de 4 h. Más tarde se trató térmicamente en una mufla Felisa Modelo FE360 durante 1 h, elevando la temperatura de 30 ° C a 150 ° C con el fin de mejorar la resistencia mecánica del polímero. Por último ensayo de dureza de la PCN fue analizada con un indentador de microdureza Vickers (HV), modelo Mitutoyo HM - 124. Las medidas de dureza se realizaron con una aplicación de la fuerza de 0,05 y 0,1 Kg durante 10 s. Con cada prueba se realizaron 5 mediciones y se calculó el promedio de la dureza.

El flujo es simulado para obtener la transferencia de calor, turbulencia, el perfil de velocidades, concentraciones de reactivos en las paredes y deposición de CNTs en las paredes del tubo de cuarzo en la influencia con los cambios de flujo de argón y temperatura de reacción del segundo reactor.

Condiciones y pasos de simulación con variables de flujo y temperatura:

- Geometría y mallado
- Definir Material y composición de fase
- Definir reacciones superficiales
- Condiciones de solución y realizar iteraciones
- Checar convergencia
- Examinar resultados de condiciones de flujo y deposición de CNTs
- Validar con resultados experimentales
- Mejoras en mallado y condiciones de iteración
- Obtener las condiciones para la optimización en la producción de C<s> (CNTs)



La morfología de los CNTs y del PCN obtenidos fue caracterizada con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Jeol mod. JSM-7600F con un voltaje de aceleración de 5 KeV y una distancia de trabajo de 4,5 y 8 mm, lo que permitirá visualizar las dimensiones y estructura de las muestras obtenidas así como sus impurezas. El grado de cristalinidad de los nanotubos de carbono se estudió a partir de los diagramas obtenidos por difracción de rayos X (XRD) recogidos en un difractómetro Bruker Avance D8 (Cu K $\alpha = 0.1506$ nm, $20 \leq 2\theta \leq 85$ con $0,0355$ °/ s), detector PSD-LynxEye, tipo de escaneo locked couple, voltaje 30 kV y corriente 30 mA en parámetros de generador y 1 mm de rejilla en óptica primaria.

La ecuación de Scherrer se ha aplicado en XRD para estimar las dimensiones promedio de grafito nanocristalino en varios materiales de carbono. Se sugiere el uso de esta ecuación para obtener el número promedio de paredes en nanotubos de carbono. La ecuación de Scherrer [82] se puede expresar de la siguiente manera en la Ecuación (1.2):

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.2)$$

Donde K es el factor de forma adimensional, λ es la longitud de onda de rayos X, β es la ampliación de la línea media en la intensidad máxima (FWHM) en radianes, θ es el ángulo de Bragg, L es el tamaño medio de las ordenadas del dominios (cristalino), que puede ser menor o igual que el tamaño de grano.

Este estudio sigue la metodología siguiente en la Figura 1.7.

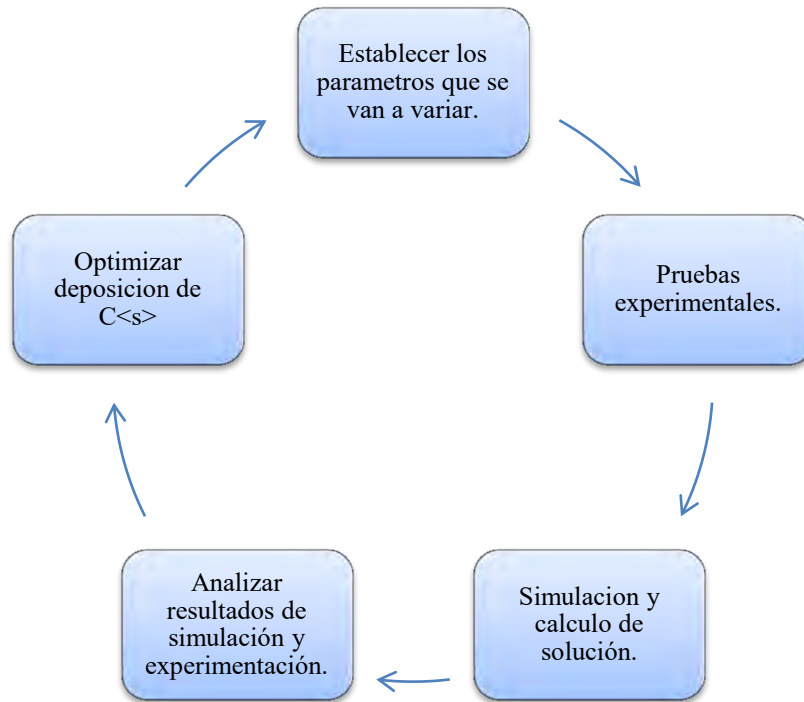


Figura 1.7. Metodología en la producción de CNTs



2. CAPITULO: RESULTADOS

Se realizaron 9 muestras variando la entrada de flujo de argón y la temperatura del segundo horno, donde se presenta la deposición de carbono, estos resultados se observan en la Tabla 2.1. Se muestran las variables utilizadas: el benceno consumido por el flujo del gas portador (argón) y el peso total obtenido de las muestras. A temperaturas de 800 y 850 C se obtuvo mayor cantidad en peso cuando el flujo es de 50 ml/min, a 900 C la cantidad del peso de la muestra aumenta con el aumento de flujo. La cantidad de benceno aumenta debido al incremento de flujo del gas portador (argón), idealmente debería ser una relación lineal entre el flujo de argón y el benceno consumido, pero debido a los errores experimentales y a que no se pudo realizarse una repetición en los experimentos, se observan variaciones importantes en la cantidad de benceno por lo cual en validación con la simulación se omitirán resultados desproporcionados. En el peso total de la muestra, se deben considerar impurezas y otras formas alotrópicas de carbono. La cantidad de ferroceno fue de 500 mg. El flujo tuvo una variación de ± 15 ml/min durante la hora del experimento, debido a la dificultad de controlar flujos muy pequeños como los utilizados en los procesos de CVD.

Tabla 2.1. Resultados experimentales.

Temperatura (°C)	Flujo (ml/min)	Benceno (ml)	Muestra (mg)
800	50	25	1716.6
	80	13	570.5
	110	43	977.5
850	50	7	1650.2
	80	18	860.2
	110	40	611.6
900	50	1	605.3
	80	24	1427.4
	110	45	2229.5

2.1. CARACTERIZACIÓN

2.1.1. FESEM

Las imágenes obtenidas por FESEM de los CNTs sintetizados a diferentes flujos y temperatura constante de 800 °C, se muestran en las Figuras 2.1, 2.2, 2.3. Es posible observar en la Figura 2.1 que con un flujo de alimentación de 50 ml/min se producen sólo algunos CNTs, con una distribución de diámetro de 9-111 nm. Además la imagen sugiere que los CNTs no están totalmente formados.

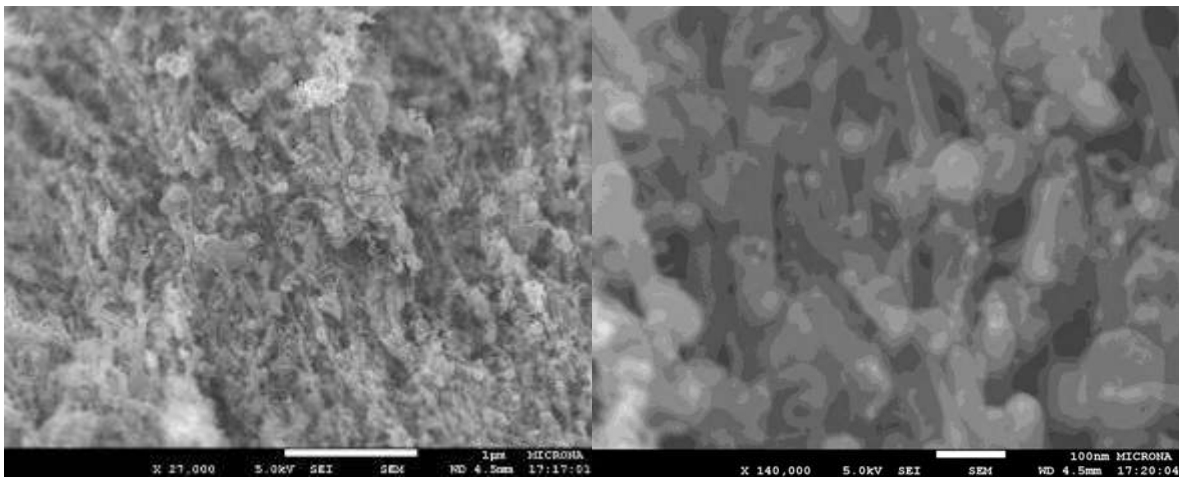


Figura 2.1. Temperatura de 800 °C y flujo de 50 ml/min.

Con el aumento del flujo de alimentación hay mayor proporción de CNTs presentes en las muestras. Como podemos observar en la Figura 2.2 (80 ml/min) y la Figura 2.3 (110 ml/min) la distribución del diámetro es más estrecha de entre 14 y 75 nm y de 10 a 74 nm, respectivamente. La longitud CNT parece no estar afectada para este parámetro. Los CNTs con mayor longitud se obtuvieron con un flujo de 80 ml/min.

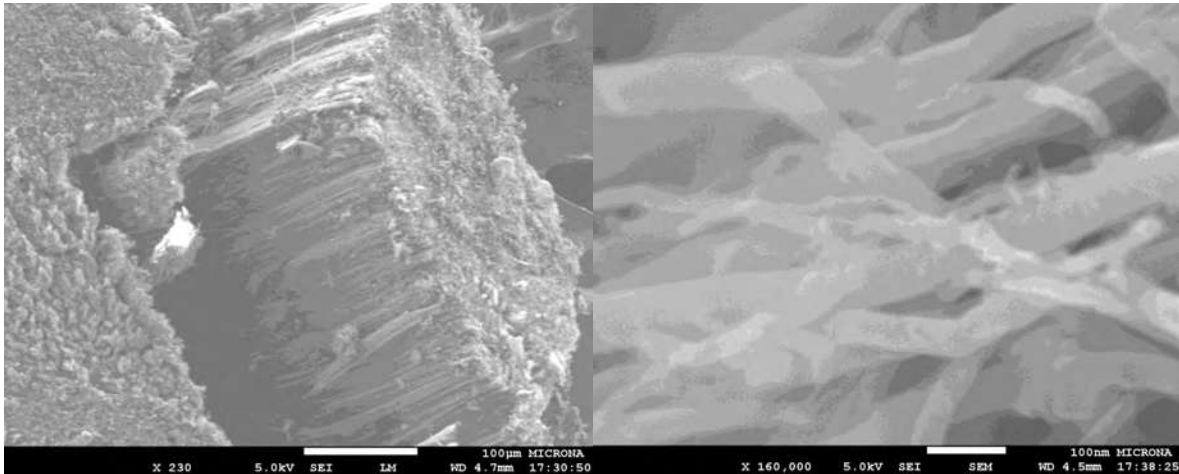


Figura 2.2. Temperatura de 800 °C y flujo de 80 ml/min.

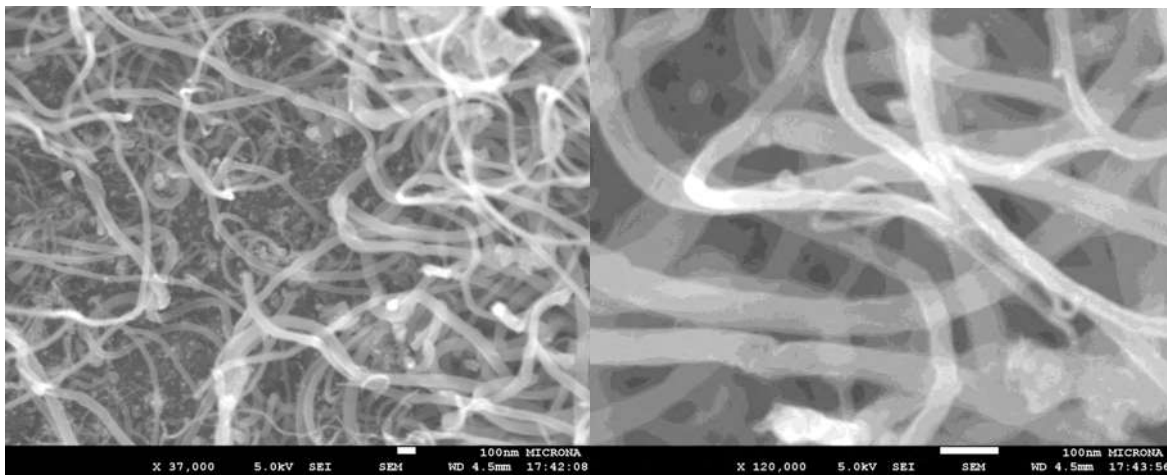


Figura 2.3. Temperatura de 800 °C y flujo de 110 ml/min.

Las Figuras 2.4, 2.5 y 2.6 son muestras obtenidas con temperaturas de 850 °C a diferentes flujos. Con el flujo de alimentación más bajo (50 ml/min) se producen sólo algunos CNTs, esto se observa en la Figura 2.4, como ocurre en la muestra producida de 800 °C con el mismo flujo de alimentación y presentado previamente en la Figura 2.1.

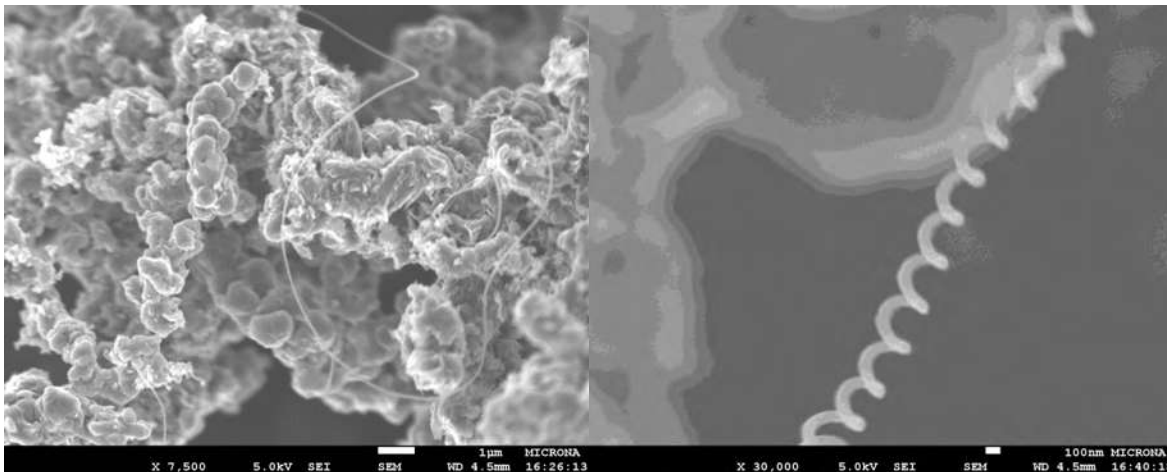


Figura 2.4. Temperatura de 850 °C y flujo de 50 ml/min.

Con el aumento del flujo de alimentación de 80 y 110 ml/min, una mayor proporción de CNT a 80 ml/min Figura 2.5. Además se detectó una reducción en la cantidad de CNT a 110 ml/min Figura 2.6. Con 80 ml/min, se obtuvo una longitud de CNT de hasta 120 μm . Por otra parte el diámetro exterior se reduce con el aumento del flujo de alimentación produciendo diámetros aproximados de 72, 40 y 41 nm a 50, 80 y 110 ml/min, respectivamente.

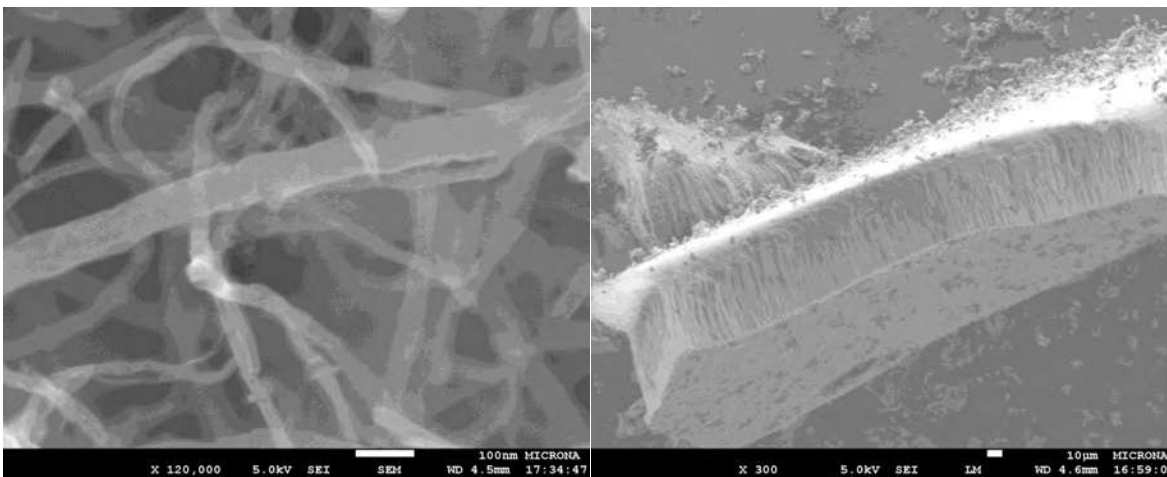


Figura 2.5. Temperatura de 850 °C y flujo de 80 ml/min.

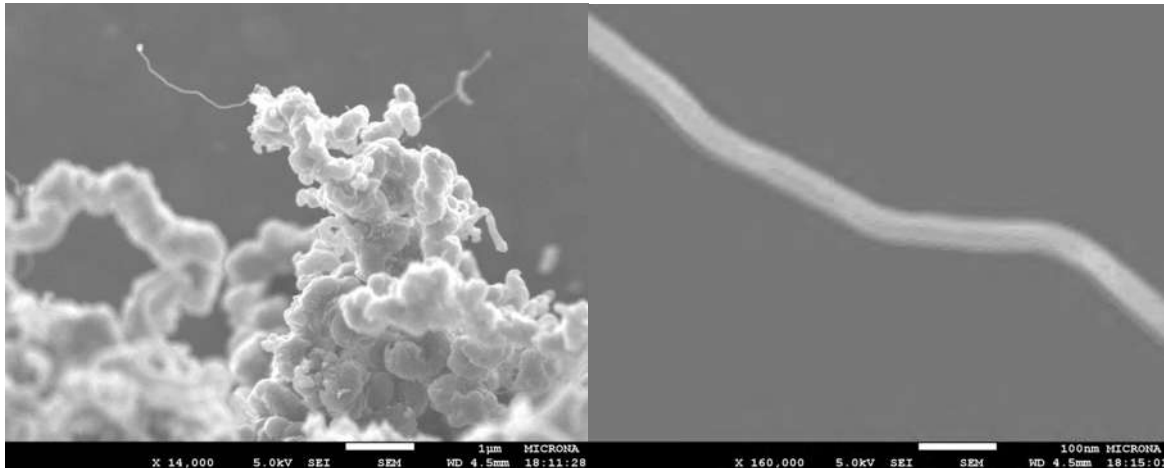


Figura 2.6. Temperatura de 850 °C y flujo de 110 ml/min.

Los CNTs obtenidos a temperatura de 900 °C se muestran en las Figuras 2.7, 2.8 y 2.9. Las muestras parecen estar formadas principalmente de partículas redondeadas hechas de carbono como sugiere la espectroscopia de energía dispersiva (EDS) análisis a partir del sistema acoplado al microscopio FESEM. A partir de las condiciones de síntesis, pensamos que estas partículas podrían ser algún tipo de carbón black, tal como se ha descrito en investigaciones realizadas sobre el tema [83]. Las observaciones de FESEM indican que la cantidad de CNT se incrementa con el flujo de alimentación. La longitud observada de la CNT es 3 a 120 micras y un diámetro de 8 a 144 nm.

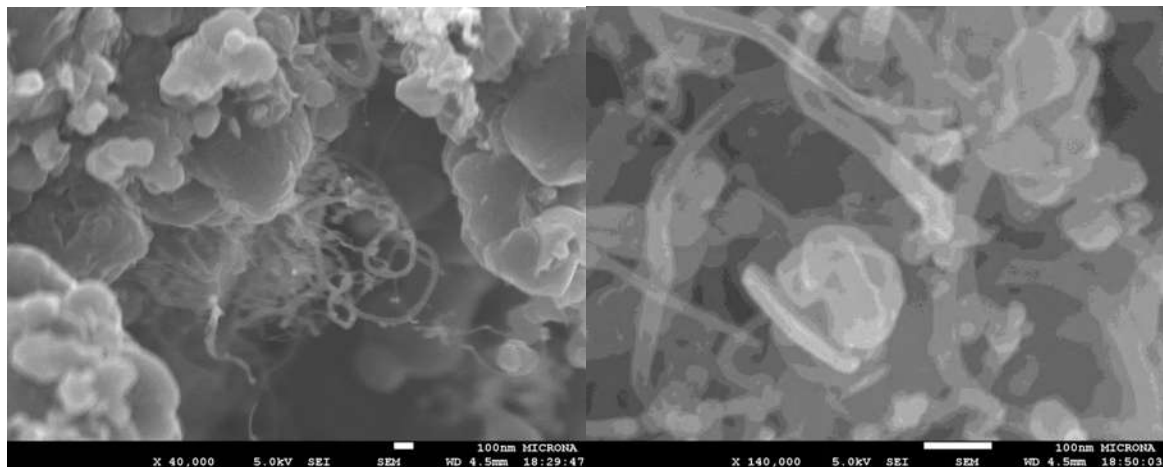


Figura 2.7. Temperatura de 900 °C y flujo de 50 ml/min.

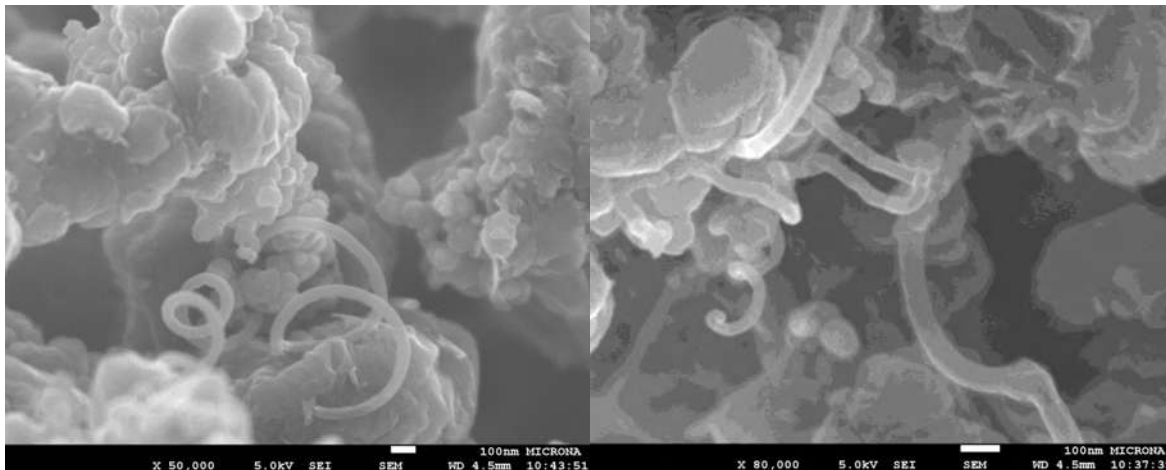


Figura 2.8. Temperatura de 900 °C y flujo de 80 ml/min.

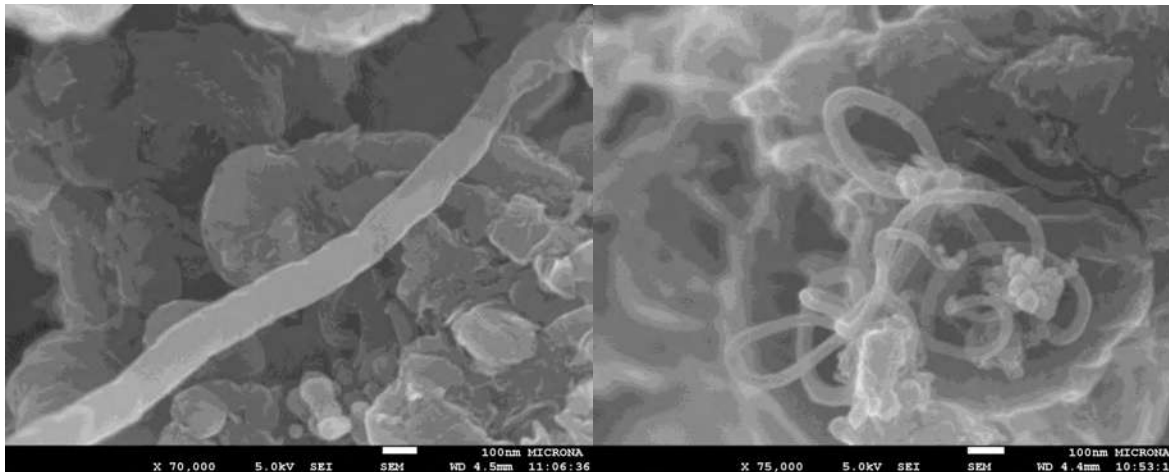


Figura 2.9. Temperatura de 900 °C y flujo de 110 ml/min.

A partir de las micrografías FESEM descritos antes, se obtuvieron las dimensiones promedio (longitud y diámetro) de los CNTs que se encuentran en las muestras y se recogen en la Tabla 2.2. Se puede observar a 800 °C que el diámetro medio (de 100 mediciones) se incrementa cuando aumenta el flujo, sin embargo longitud parece que no tiene ninguna relación con los cambios de flujo, pero la mayor longitud fue a 80 ml/min en las tres temperaturas. A 800, 850 y 900 °C cuando el flujo aumenta el porcentaje de carbono aumenta también. A 850 y 900 °C, el incremento del flujo aparentemente no tiene influencia en el diámetro medio y la longitud de los nanotubos de carbono. A 50, 80 y 110 ml/min cuando la temperatura aumenta, se puede observar una pequeña disminución en el



porcentaje de carbono. Los porcentajes de los elementos se analizaron semi-cuantitativamente por EDS (Espectroscopia de Energía Dispersa).

Tabla 2.2. Características de los CNTs

Temperature [°C]	Flow [ml/min]	Average Diameter [nm]	Length [μ m]	C [weight %]
	50	29	64	93
800	80	37	110	94
	110	39	20	96
	50	72	70	93
850	80	40	120	93
	110	41	30	97
	50	49	10	81
900	80	55	12	85
	110	41	3	89

Se muestra un histograma de los diámetros medidos en las micrografías obtenidas por FESEM en la Figura 2.10. En la Figura 2.10(a) se muestran los diámetros a temperatura constante 800 °C en un rango de 0 a 110 nm de 100 mediciones hechas en las micrografías, se observa una frecuencia en los resultado de entre 10 y 40 nm para diferentes flujos. En la Figura 2.10(b) se muestra el histograma para flujo constante de 80 ml/min a diferentes temperaturas, en 800 y 850 °C se concentra la mayor parte de entre 10 y 50 nm de diámetro, mientras tanto a 900 °C se encuentra entre 40 y 70 nm.

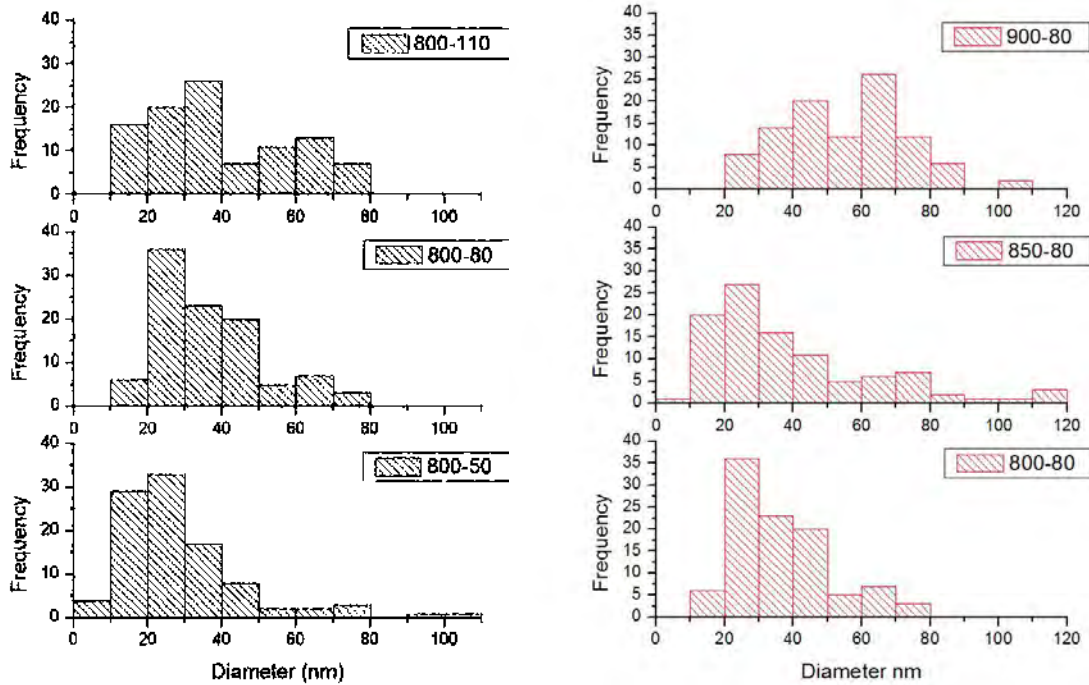


Figura 2.10. Histogramas de diámetros de los CNTs.

2.1.2. EDS

En la Figura 2.11(a) se muestra el área donde se realizó una prueba EDS en el sistema acoplado al equipo FESEM, en la Figura 2.11(b) se muestra el espectro de los elementos presentes en el área de barrido. En la Tabla 2.3 se muestra el porcentaje de los elementos presentes. Con 94 % de carbono presente en la muestra.

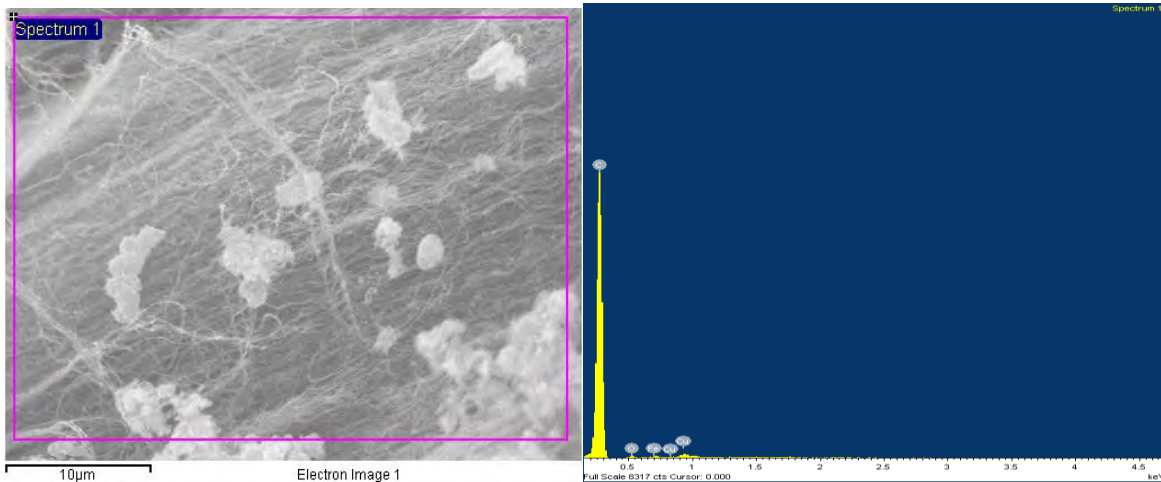


Figura 2.11. (a) Área donde se realiza análisis EDS y (b) Espectro del análisis EDS de CNTs sinterizada a 800 °C y un flujo de 80 ml/min.

Tabla 2.3. Porcentaje de los elementos presentes en la muestra de CNTs sinterizada a 800 °C y 80 ml/min.

Element	Weight%	Atomic%
C K	93.95	97.17
O K	2.75	2.13
Fe K	1.90	0.42
Cu L	1.41	0.28
Totals	100.00	

2.1.3. XRD

Los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para los nanotubos de carbono se muestran en la Figura 2.12 con diferentes flujos a 800° C. Los diferentes flujos muestran las mismas fases presentes con diferentes intensidades en los picos característicos de los elementos presentes. Se muestra un aumento en el pico 002 ($2\theta \approx 26^\circ$) con la velocidad de flujo de 50 ml/min y con menor pico a 80 y 110 ml/min.

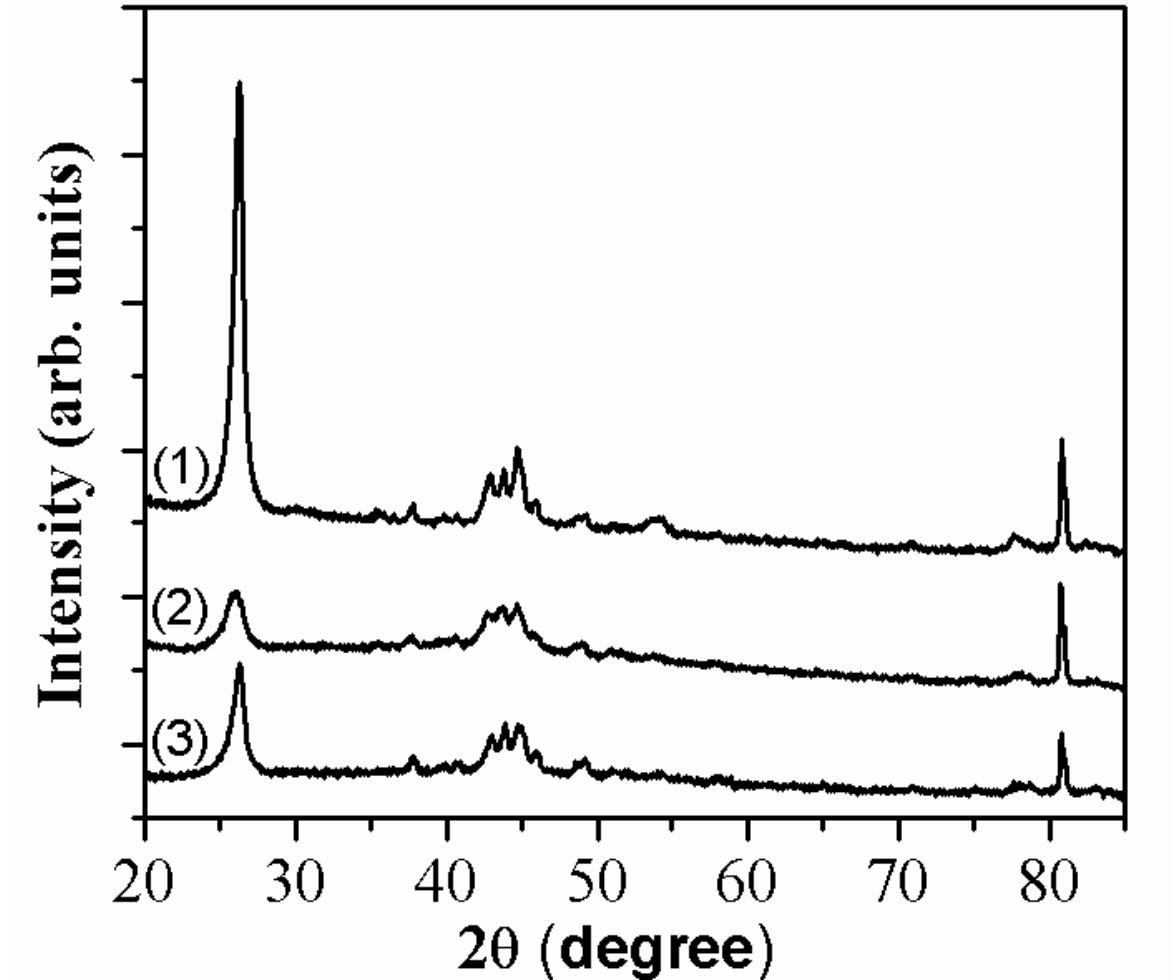


Figura 2.12. Espectro de rayos X de polvo de nanotubos de carbono. a) A 800 C con (1) 50 ml/min, (2) 80 ml/min y (3) 110 ml/min.

Los diagramas de difracción de rayos X recogidos se muestran en la Figura 2.13 con diferentes temperaturas. Todos los patrones muestran el máximo pico 002 ($2\theta \approx 26^\circ$) relacionada con la presencia microcristalina de grafito. Además, los patrones presentan algunos máximos más débiles atribuidos a la presencia de fase α -Fe y la cementita (Fe_3C), las mismas que han sido identificadas por otros investigadores en previos estudios realizados sobre carbono sintetizados con la misma composición [84]. El pico 002 ($2\theta \approx 26^\circ$) mayor a 900 °C y menor a 850 y 800 °C respectivamente, a flujo constante de 80 ml/min.

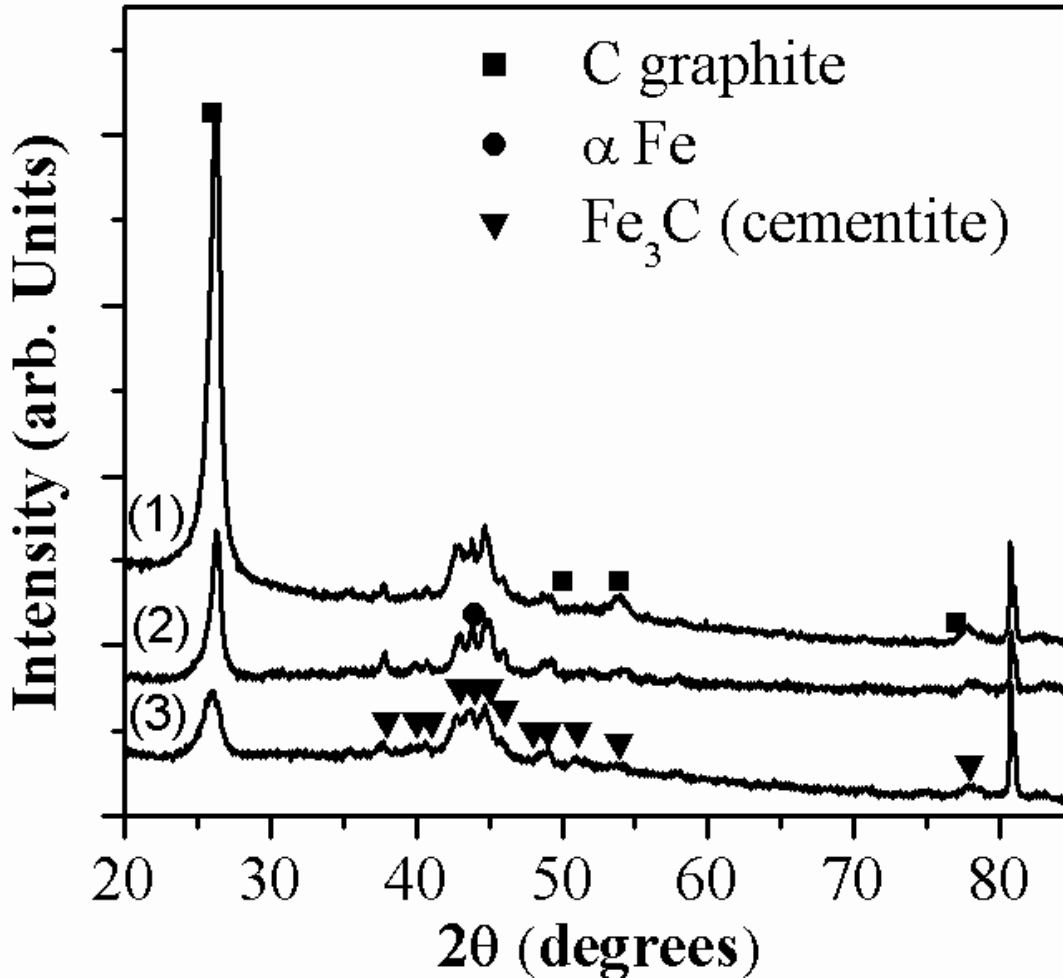


Figura 2.13. Espectro de rayos X de polvo de nanotubos de carbono, a 80 ml/min con (1) 900 C, (2) 850 C y (3) 800 C.

2.1.4. ECUACION DE SCHERER

Desde su formulación, las fórmulas de Scherrer se han aplicado con éxito en XRD con el fin de estimar las dimensiones promedio de los nanocristales en varios materiales de carbono [85]. Después de una breve revisión de las características básicas de la ecuación de Scherrer, se propone la ampliación de su aplicación para estimar el tamaño de los nanocristales de los CNTs y posteriormente el cálculo aproximado del número de paredes en los CNTs por el supuesto de que el espaciado entre capas en grafito (0.335 nm) que es bastante similar a la distancia entre las capas internas de los CNTs de pared múltiple (véase el esquema representativo de la Figura 2.14).

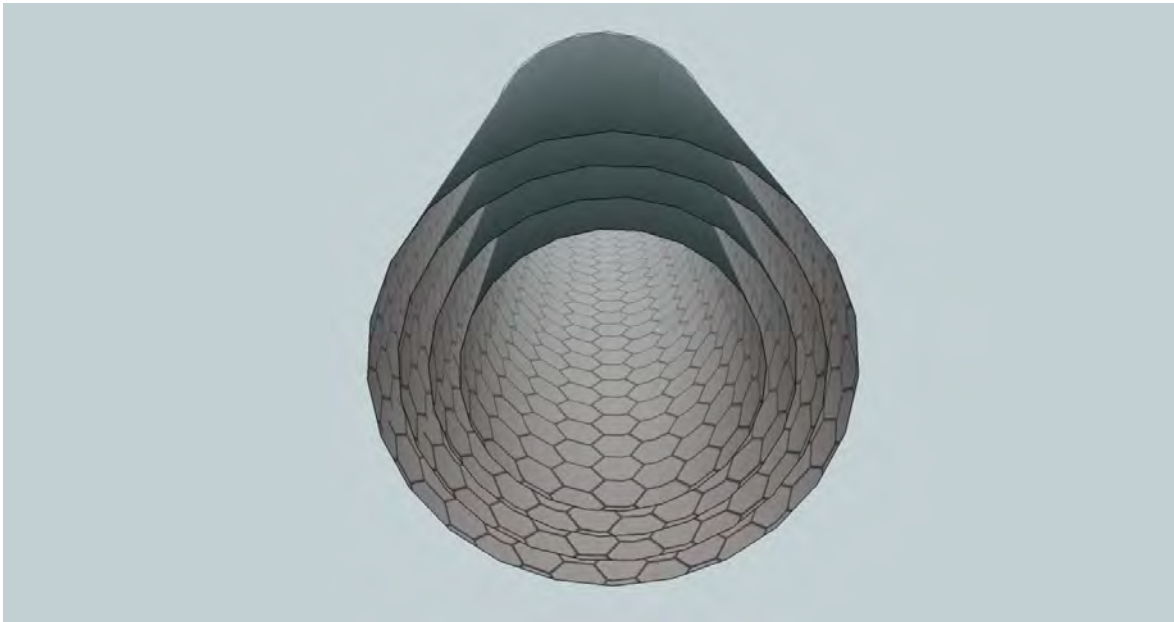


Figura 2.14. Lc en un CNTs del nanocristal.

Por lo tanto, la ecuación de Scherrer se puede expresar en la Ecuación (2.1) para el cálculo en el tamaño de los nanocristales en un CNT [82].

$$Lc = \frac{0.91\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

El factor de forma adimensional tiene un valor típico de aproximadamente 0.9, pero varía con la forma real de la cristalinidad. La ecuación de Scherrer se limita a las partículas a escala nanométrica. Las magnitudes de Lc de los MWCNT consisten en estructuras de nanocristales de grafito en dirección perpendicular a la lámina de grafito. El cálculo del número de paredes se obtiene con la Ecuación (2.2).

$$\text{No. Paredes} = \frac{Lc}{I} \quad (2.2)$$

Donde I es el espaciado entre láminas de grafito que es 0.335 nm. Los resultados se muestran en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4.**Calculo de Lc y del número de paredes de los CNTs

Temperature (°C)	Flow (ml/min)	Lc (nm)	Walls
800	50	13.59	40.58
	80	7.54	22.53
	110	11.28	33.69
850	50	13.48	40.24
	80	12.92	38.56
	110	11.35	33.90
900	50	13.93	41.59
	80	11.34	33.87
	110	10.27	30.65

Con una tasa de flujo de 50 ml/min se tienen 41 paredes de CNT a 800 °C, 40 a 850 °C y 42 a 900 °C. No se observa una gran influencia en las paredes de la CNT con los cambios de temperatura. El número de paredes es de 40 a 42 con flujo de 50 ml/min, de 23 a 39 paredes con flujo 80 ml/min y de 30 a 34 paredes con flujo de 110 ml/min. Se observó una disminución en las paredes de la CNTs cuando el flujo aumenta a temperatura de 850 y 900 °C, a 800 °C el mayor número de paredes es a flujo de 50 ml/min con 41 paredes, 23 paredes con 80 l/min y 34 paredes con 110 ml/min.

Los resultados obtenidos a partir de la ecuación de Scherrer se compararon con las mediciones realizadas en algunas imágenes FESEM. La Figura 2.15 muestra una micrografía FESEM obtenido uno CNT con vista perpendicular al eje óptico de la muestra obtenida a 850 ° C y 80 ml/min. Aquí, las diferencias en el contraste sugieren que el contraste más brillante son las paredes exteriores de carbono del CNT, mientras que el más oscuro podría representar el espacio vacío del diámetro interno del CNT que es ≈ 96 nm. El valor de Lc obtenida con la ecuación de Scherrer es de 13 nm, que es muy cercano al valor

experimental medido de 12 nm. Teniendo en cuenta que L_c es el espesor de la CNT, como se puede observar en la Figura 2.15. Como se mencionó anteriormente, mediante la ecuación 4, con el espesor del CNT observado por FESEM, es posible determinar aproximadamente el número de paredes para un MWCNT.

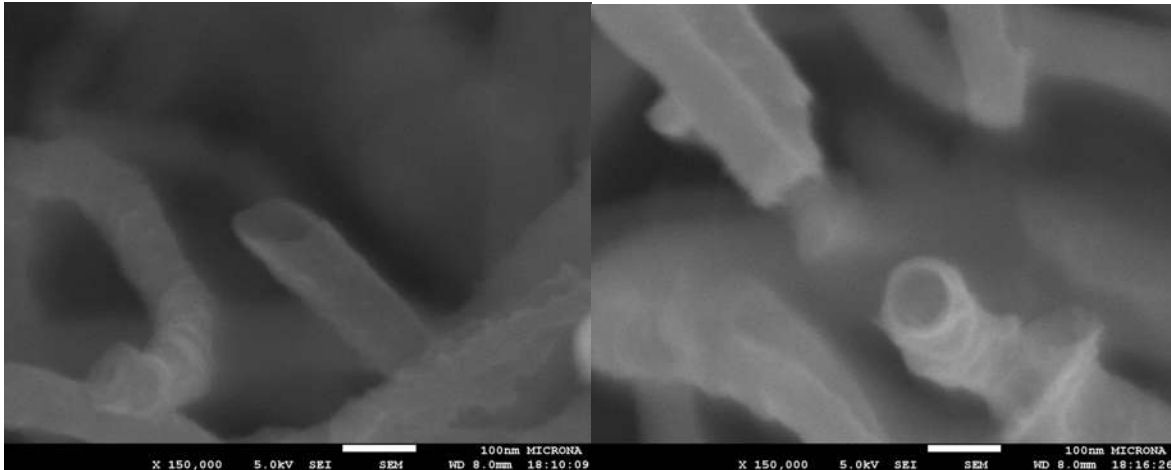


Figura 2.15. CNT en vista superior por FESEM

2.1.5. PRUEBAS MECÁNICAS

En este estudio, se obtiene la dureza con diferentes procesos de producción anteriormente descritos, se realizó una mezcla con resina epoxi para crear nanocompuestos. Los nanocompuestos son sometidos a una prueba de dureza Vickers, con el equipo Mitutoyo 810-129E, que se muestra en la Figura 2.16.



Figura 2.16. Equipo de dureza Vickers.

La Resina Epoxica Serie 2040 con carga de aluminio diseñada para fabricar moldes de formado al vacío, moldes para el vaciado de plásticos y resinas, moldes para fundición de moldes para pantógrafo. La Resina Epoxica S-2040 viene en juego de dos componentes.- Parte 1.- Resina Epoxica con carga de aluminio S-2040 parte 2.- Endurecedor líquido ámbar claro. El resultado se muestra en la Figura 2.17 (a).

En el nanocompuesto el tiempo de curado se da aproximadamente a las 4 horas, se realizó un tratamiento térmico en una Mufla Felisa Mod. FE360 por un tiempo de 60 minutos, subiendo la temperatura de 30 °C a 150 °C alcanzando después de ese lapso alta resistencia mecánica. Las muestras se realizaron con resina Epoxi y un peso del 3 % de CNTs, la muestra se observa en la Figura 2.17 (b). Se observan los cambios en el color como resultado de la adición de CNTs en la matriz PCN.



Figura 2.17. a) Muestra de resina Epoxica. b) muestra del nanocompuesto.

En la Figura 2.18 es posible observar los nanotubos de carbono en una matriz la distribución de muestras de polímero en el que se detecta una mezcla entre la CNT y el polímero, lo que sugiere que el tamaño de grano no es grande, las características de esta morfología se han detectado en otras matrices poliméricas-CNT [86].

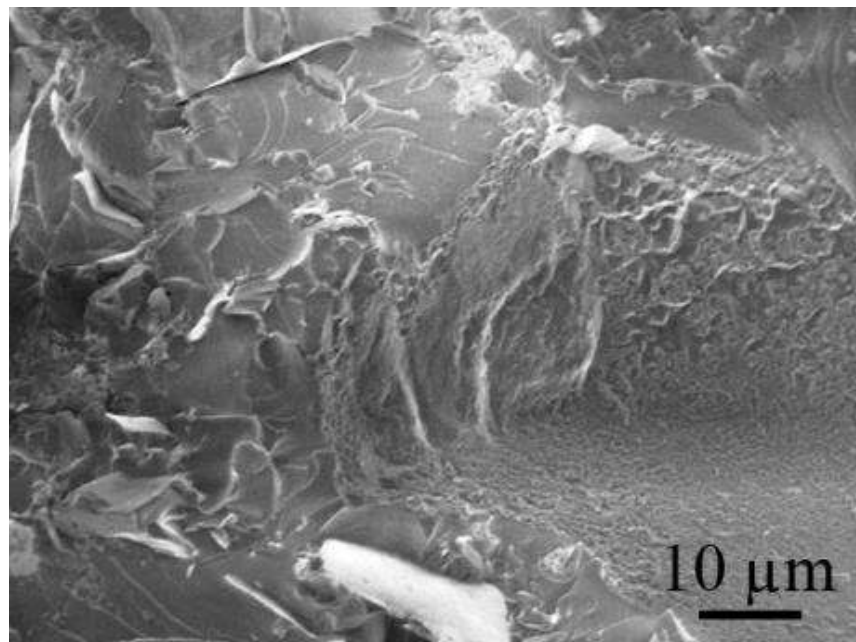


Figura 2.18. Matriz del PCN por FESEM

En la Figura 2.19 se observa en monitor de laboratorio una de las pruebas de la microdureza Vickers a PCN, se miden las diagonales y posteriormente el equipo muestra la dureza obtenida.



Figura 2.19. Huella de la incrustación de diamante.

La dureza inicial de la resina se ha incrementado 92 % en promedio después de que se incorporan los nanotubos. En este estudio, la dureza se analizó como resultado de la variación de los parámetros procesos. La Figura 2.20 muestra la dureza Vickers de nanocompuesto obtenido con CNTs sintetizados a 850 °C para diferentes flujos. Aquí, se obtiene una mayor dureza de 110 ml/min. Se observó un aumento de dureza al aumento de caudal. El nanocompuesto obtenido con CNTs sintetizados con flujo de 50 a 80 ml/min presenta un aumento sustancial de la dureza y con flujo de 80 a 110 ml/min incrementa ligeramente la dureza.

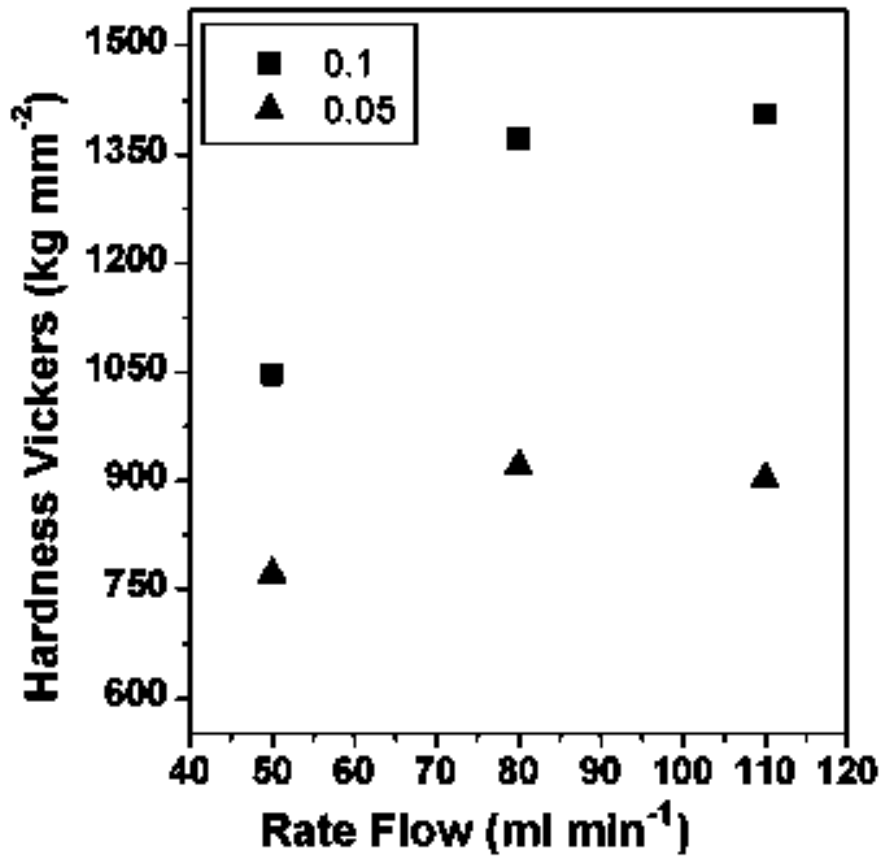


Figura 2.20. Dureza Vickers con cargas de 0.1 y 0.05 Kgf a temperatura constante.

Dado que la mayor dureza se obtiene con una tasa de flujo de 110 ml/min, en la Figura 2.21 se representan las variaciones de la dureza como consecuencia con los cambios de temperaturas de reacción. Como se muestra a la temperatura de 850 °C de obtención de CNTs de nanocompuesto la dureza fue mayor y coincide que la mayor dureza tiene el nanocompuesto con tamaño de Lc de CNT de 11 nm. Nanocompuesto obtenido con CNTs sintetizados a 800 a 850 ° C hubo un incremento en la dureza y a 850-900 ° C de la dureza se redujo.

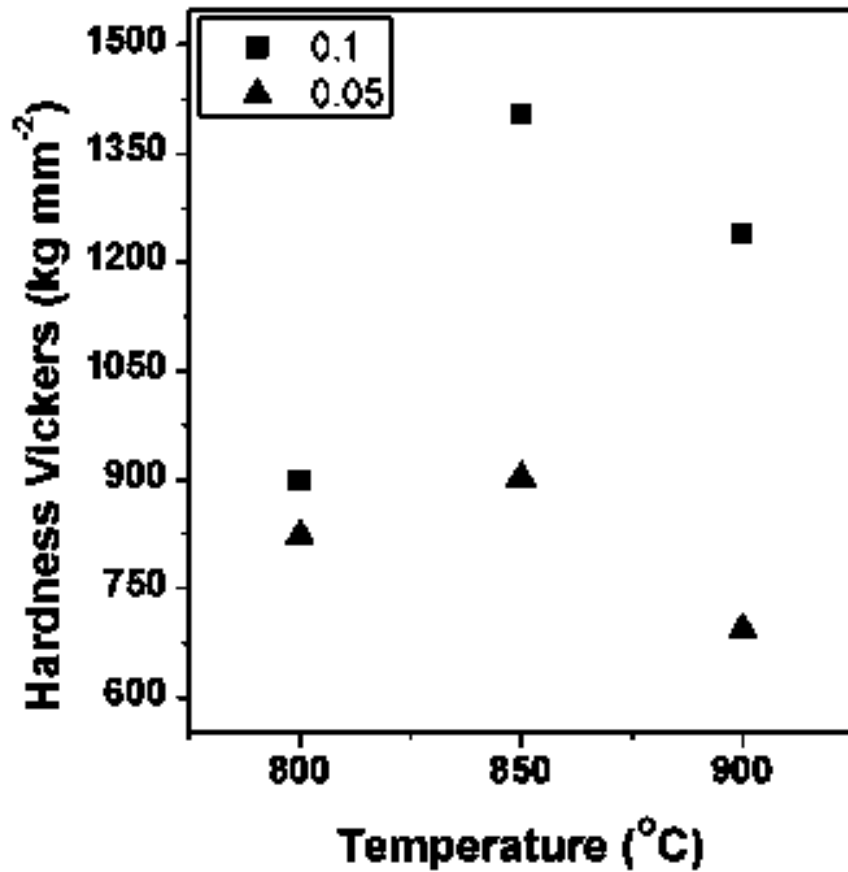


Figura 2.21. Dureza Vickers con cargas de 0.1 y 0.05 Kgf a temperatura constante.

Por lo tanto la dureza más alta es de nanocompuesto a base de CNTs obtenidos a 110 ml/min y 850 ° C como se muestra en la Tabla 2.5.

En base a los resultados anteriores del cálculo de número de las paredes de CNTs con la ecuación de Scherrer, se muestra la influencia producida por la estructura de CNT (en términos de número de paredes) a la dureza de un PCN. Se observa que con una disminución de número de las paredes de CNT la dureza de un PCN es mayor.

**Tabla 2.5.** Dureza en relación con el número de paredes.

Temperature (°C)	Walls	HV (Kg mm ⁻²)
	40.24	881
850	38.56	1145
	33.90	1153

2.2. SIMULACIÓN

En este estudio se ilustra la simulación en la distribución térmica y la aplicación de CFD (dinámica de fluidos computacional) utilizando el software ANSYS CFX, en un reactor de deposición química de vapor para la producción de nanotubos de carbono, con cambios de temperatura y de flujo. Con estas condiciones de síntesis dentro del reactor se analizó la turbulencia, las variaciones de flujo y concentración volumétrica de reactivo en las paredes del reactor, donde ocurre la reacción química y la deposición de los nanotubos de carbono. Los estudios de deposición de los CNTs (carbono sólido Cs) se simula en ANSYS FLUENT. Lo anterior proporciona las condiciones en que se produce el proceso y la predicción en la producción de CNTs en los ensayos experimentales.

2.2.1. ANALISIS TERMICO

En este trabajo se muestra la simulación de un reactor de deposición química de vapor (CVD) para la obtención de nanotubos de carbono. En esta simulación se obtuvo la transferencia de calor en los dos hornos del reactor. Es condición importante en la síntesis por CVD tener flujo laminar a lo largo del segundo horno en las paredes del tubo donde ocurre la deposición de los CNTs. Los rangos de temperatura que se tienen en los hornos varían de 0 a 1100 °C, en las simulaciones obtenidas se manejó una temperatura de 100°C en el primer horno y 750°C en el segundo horno, la velocidad de mezcla en la entrada es 100 ml/min, para así realizar los modelos experimentales y visualizar las condiciones que hay dentro de los hornos.

Se simuló primeramente el análisis térmico en Ansys Multiphysic, se seleccionó un elemento plane55 que puede ser utilizado como un elemento plano con una capacidad de conducción térmica en 2-D. El elemento tiene cuatro nodos con un solo grado de libertad, la temperatura, en cada nodo. Se puede obtener un análisis térmico de estado estable o transitorio. El elemento también puede compensar el flujo de calor de transporte de masa de un campo de velocidad constante. Las características de los materiales utilizados son los siguientes y se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Propiedades de la conductividad térmica

Material KXX.	Conductividad Térmica (W/Km)
Corcho	0.03
Tubo pyrex	1.1
Fibra de vidrio	0.013
Aire	0.024
Argón	0.016
Benceno	0.16

Los dos hornos que forman el reactor son idénticos y por la simetría sólo se dibujó una cuarta parte del reactor y se realizó un mallado mapeado con elementos cuadrangulares, como se muestra en la Figura 2.22.

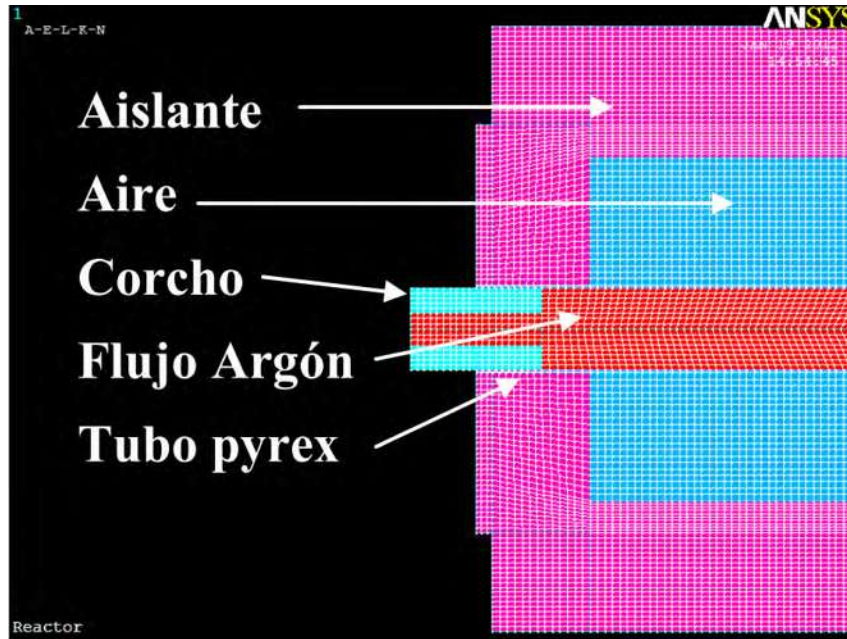


Figura 2.22. Mallado de reactor.

Se sigue con las condiciones de frontera; en el primer horno, se mantiene una temperatura de 100 °C y en el segundo horno a 750°C y una temperatura ambiente de 22 °C, el flujo de argón a la entrada es de 100 ml/min a una velocidad de 0.016 m/s. La simulación de transferencia de calor se consideró en estado estable y sin velocidad de flujo de argón en la entrada. Con estas condiciones se muestran la distribución de temperatura en ambos hornos en la Figuras 2.23.

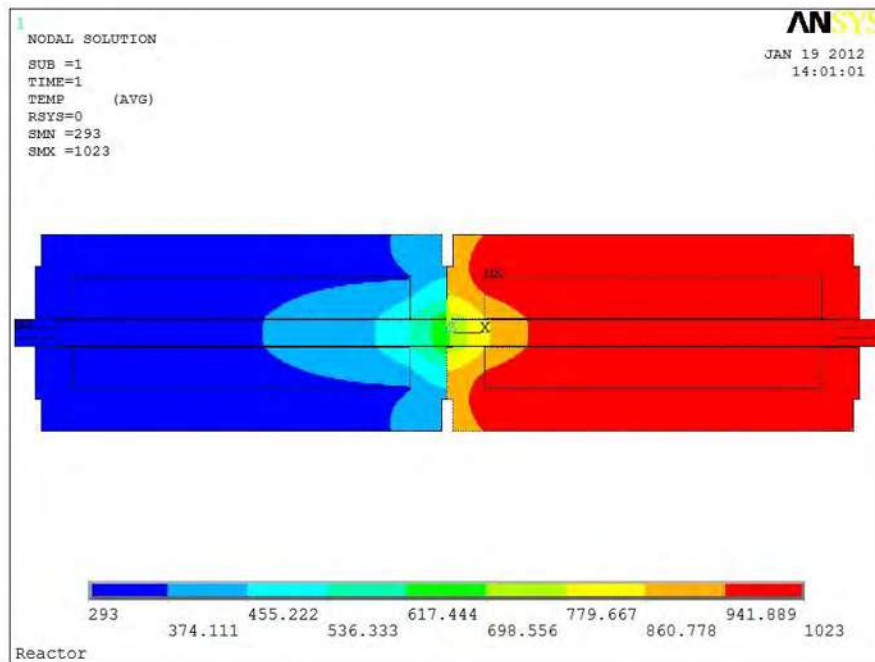


Figura 2.23. Distribución de temperatura en los dos hornos.

En la Figura 2.24 se observa en la unión de los dos hornos los principales cambios de temperatura de 100-750° C. En esta simulación se unió en un mismo elemento de mallado los dos hornos mientras tanto en la imagen anterior solo la continuidad de los elementos está en el fluido de argón y el tubo de cuarzo, pero ambas dan un resultado similar.

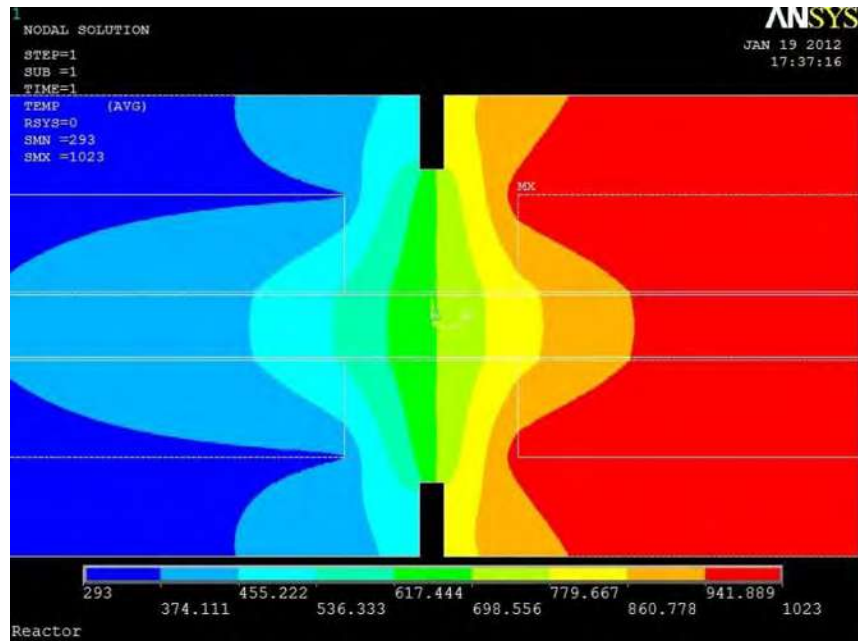


Figura 2.24. Distribución de temperatura entre los dos hornos en Kelvin.

En la gráfica de la Figura 2.25, se muestra el cambio de la temperatura a lo largo de los dos reactores en la parte central del tubo de argón. Las temperaturas en la parte central del flujo muestran una disminución aproximadamente de 7 °C respecto a la temperatura de la pared del tubo de cuarzo que se utilizó como condición de frontera.

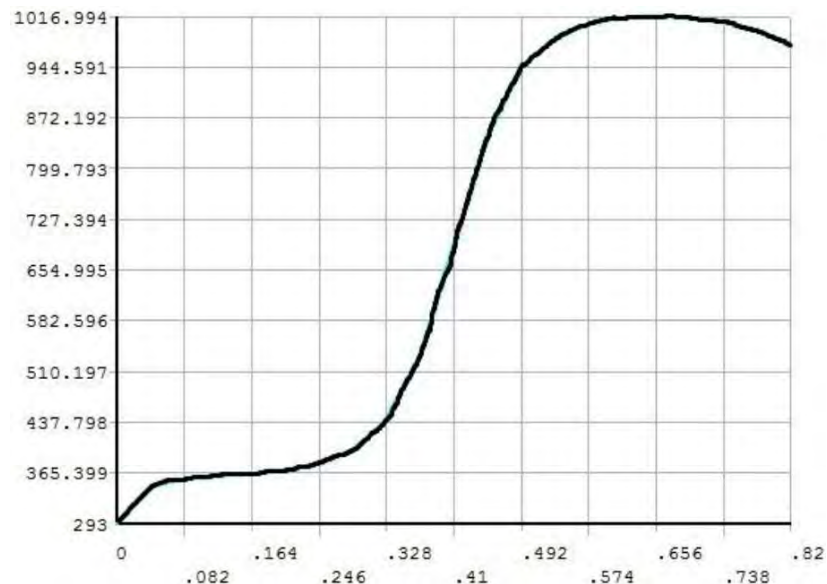


Figura 2.25. Temperatura a lo largo del tubo.

En la Figura 2.26 es la temperatura en la pared exterior del reactor. La discontinuidad es en la parte central donde se unen los dos hornos.

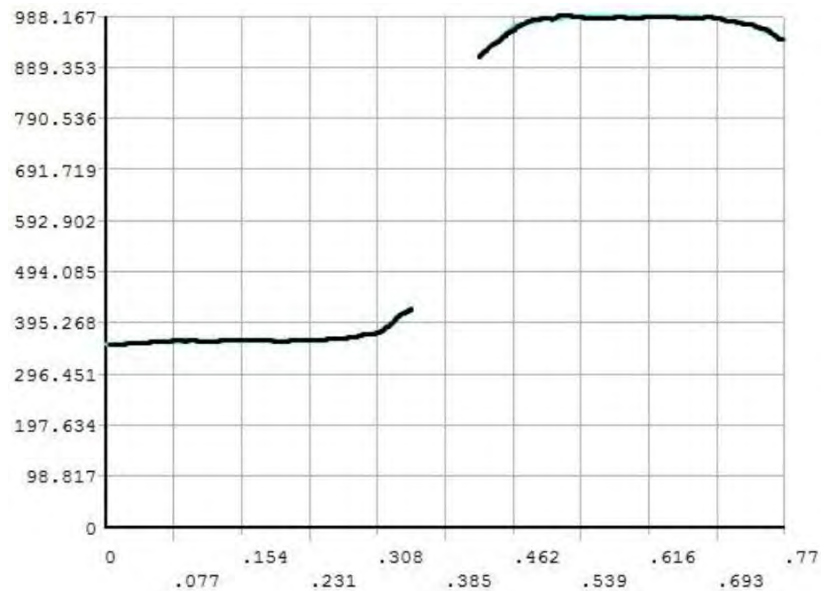


Figura 2.26. Temperatura en la pared externa de los dos hornos.

Se realizó el análisis para el encendido del segundo horno a 750 °C para ver la transferencia en la temperatura hacia el primer horno que se encuentra desactivo a temperatura ambiente. Esto se observa en la Figura 2.27 que alcanza una temperatura de 260 °C en la parte media del primer horno lo que indica que es innecesario el encendido del primer horno durante el proceso debido a la transferencia de calor desde el segundo horno.

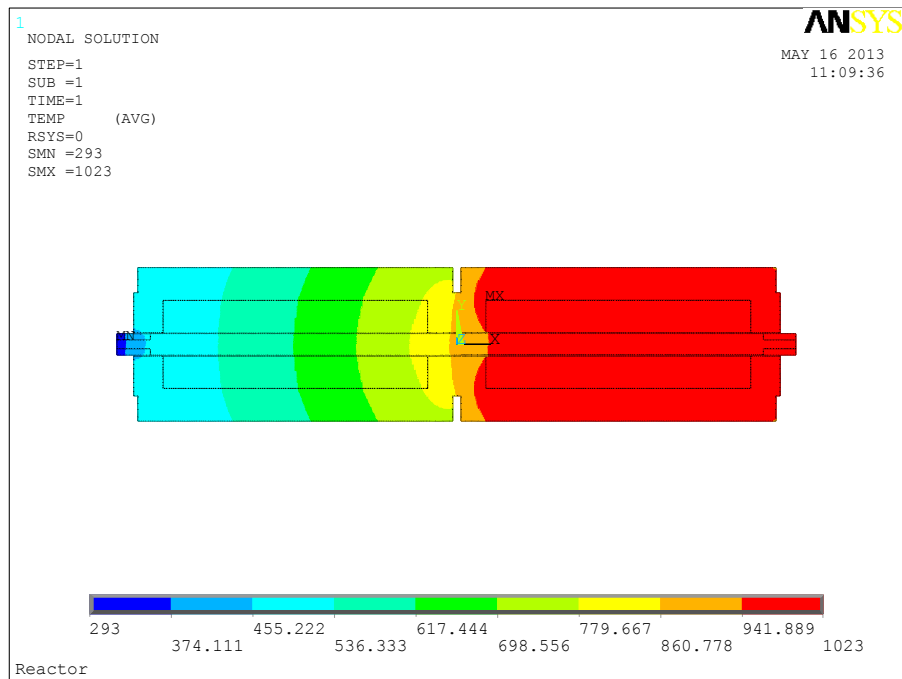


Figura 2.27. Distribución de temperaturas con el segundo horno encendido.

También se realizó un análisis de la simulación en CFX en 3 dimensiones para los cambios de temperatura para validar resultados de simulación anterior en Ansys Multiphysic. En la Figura 2.28 se muestra un plano en el diámetro del tubo con los gradientes de temperatura y con una velocidad flujo de argón a la entrada de 0.016 m/s.

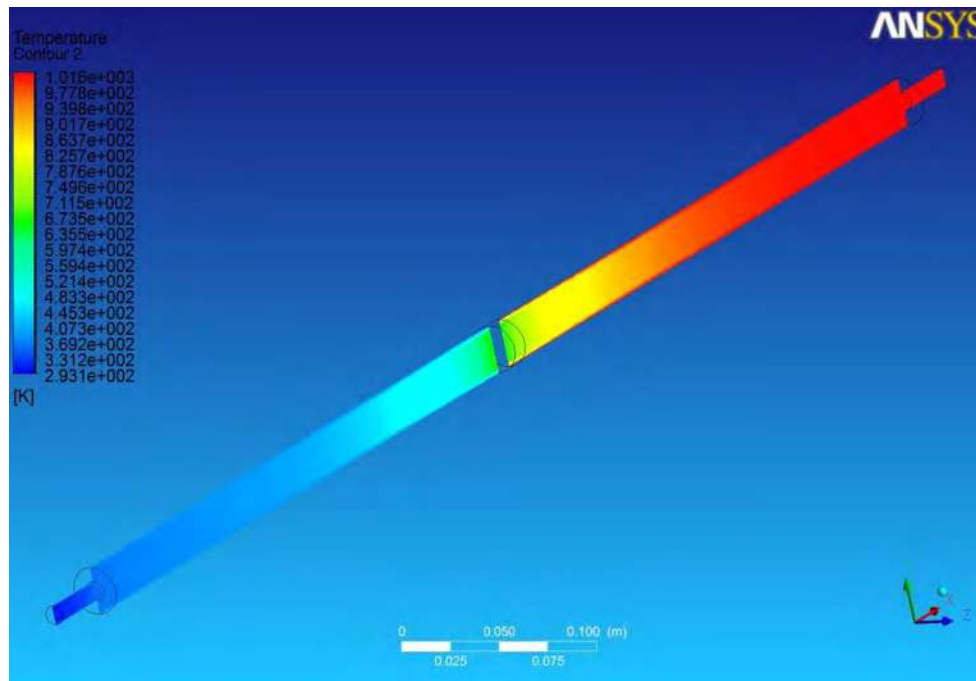


Figura 2.28. Grafica de temperatura referente a la imagen inferior.

Con esta otra simulación se muestran los mismos resultados y se observa que la temperatura se estabiliza a una temperatura cercana a la del proceso de síntesis, cerca de la parte media del segundo horno, donde se prevé la mayor cantidad de deposición de los CNTs.

2.2.2. ANALISIS DE FLUJO

El reactor de CVD se modela tomando solo el análisis de flujo de inlet a outlet, con las fronteras del tubo de cuarzo, para obtener el pre-proceso en las condiciones de simulación, con las variaciones de temperatura en el segundo horno y los cambios de flujo en la entrada (Inlet). En la Figura 2.29 se observa el reactor en la producción de los CNTs por CVD.

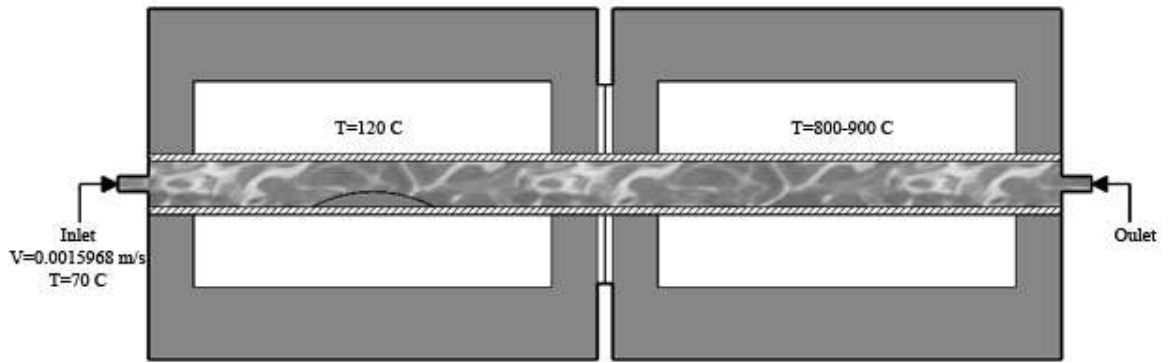


Figura 2.29. Reactor con condiciones de frontera.

Para la simulación se considera el flujo dentro del tubo de cuarzo, esto se puede observar en la Figura 2.30 en 3 dimensiones respecto de la figura anterior, en los límites de frontera con el tubo de cuarzo con la entrada y salida del flujo. Las flechas indican la dirección del flujo y la interconexión en la parte media, es debido a las condiciones de frontera por las dos temperaturas diferentes de los dos hornos pero representa un tubo continuo como se observó en la imagen anterior y en la simulación también se conserva la continuidad con las ecuaciones de cantidad de movimiento, de conservación de masa y de energía.

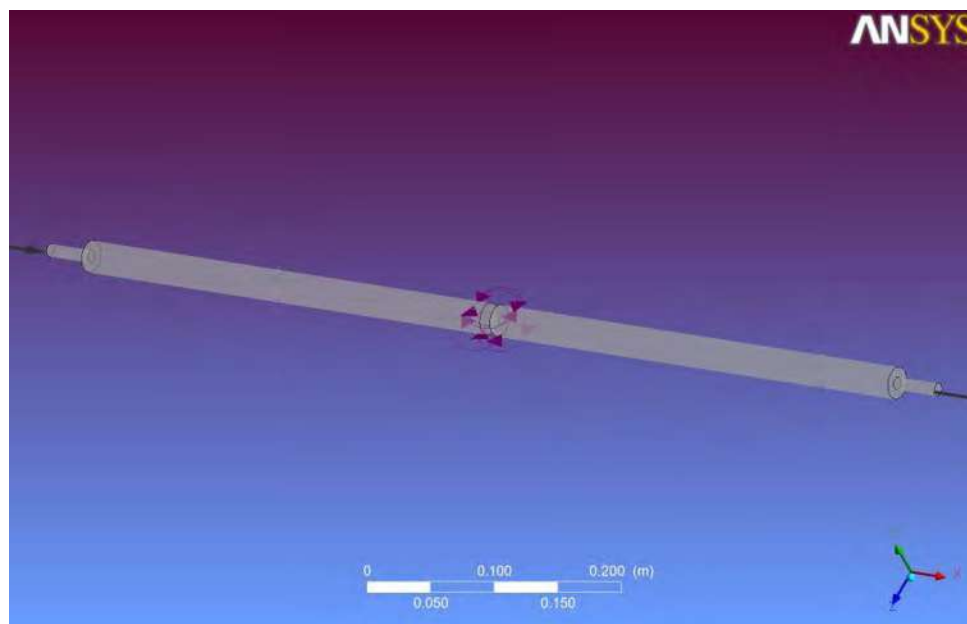


Figura 2.30. Límites de frontera del fluido en el reactor.

En la Figura 2.31 se muestra el mallado del fluido con refinamiento de mallado en las paredes cercanas al segundo horno donde nos interesa el análisis que se realizó sobre las condiciones de flujo y deposición de C_{60} y con un mallado con elementos mayores en el primer horno ya que no es de mucha relevancia para nuestros resultados y reduce el tiempo de cálculo.

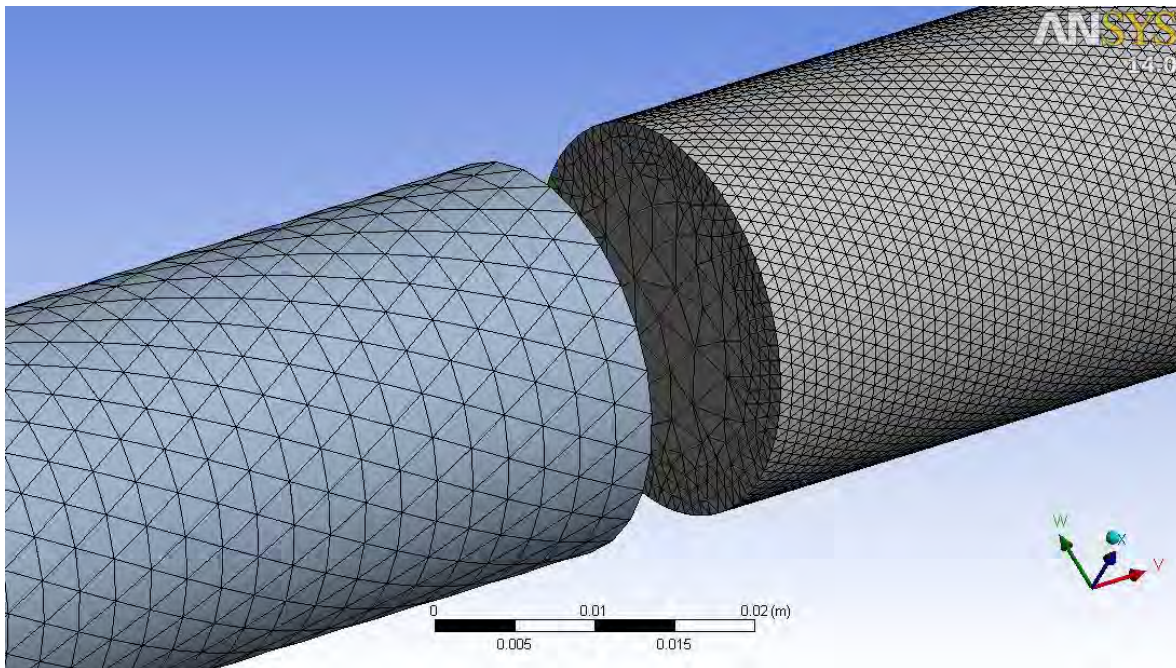


Figura 2.31. Mallado del fluido.

En esta simulación se obtiene la turbulencia, perfiles de velocidad y las concentraciones de benceno con diferentes temperaturas y para cambios de flujo. Es importante en las condiciones de síntesis por CVD tener un flujo laminar a lo largo del segundo horno donde se depositan los CNTs sobre las paredes del tubo de cuarzo. Se consideró flujo turbulento debido a las condiciones de geometría de nuestro reactor y variables en el proceso de síntesis que posteriormente en la simulación se establecerá esta condición de turbulencia. En esta simulación, se utiliza el modelo $k-\epsilon$ para turbulencia. La turbulencia de flujo cercano a la pared en el tubo del reactor se puede observar en la Figura 2.32. Mediante la observación de la velocidad de flujo del gas en el segundo horno, es posible ver el comportamiento de la turbulencia para comparar con resultados experimentales. Se aprecia que la turbulencia se mantiene en la parte central del segundo horno, en el primer horno

permanece una turbulencia baja mientras que al final de los dos hornos aumenta linealmente debido a la salida y reducción de área de flujo.

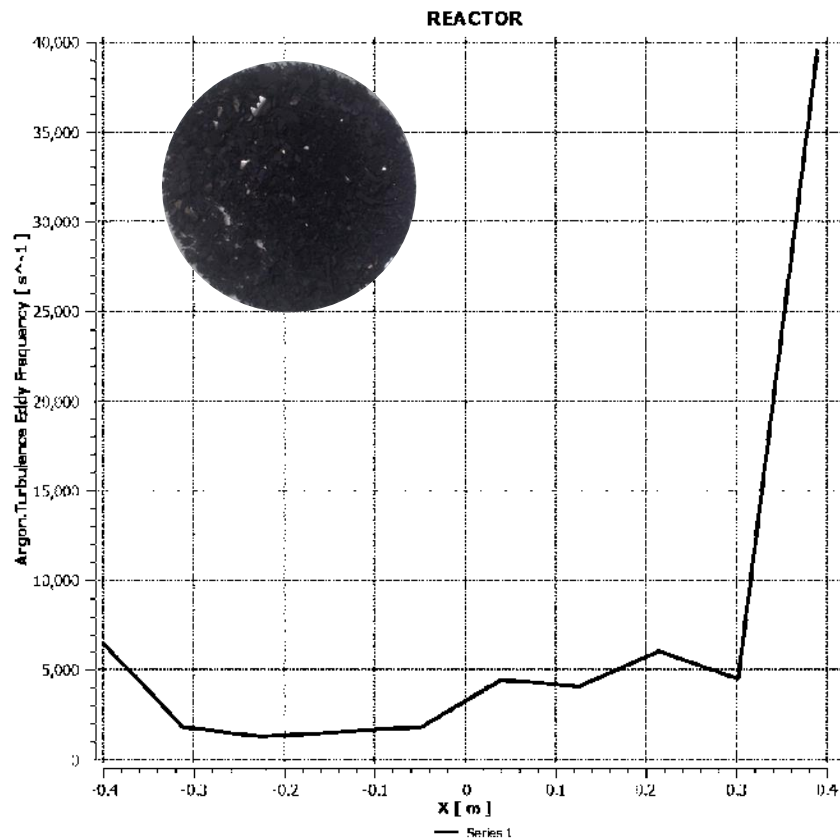


Figura 2.32. Turbulencia cercana a las paredes del tubo del reactor.

En la Figura 2.33 se observa una imagen en las condiciones del flujo, con temperatura del primer horno de 100° C y en el segundo de 800° C. Se observa incremento de la velocidad y la turbulencia en el segundo horno.

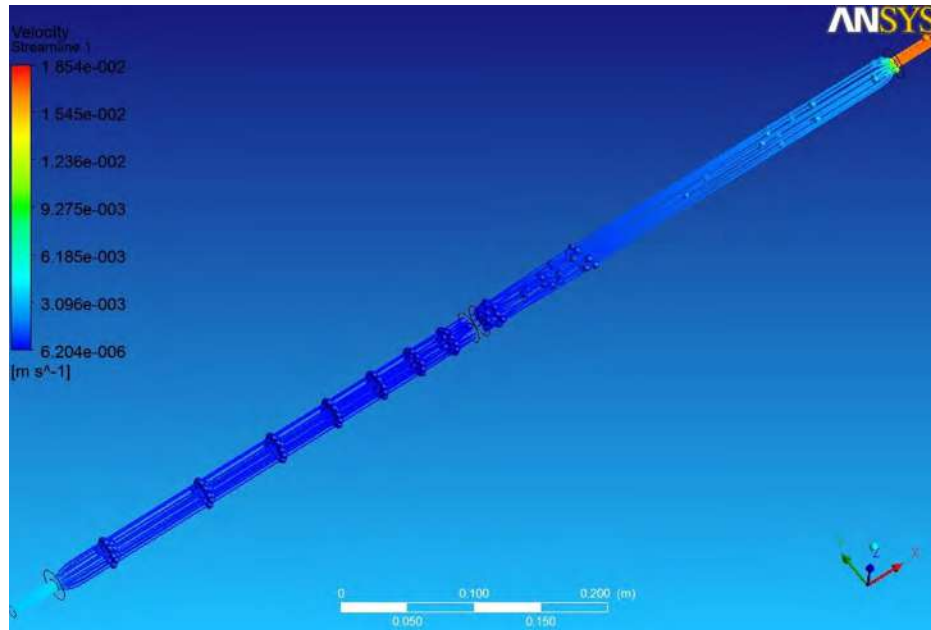


Figura 2.33. Imagen de la simulación del flujo.

En la Figura 2.34 se muestra el perfil de velocidad superficial del benceno. En los tres casos de cambios de flujo se observa un pico máximo en la velocidad del benceno a la entrada del segundo horno. Lo que sugiere mayor crecimiento de CNTs al inicio del segundo horno y decrece hacia el final del reactor.

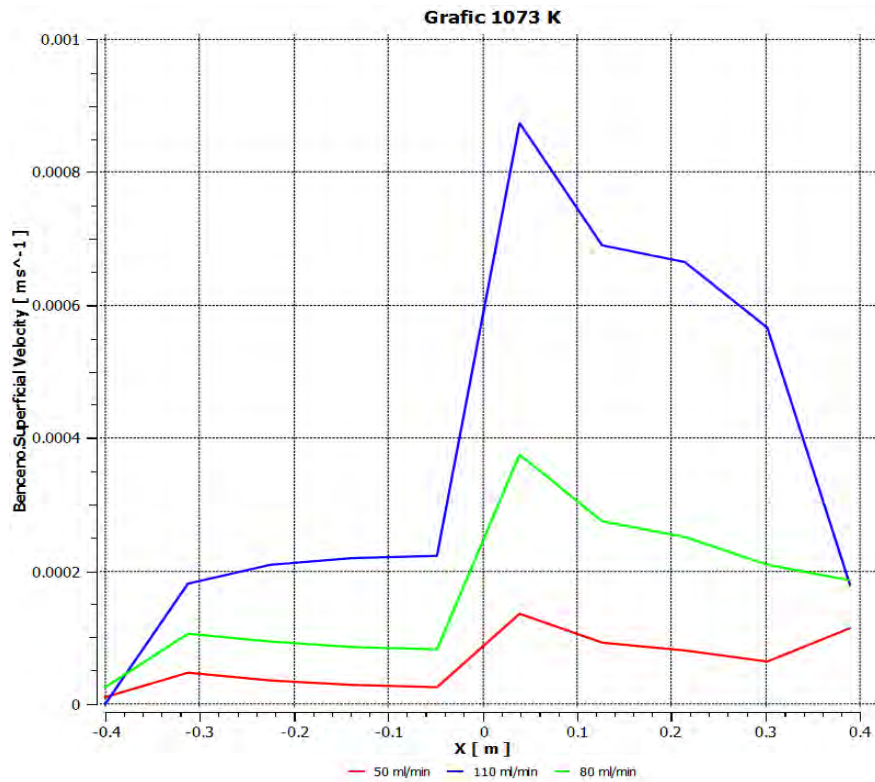


Figura 2.34. Velocidad superficial a 800 °C a diferentes flujos.

La grafica con cambios en la temperatura y a flujo constante de 80 ml/min se observa en la Figura 2.35. Hay un comportamiento similar con la gráfica anterior, donde se obtiene una mayor velocidad a la entrada del segundo horno con temperaturas mayores.

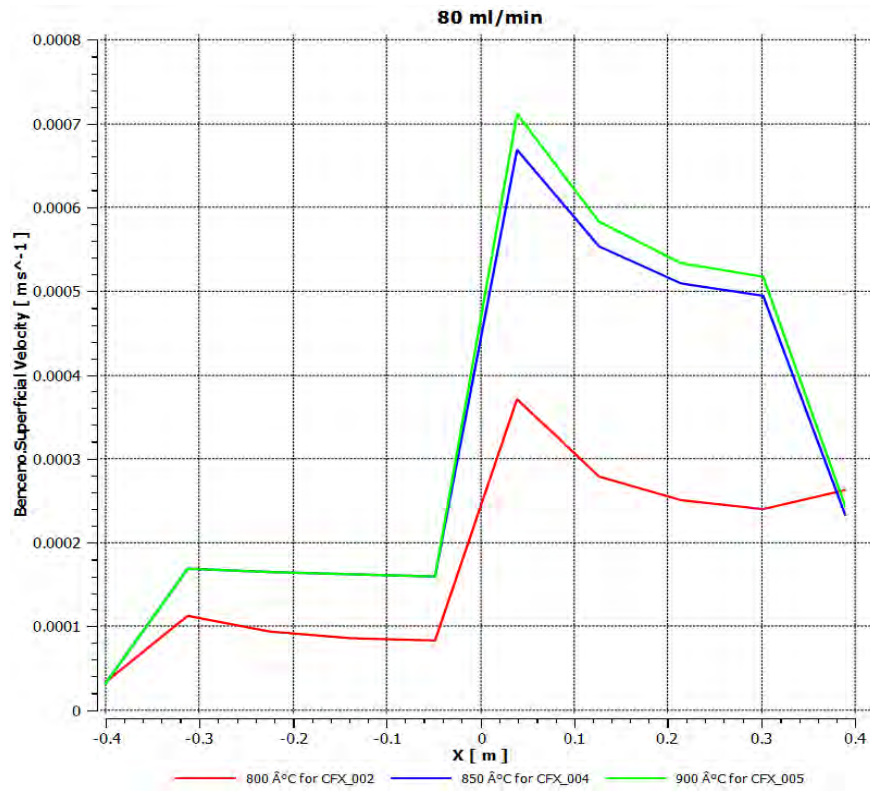


Figura 2.35. Velocidad superficial a un flujo 80 ml/min a diferentes temperaturas.

Las velocidades del benceno en la parte central del tubo de cuarzo se observan en la Figura 2.36. Los cambios en la velocidad de flujo y a temperatura de 800 °C.

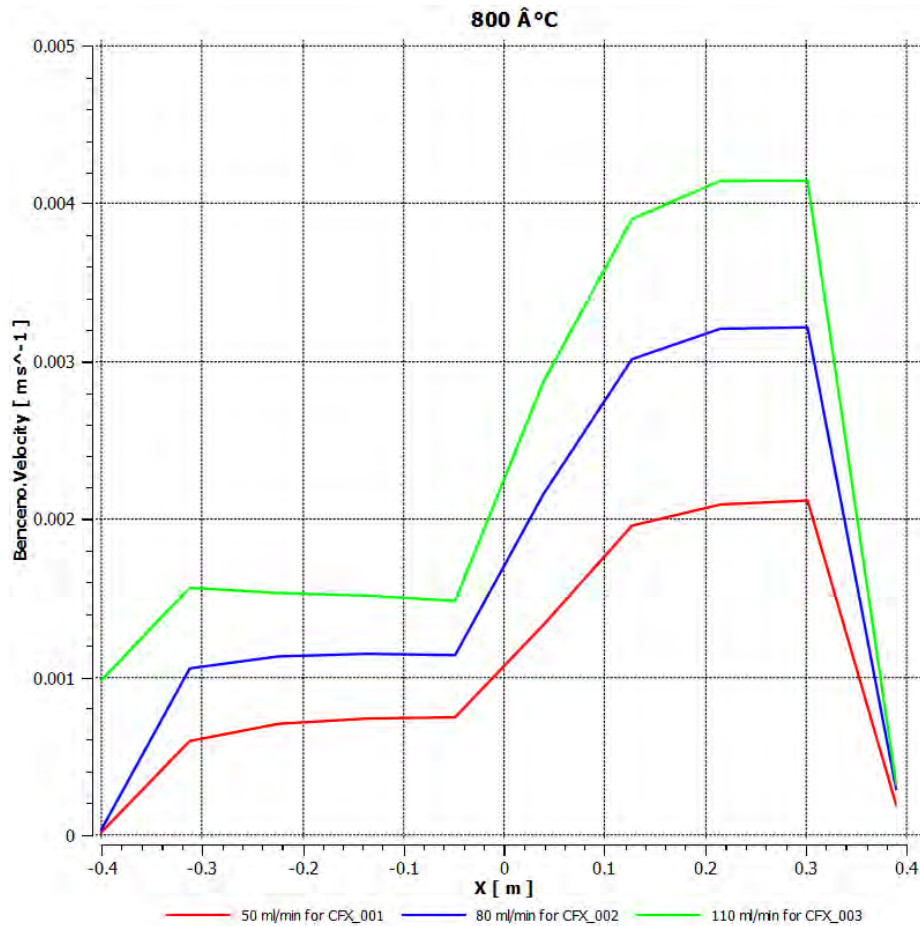


Figura 2.36. a) Cambio en la velocidad del benceno a diferente flujo.

Mientras tanto en la Figura 2.37 se muestra a flujo constante de 80 ml/min y cambios en la temperatura, que muestra el mismo comportamiento solamente a 900 °C, se observa un ligero incremento en la velocidad del benceno.

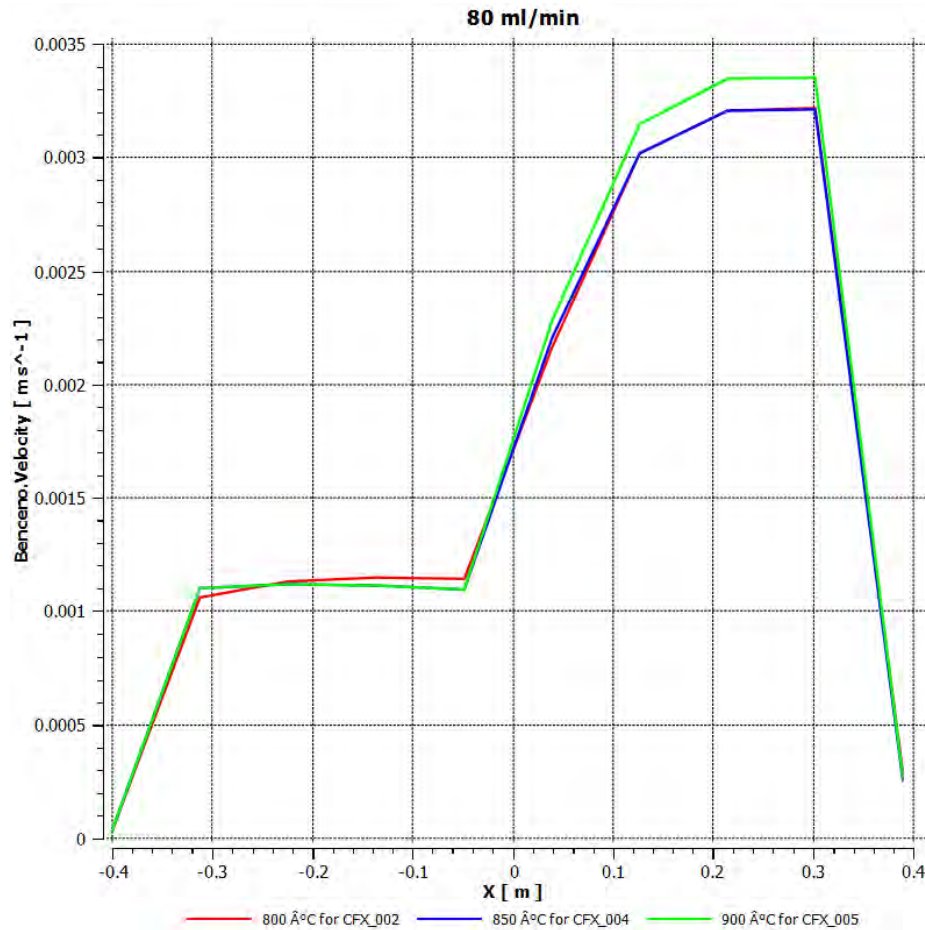


Figura 2.37. Cambio en la velocidad del benceno a diferente temperatura.

Se observa en la Figura 2.38 la fracción volumétrica del benceno a diferentes flujos y a temperatura constante de 800 °C. Hay un incremento en la fracción volumétrica del benceno en la entrada del segundo horno debido a los cambios de temperatura del primero al segundo horno.

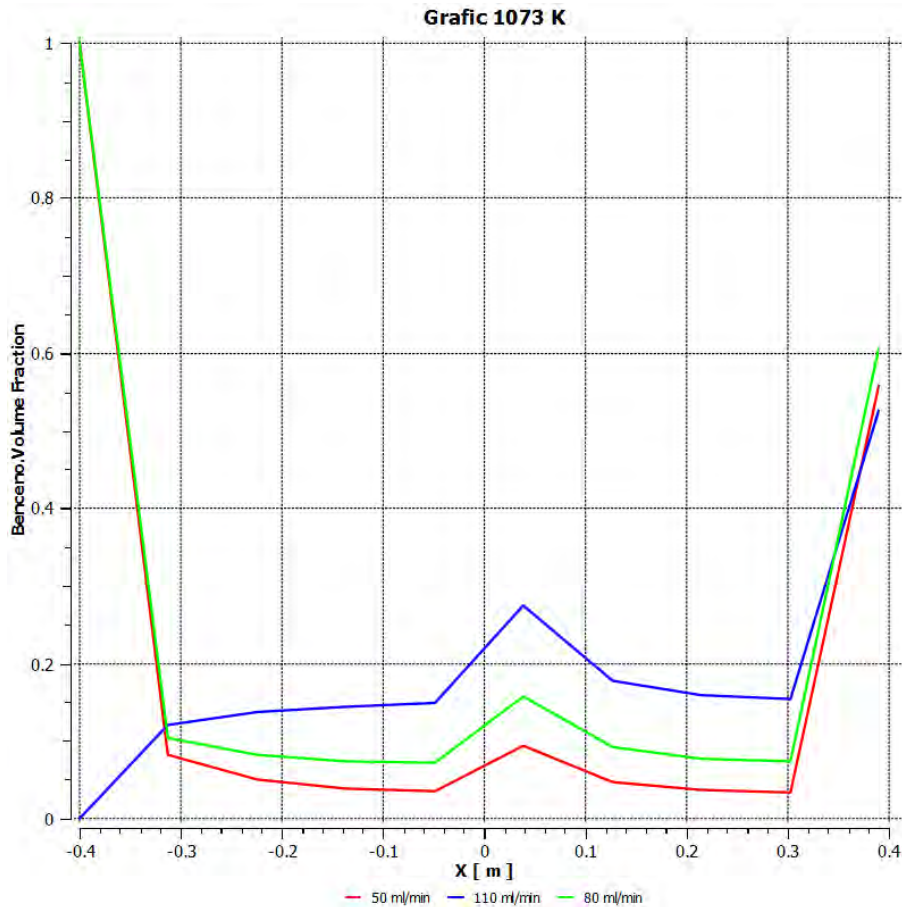


Figura 2.38. Fracción volumétrica de benceno en las paredes del tubo a 800 °C.

En la Figura 2.39 se observa la fracción volumétrica del benceno a diferentes temperaturas y flujo constante de 80 ml/min. A 850 y 900 °C se comportan de manera similar en la fracción volumétrica del benceno.

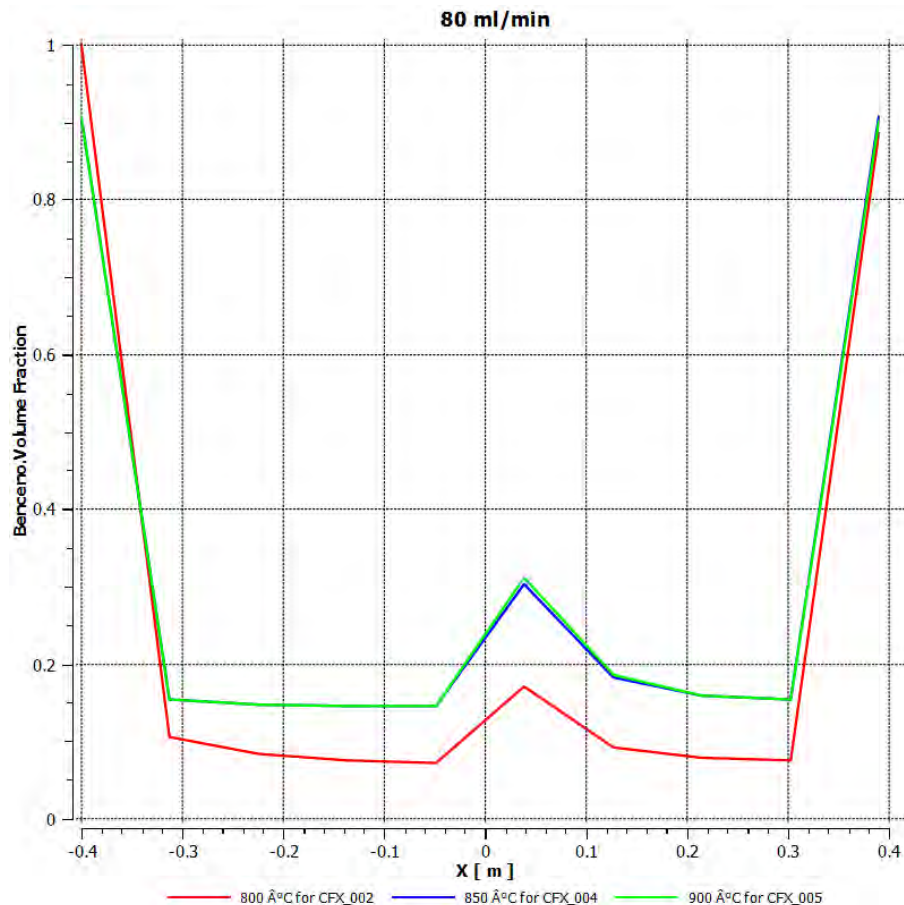


Figura 2.39. Fracción volumétrica de benceno en las paredes del tubo a 80 ml/min.

La influencia de la velocidad superficial en el segundo horno tiene una relación con la pureza de los CNTs. Con una mayor velocidad superficial hay mejores resultados con grupos de nanotubos de carbono alineados.

Los resultados obtenidos por simulación fueron comparados con los resultados experimentales. Se muestra que a temperaturas mayores se producen más impurezas. Mientras tanto, a flujos menores la concentración de benceno disminuye Figura 2.38 y se observa una menor cantidad de CNTs.

2.2.3. ANALISIS EN LA DEPOSICION QUIMICA DE VAPOR

A través de CFD, se obtienen las condiciones de la tasa de deposición en la síntesis de los nanotubos de carbono con temperatura de reacción 800 ° C y flujo portador 50 ml/min en el



proceso de síntesis por CVD. El proceso de síntesis química es simulado en Ansys Fluent Inc. 14. Esto proporciona las condiciones del proceso y la mejora en las condiciones de producción de CNTs en los ensayos experimentales. Se obtiene la simulación en la deposición superficial de $C_{<S>}$ a lo largo del horno.

En la reacción química de flujos laminares, tales como los encontrados en aplicaciones de CVD, es importante el modelado preciso de tiempo que depende de la hidrodinámica, la transferencia de calor y masa y reacciones químicas (incluyendo reacciones de superficie de pared). Como se analizó anteriormente en nuestro caso se tiene un flujo turbulento lo que incrementa el tiempo de cálculo de la solución y el cambio a un modelo en 3 dimensiones.

Descripción del problema

Los gases de proceso, argón (Ar) y benceno (C_6H_6) entran en el reactor a $70\text{ }^\circ\text{C}$ a través de la entrada en la parte izquierda. Estos flujos de gases entran al primer reactor donde se deposita ferroceno ($(C_5H_5)_2Fe$) en la parte media.

En la práctica, antes de la síntesis de nanotubos en el segundo horno se forman centros catalíticos de hierro por la descomposición térmica de ferroceno. Esta preparación del catalizador no se modela aquí que en la simulación se idealiza en una superficie homogénea. Por la pirolisis de benceno se depositan átomos de carbono sobre la superficie.

La velocidad de mezcla en la entrada es $0,016\text{ m/s}$.

Las paredes laterales del segundo reactor se mantuvieron a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

En este trabajo, se consideran reacciones volumétricas y de superficie. El modelado de las reacciones que tienen lugar en las interfaces de gas-sólido es complejo e implica varios procesos físico-químicos elementales como la adsorción de especies en fase gaseosa en la superficie, reacciones químicas que ocurren en la superficie y desorción de los gases procedentes de la superficie posterior a la fase de gas.

El propósito de este trabajo es para ilustrar el modelo de transporte de especies, la simulación de la deposición química de vapor (CVD) en la síntesis de nanotubos de carbono.



Pasos en la simulación en el transporte de especies

- Se seleccionan las reacciones volumétricas y de superficie.
- La liberación de calor durante la reacción de superficie de pared por default se ignora por Fluent. Sin embargo se escogió incluir la liberación de calor durante la reacción superficial activando la opción de calor de reacciones de superficie en panel de modelos de especies y poniendo entalpías de formación apropiadas en el panel de materiales.
- Se seleccionó la deposición de masa en la opción de reacción de superficie. EL fuente de deposición de masa se seleccionó porque hay una cierta pérdida de masa durante de reacción de deposición sobre superficie, porque el $C_{<S>}$ puede depositarse fuera de zona de reacción. Si se realiza un balance global de masas sin tener en cuenta este hecho, se acabaría con un ligero desequilibrio.
- Se mantiene la selección de entrada de difusión y la fuente de energía de difusión. Esto incluye el efecto de transporte de entalpía debido a la difusión de especies en la ecuación de la energía, lo que contribuye al balance energético, especialmente para el caso de los números de Lewis lejos de la unidad.
- Se establece la composición de la mezcla. Se representan las especies en fase gaseosa, especies en masa (o sólido) y las especies adsorbidas en superficie (o sitio), respectivamente.

Especies

- C_6H_6
- H_2
- Ar

Especies solidas

- $C_{<S>}$

A partir de la siguiente reacción en superficie:



Se obtienen los siguientes parámetros de simulación en la Tabla 2.7.



Tabla 2.7. Valores dentro de los parámetros de simulación.

Parámetros	Valores
Nombre de reacción	reaction-1
ID de reacción	1
Tipo de reacción	Wall Surface
Numero de reactivos	1
Especies	C ₆ H ₆
Coefficiente estequiométrico	C ₆ H ₆ = 1
Exponente de cambio	C ₆ H ₆ = 1
	PEF = 0.00034
Valores de Arrhenius*	AE = 0
	TE = 0
Número de productos	2
Especies	C _{<S>} , H ₂
	C _{<S>} = 6
Coefficiente estequiométrico	H ₂ = 3
	C _{<S>} = 0
Exponente de cambio	H ₂ = 0

*PEF = Factor pre-exponencial, AE = Energía de activación, y TE = Exponente de temperatura.

En la Figura 2.40 se observa la deposición en superficie de C_{<S>} (CNTs) a lo largo del reactor, los puntos rojos representan la deposición en el primer horno en la superficie y los

puntos negros es la variación de la deposición a lo largo del segundo horno. Como era de esperarse no hay deposición de $C_{<s>}$ en el primer horno.

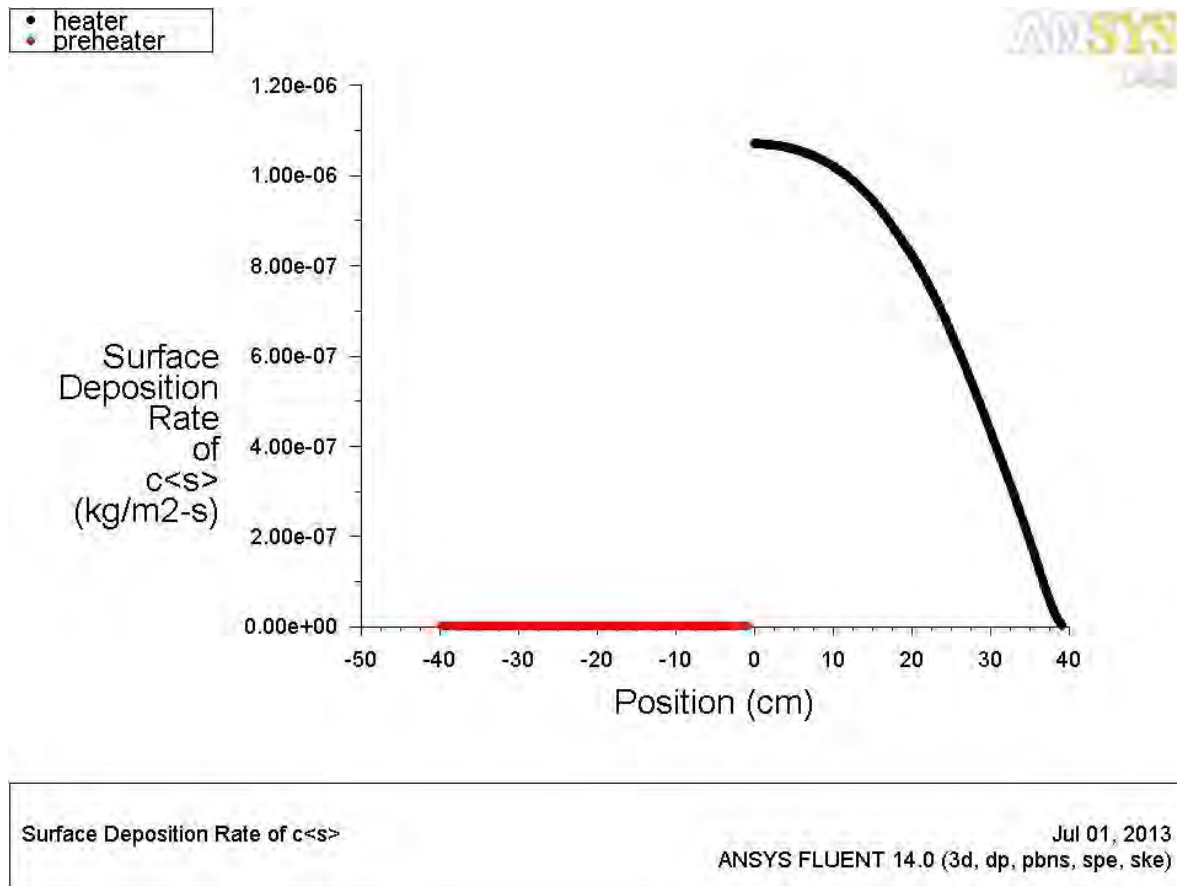


Figura 2.40. Deposición de $C_{<s>}$ a lo largo del reactor.

En la Figura 2.41 se observa la deposición del segundo horno. En la entrada del primer horno se observa un máximo en la deposición de $C_{<s>}$ para posteriormente ir decreciendo gradualmente hasta hacerse cero al final del reactor. La razón de deposición viene dado en Kg/m^2 en la superficie del tubo de cuarzo.

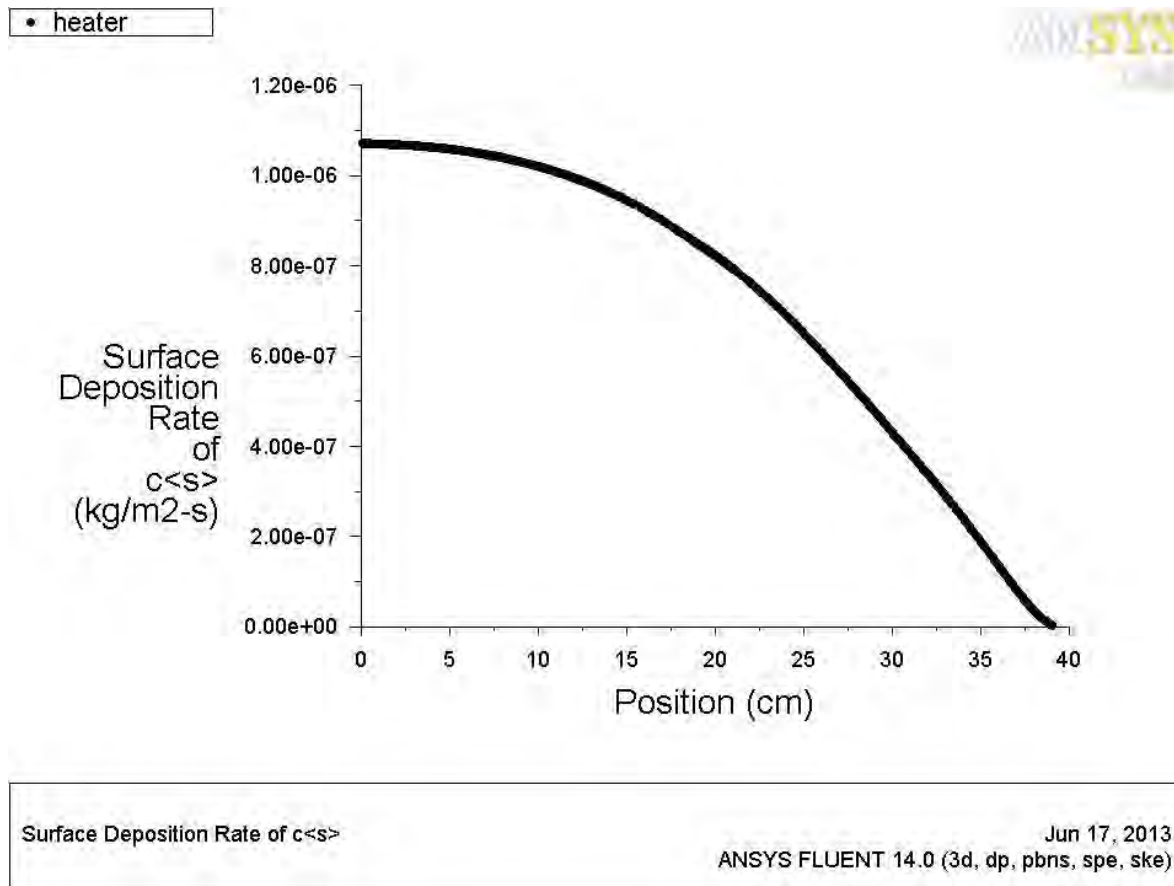
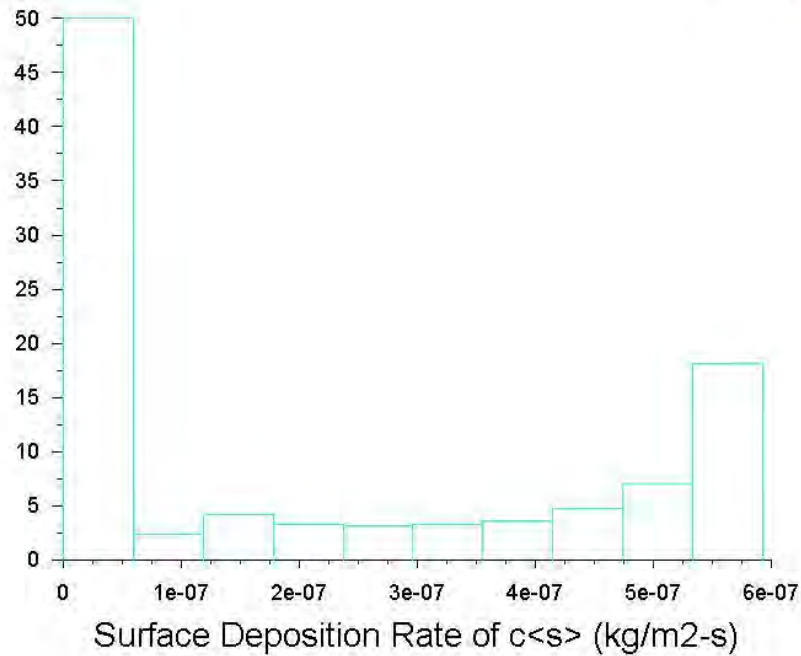


Figura 2.41. Deposición de C_{s} en el segundo horno.

Se muestra un histograma de la deposición de C_{s} en la Figura 2.42.



Histogram of Surface Deposition Rate of c<s>

ANSYS FLUENT 14.0 (3d, dp, pbns, spe, ske) May 21, 2013

Figura 2.42. Histograma de la deposición de C a lo largo del reactor.

En la Figura 2.43 se observa la deposición de C por colores en las paredes del tubo. Con mayor crecimiento de CNTs en la entrada del segundo horno donde se va reduciendo hasta la mitad del horno y se aproxima a cero al final del reactor.

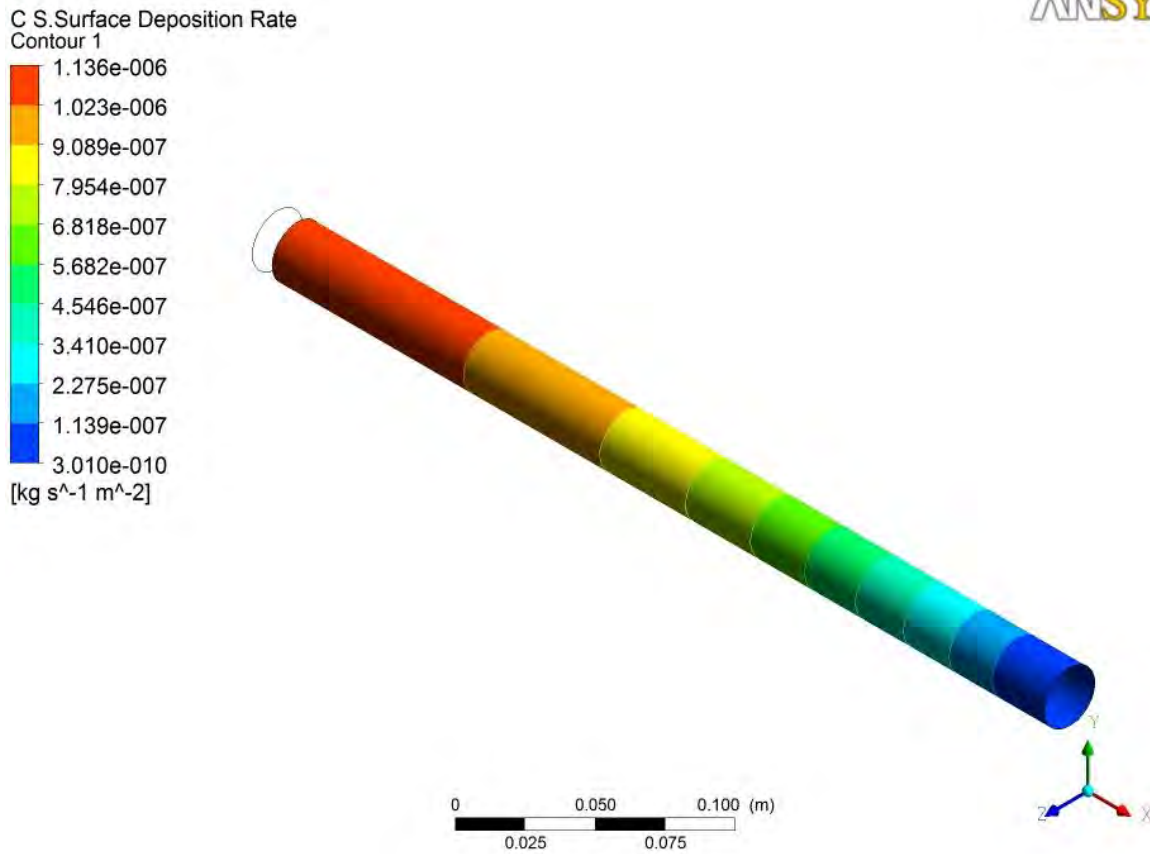


Figura 2.43. Deposición sobre la pared del tubo de cuarzo.

Esta validación de los resultados simulación se comparó con resultados experimentales al obtener los CNTs a lo largo del tubo de cuarzo se observó un mayor aglutinamiento en el inicio de calentamiento del segundo horno como se observa en la Figura 2.44.



Figura 2.44. Crecimiento de CNTs en tubo de cuarzo.

2.3. OPTIMIZACIÓN DEL REACTOR CVD

2.3.1. CONDICIONES DE FLUJO Y TEMPERATURA

Se genera una mejor calidad al generar la malla, como se muestra en un histograma de valores de calidad de malla en la Figura 2.45.

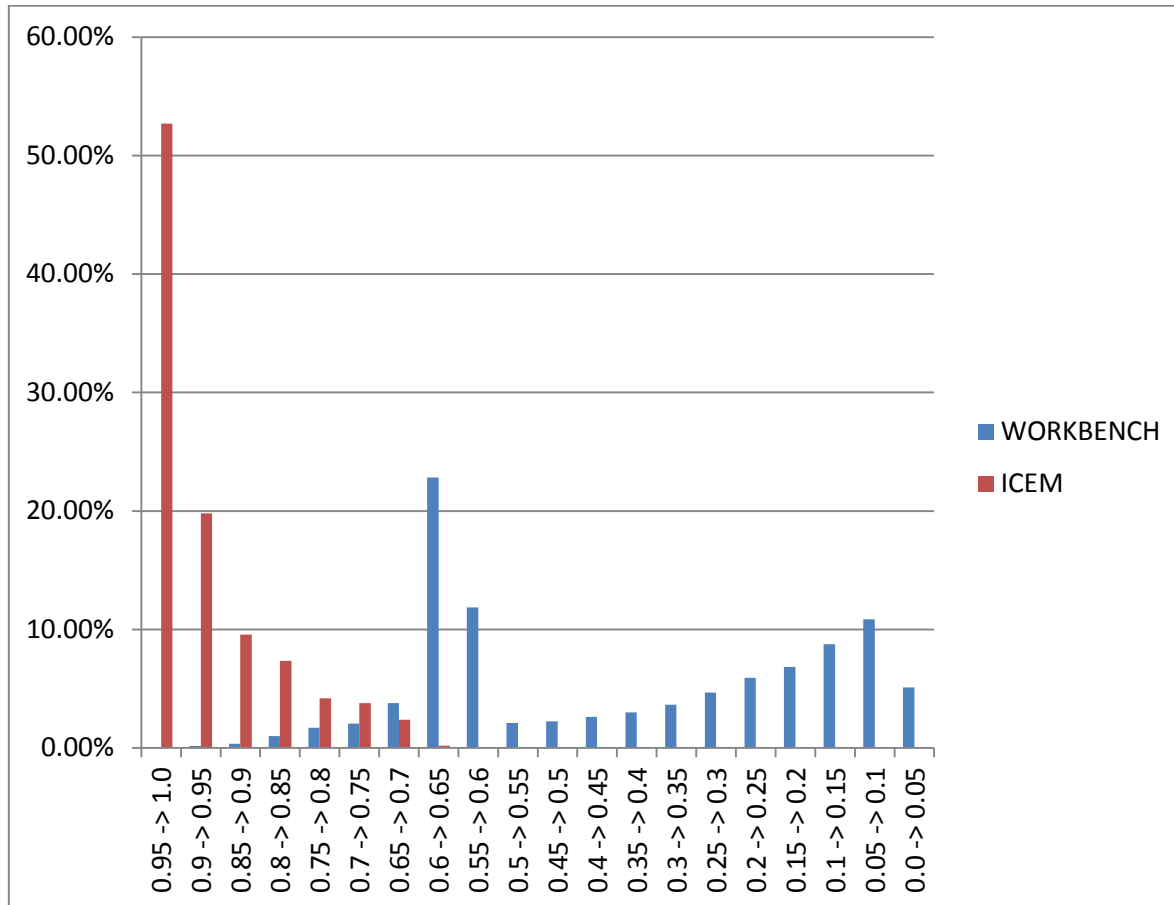


Figura 2.45. Histograma con calidad de malla en escala de 0 a 1.

Los resultados de simulación para deposición de C<s>, con flujo constante de 50 ml/min y cambios de temperatura se muestran en la Figura 2.46. La mayor deposición de C<s> se obtiene a una temperatura de 800 y 850 °C respectivamente al inicio del segundo horno para mantenerse a una misma deposición posterior a la segunda mitad del segundo horno.

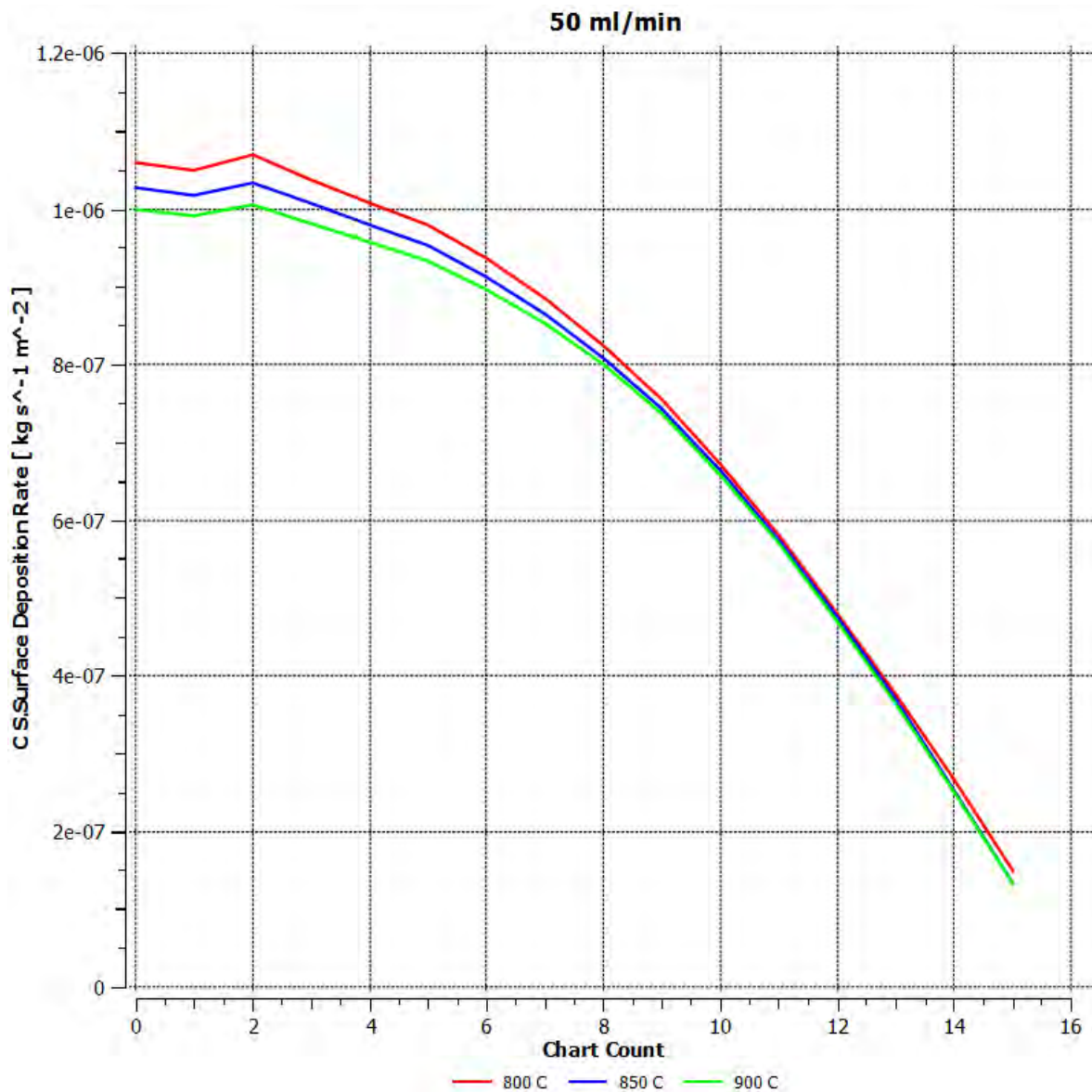


Figura 2.46. Perfil de deposición de carbono a lo largo de la pared del tubo del segundo horno a 50 ml/min.

La deposición de C a partir del segundo horno se observa en la Figura 2.47 a diferentes flujos y temperatura constante de 900 C. La mayor cantidad de C depositado es con flujo de 110 ml/min y se reduce a 50 y 80 ml/min respectivamente.

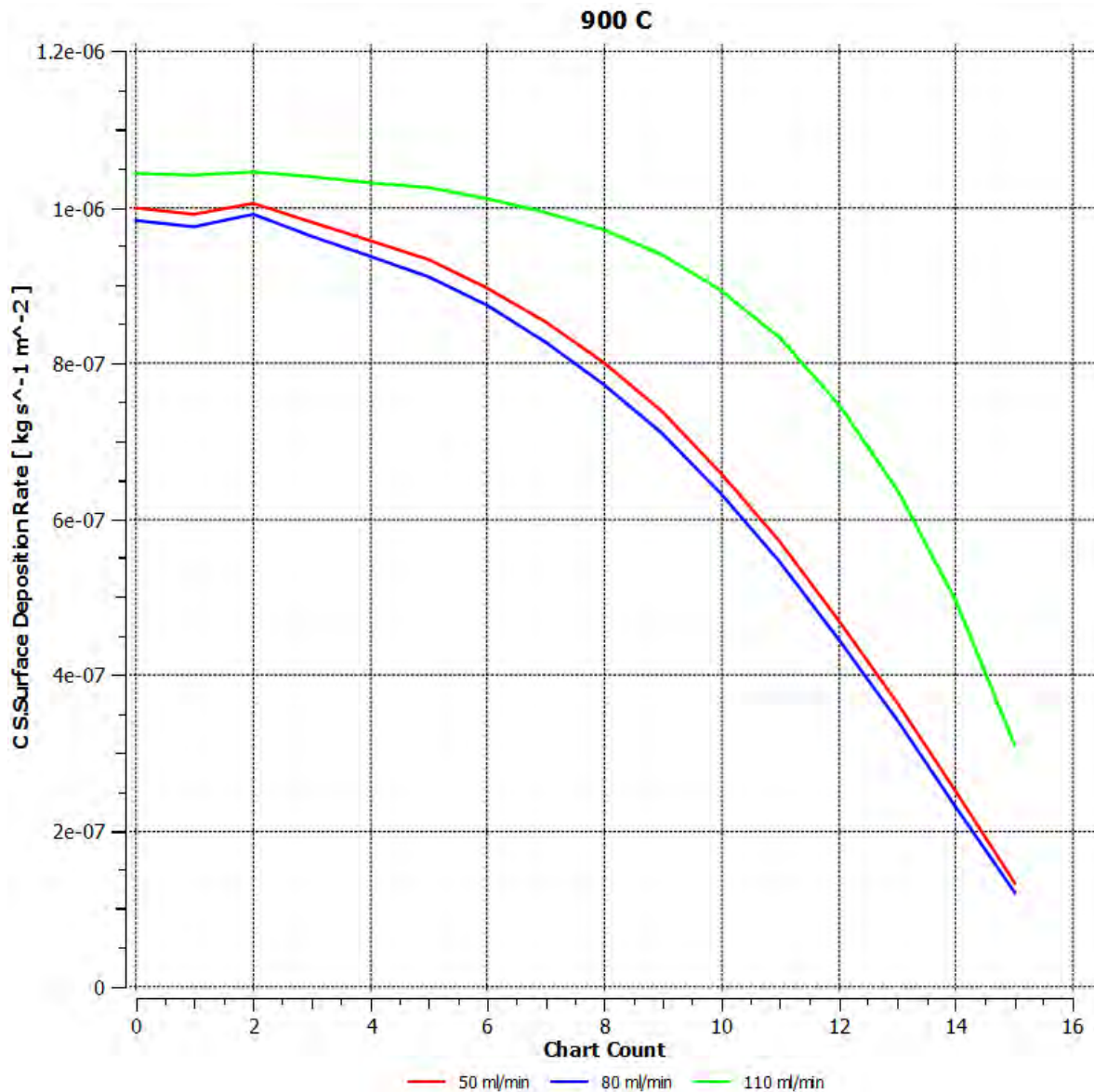


Figura 2.47. Perfil de deposición de carbono a lo largo de la pared del tubo del segundo horno a 900 °C.

En la Tabla 2.8 se comparan los resultados de simulación y los obtenidos experimentalmente. La prueba experimental a 900 °C y flujo de 50 ml/min se omitió de los resultados debido a errores detectados durante el experimento. Comparando ambos resultados se obtiene un error del 10 %.

**Tabla 2.8.** Pesos de las muestras de simulación y experimentación.

Temperatura	Flujo	Simulación (mg)	Experimental (mg)
800		1620.357603	1716.6
850	50	1579.650592	1650.2
900		1549.680001	-----
	50	1549.680001	-----
900	80	1503.686602	1427.4
	110	1876.620434	2229.5

2.3.2. GEOMETRÍA DEL REACTOR

Todas las simulaciones mantuvieron constantes las condiciones de 800 °C y 50 ml/min, comparando solo resultados con diferentes geometrías del reactor CVD. Se redujo el reactor a un solo horno y se obtuvo una reducción del 15 % en peso de la muestra. Se modificó la geometría del segundo horno con un tubo sólido de 1.54 cm de diámetro concéntrico al tubo de cuarzo de 2.54 cm de diámetro, para aumentar la superficie de contacto y confinar el flujo en un volumen menor esto para aumentar la deposición de material en las paredes de los dos tubos como se muestra en la Figura 2.48.

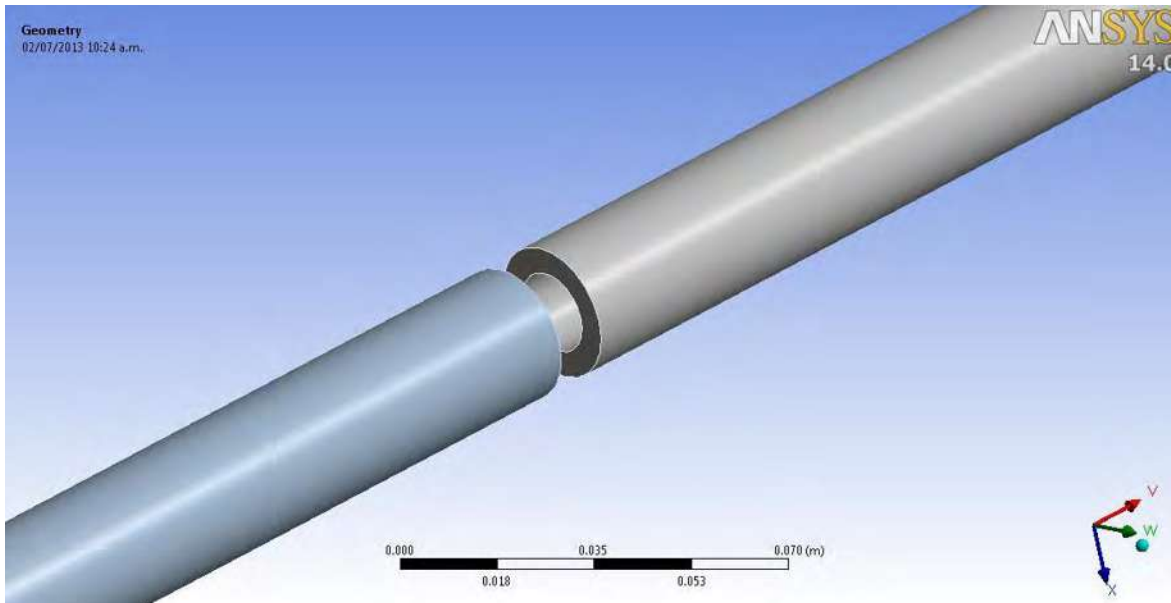


Figura 2.48. Tubos concéntricos en el segundo horno.

La deposición de $C_{(s)}$ en la pared interna del tubo de cuarzo como la pared externa del tubo concéntrico se observa en la Figura 2.49. Se deposita mayor cantidad de $C_{(s)}$ por superficie en el tubo concéntrico que en el tubo de cuarzo.

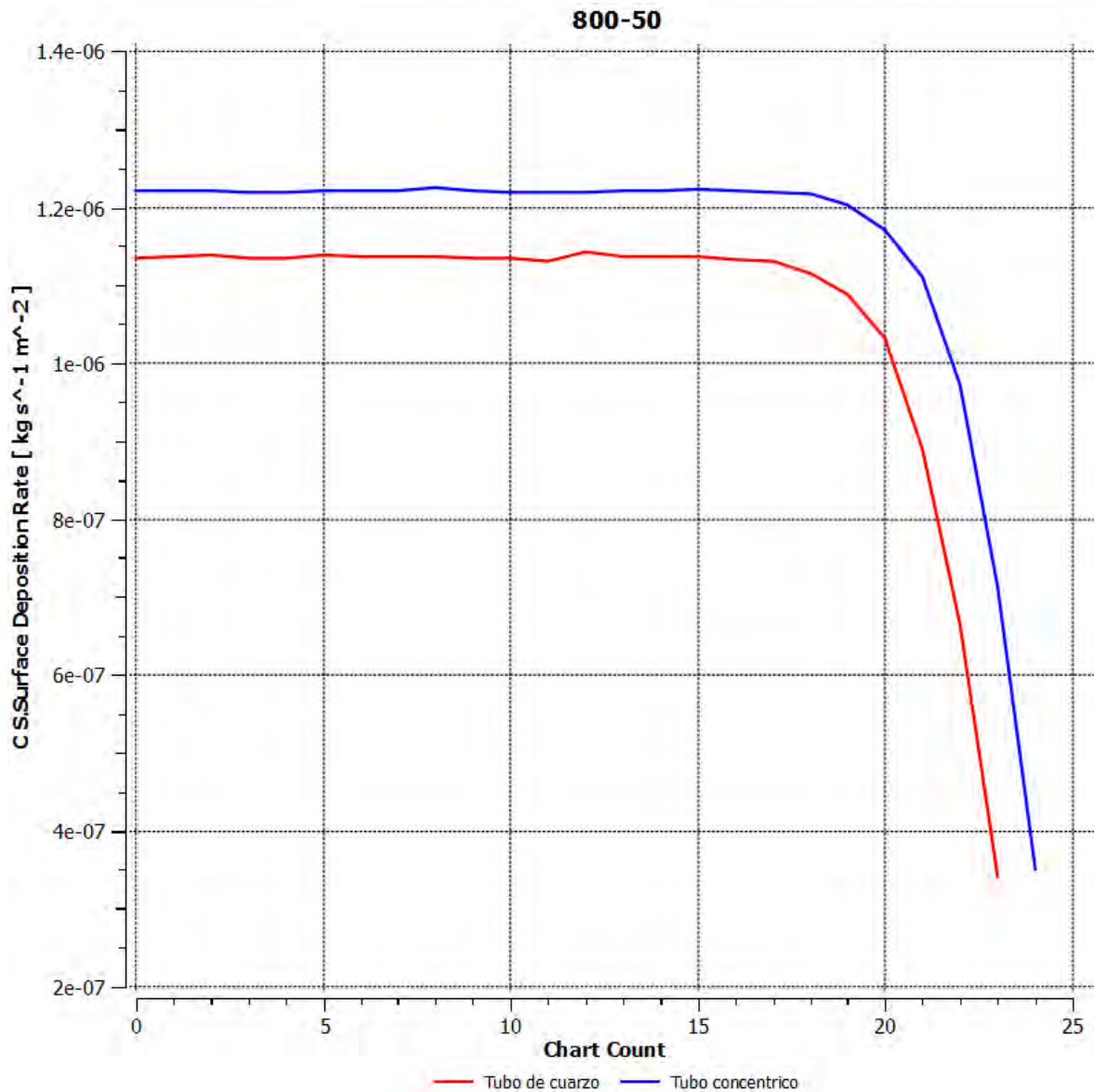


Figura 2.49. Perfiles de deposición en las paredes de los tubos a lo largo del segundo horno.

Esta misma modificación se utilizó pero con un perfil aerodinámico en la entrada del segundo horno como se observa en la sección cortada del perfil de la Figura 2.50, con una malla de elementos hexaédricos.

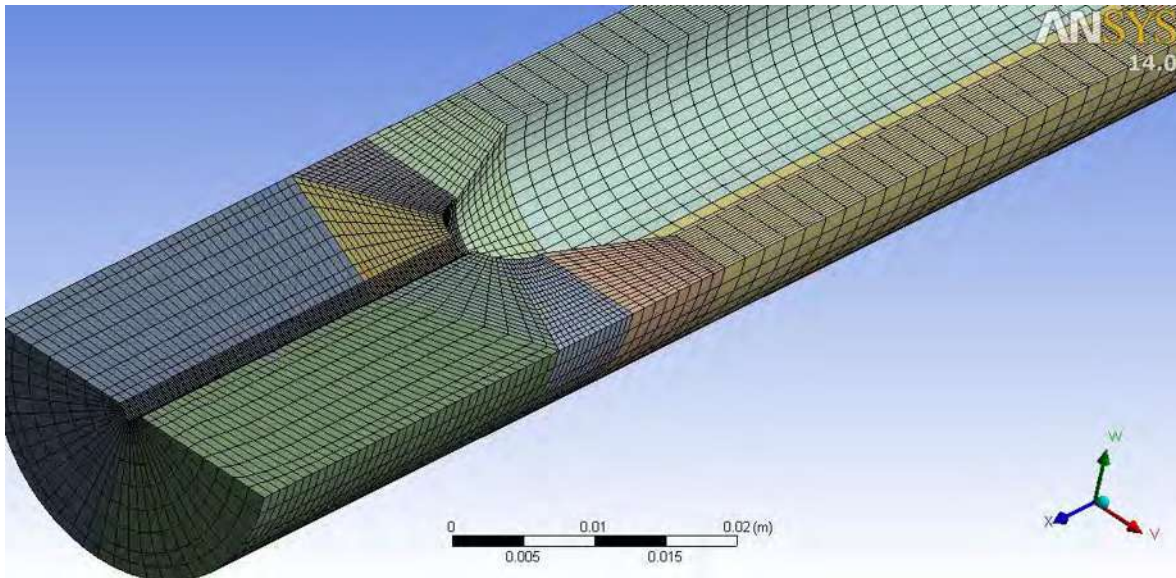


Figura 2.50. Malla con un corte de sección en el tubo con perfil aerodinámico.

Se observa en la Figura 2.51 la deposición del modelo anterior con el perfil de la deposición en las paredes de ambos tubos. También la mayor deposición de C_{60} se presenta en el tubo concéntrico.

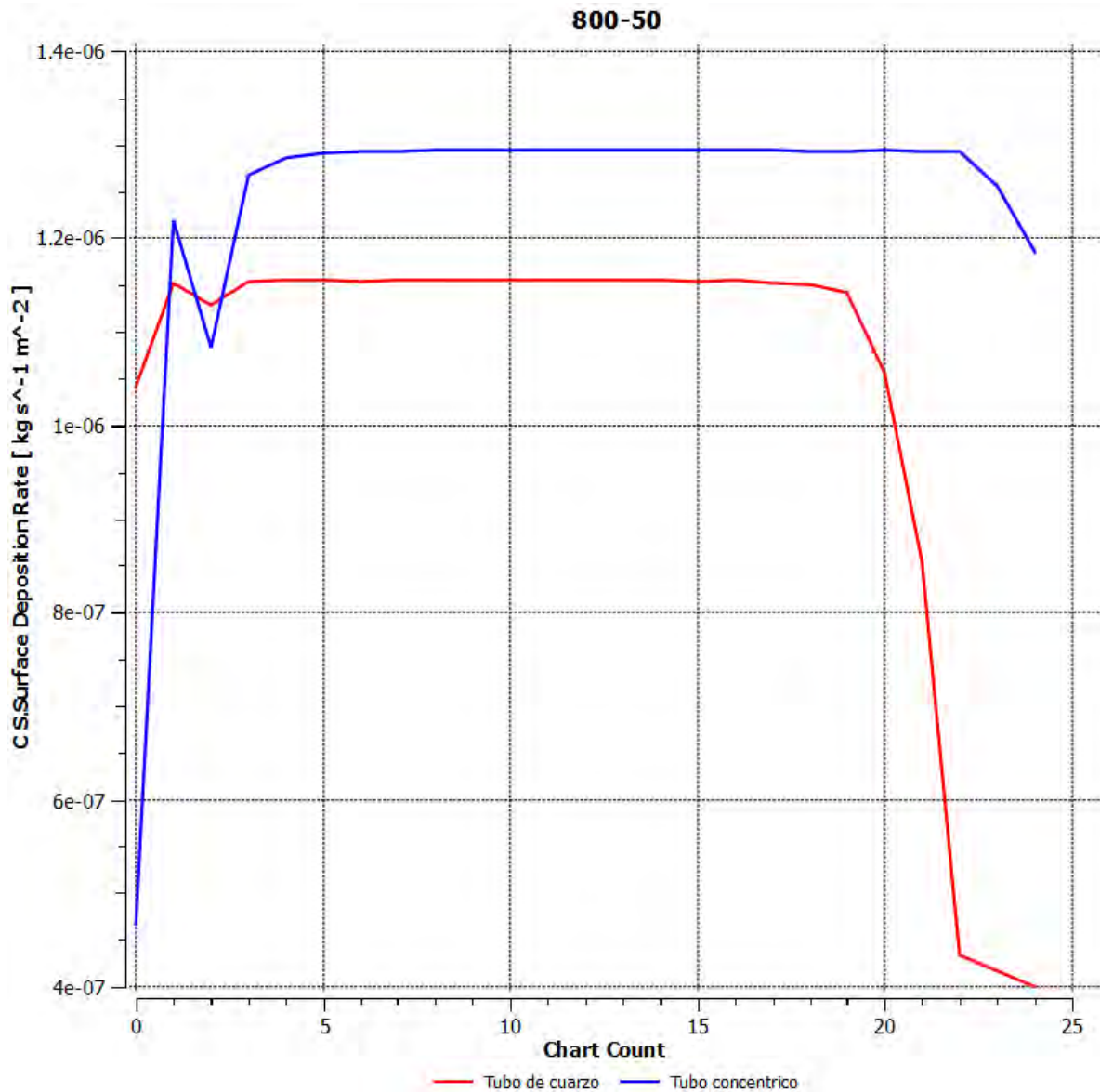


Figura 2.51. Perfil aerodinámico de la deposición de C_s a lo largo de ambos tubos.

Las distribuciones de deposición de C_s correspondiente a la gráfica anterior en el tubo exterior se muestra en la Figura 2.52.

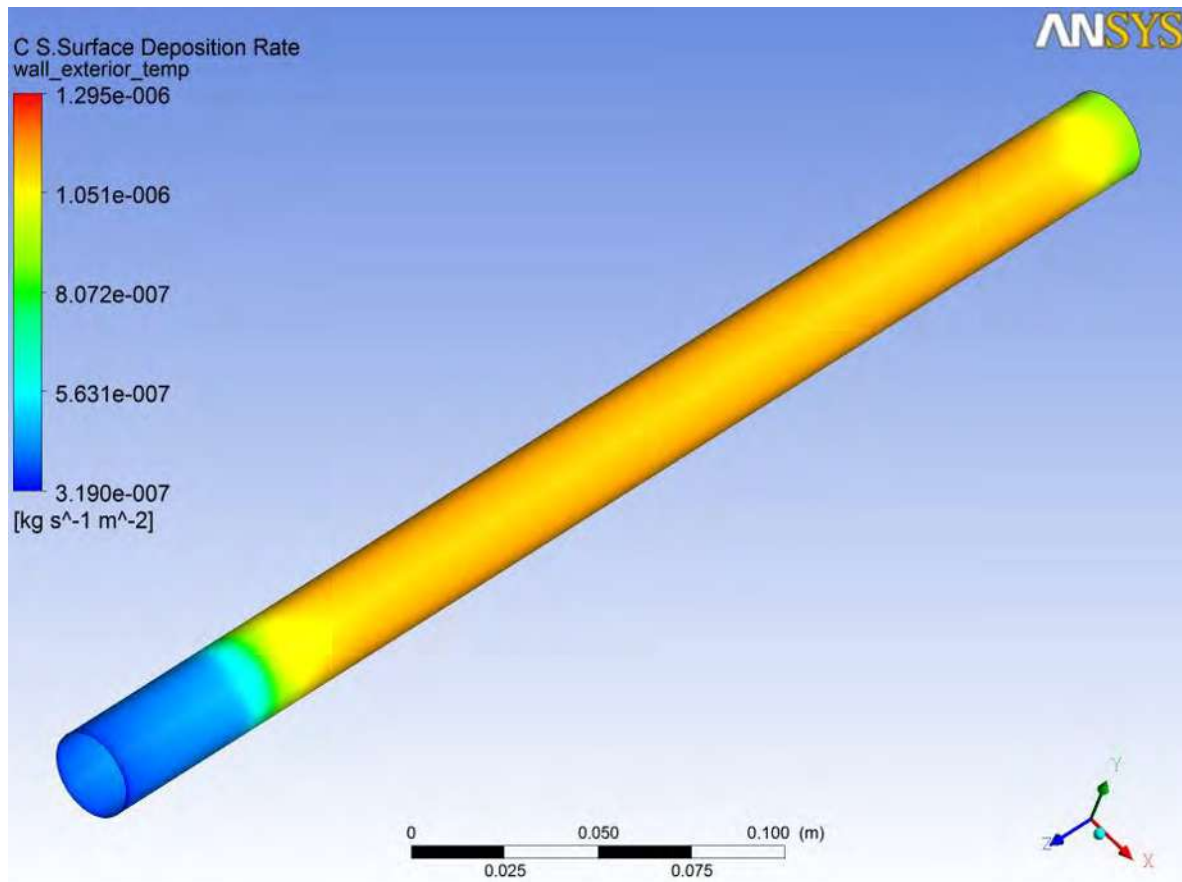


Figura 2.52. Imagen de la distribución del C<s> en la pared del tubo de cuarzo

Las distribuciones de deposición de C<s> correspondiente a la Figura 2.51 en el tubo aerodinámico se muestra en la Figura 2.53, a una misma escala que la Figura 2.52, donde se observa que en la parte roja donde se deposita mayor C<s> es en la superficie del tubo concéntrico.

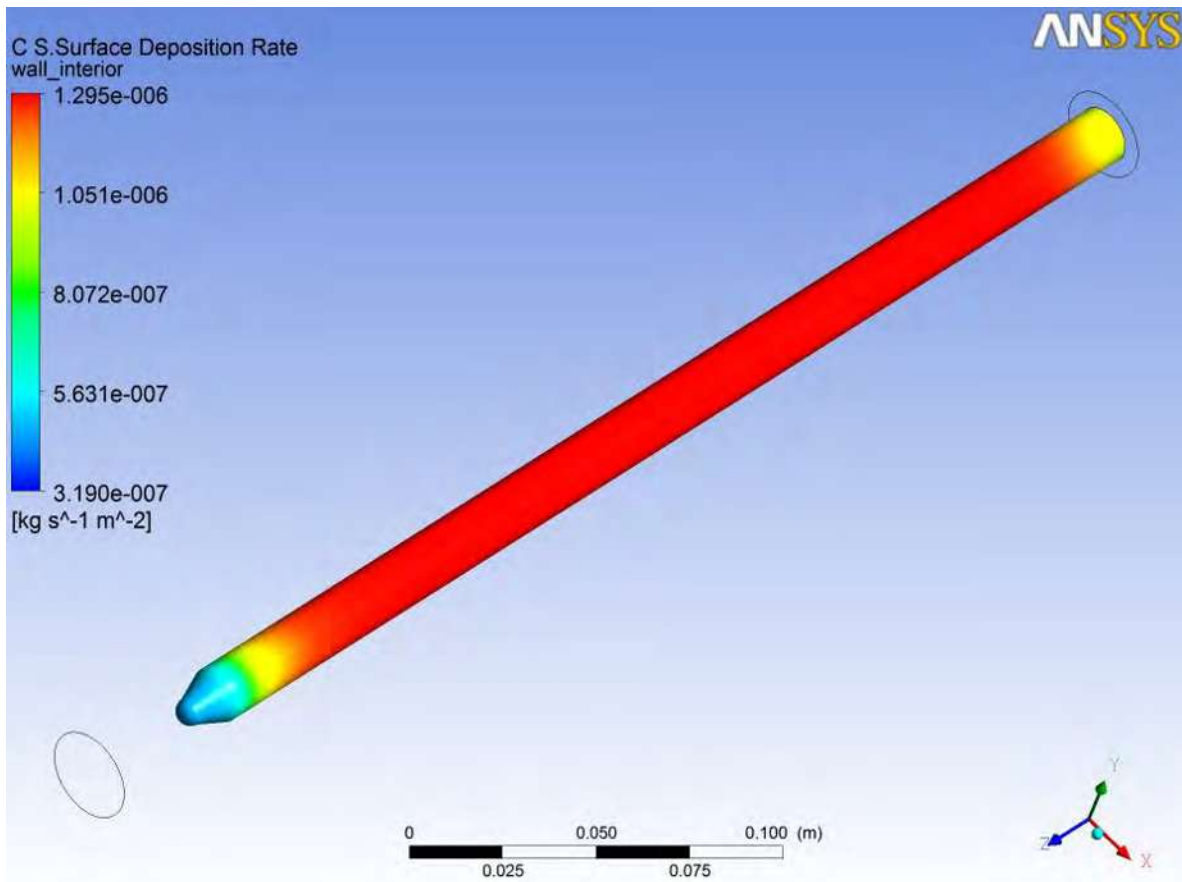


Figura 2.53. Imagen de la distribución del C_s en la pared del tubo concéntrico.

Como último modelo en simulación se colocaron cuatro inyectores de mezcla benceno-argón en el segundo reactor, colocando cada inyector a diferentes distancias de la longitud del reactor tratando de homogenizar la distribución de la reacción. En la Figura 2.54 se muestra la geometría. Con una entrada aerodinámica para dirigir el flujo hacia los cuatro inyectores.

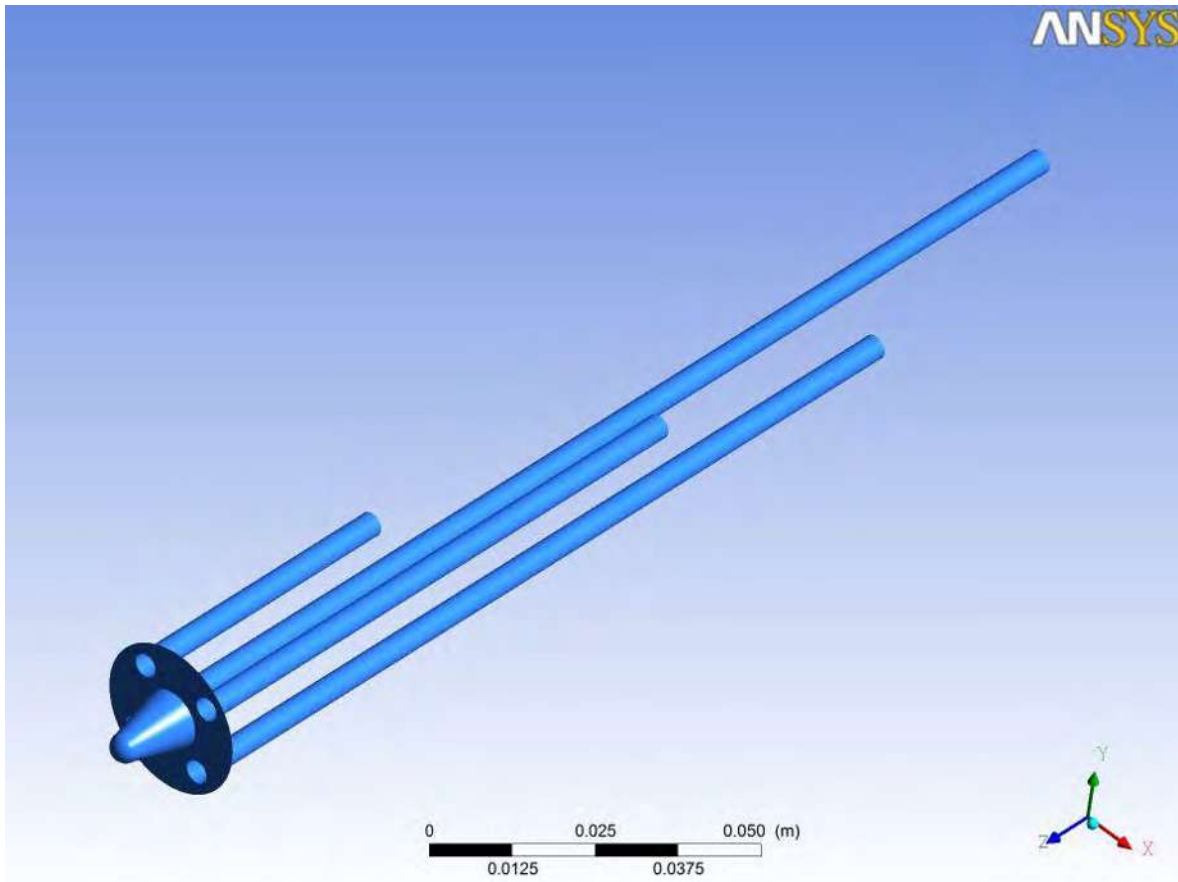


Figura 2.54. Inyectores en el segundo reactor.

Se observó deposición de carbono en menores cantidades en el perfil aerodinámico, en la pared radial y en las paredes del tubo de cuarzo de 1 in. Los resultados de la deposición de carbono en los tubos inyectores se muestran en la Figura 2.55 donde la deposición fue mayor.

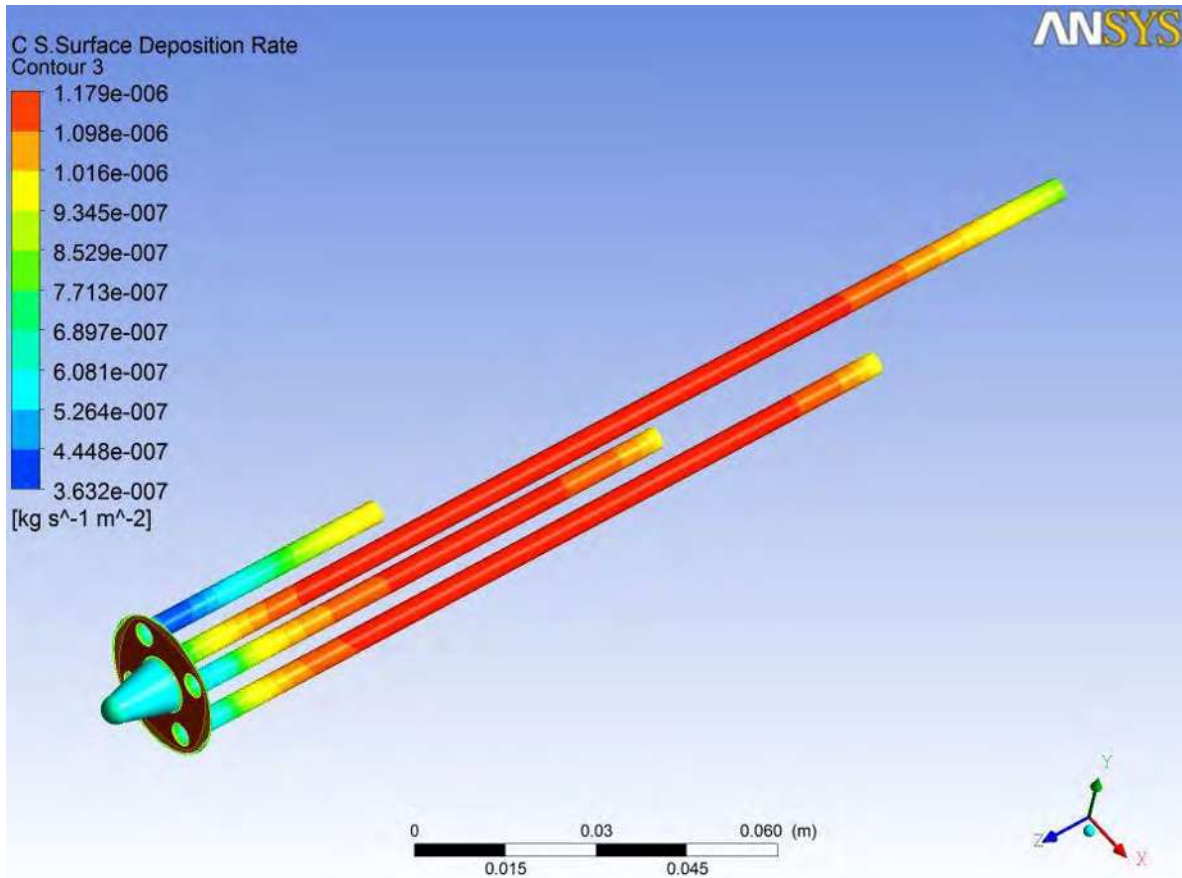
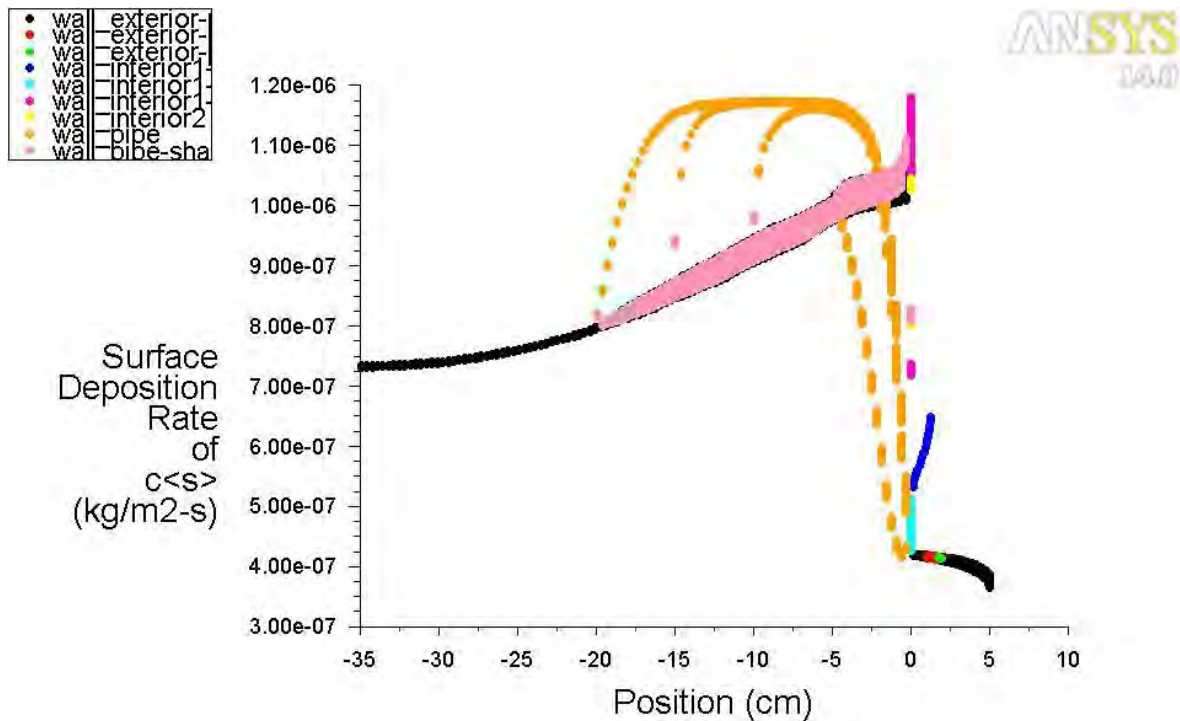


Figura 2.55. Deposición en los inyectores del reactor.

En la Figura 2.56 se muestra la gráfica de la deposición en las distintas paredes del reactor.



Surface Deposition Rate of c<s> Jul 12, 2013
ANSYS FLUENT 14.0 (3d, pbns, spe, ske)

Figura 2.56. Deposición de carbono en las diferentes paredes del reactor.

Se comparan los resultados de los diferentes tipos de arreglos en la optimización esto se observa en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9. Optimización del reactor CVD

Modelo	Deposición de Cs (mg)	Incremento en la producción
Original	1620.35	0 %
Un horno	1337.35	-17 %
Tubo concéntrico	3746.39	57 %
Perfil aerodinámico	2496.65	35 %



 Inyectores

4362.91

63 %

3. CAPITULO: CONCLUSIONES

- Los CNTs son de 3-120 micras de longitud y de 8-144 nm de diámetro.
- Los mejores resultados en términos de cantidad de nanotubos de carbono ($\approx 90\%$) se obtuvieron con una velocidad de flujo de 110 ml/min y temperatura de 850 °C.
- Los patrones de difracción de rayos X muestran la presencia de reflexiones correspondientes a la fase de cristal de grafito correspondientes a nanotubos de carbono, el αFe y cementita (Fe_3C).
- Por la adaptación de las ecuaciones de Scherrer a datos de XRD se estimó el número promedio de paredes de los nanotubos de carbono. El número de paredes en los CNTs aumenta con menor flujo, con 50 ml/min de 40-42 paredes, 80 ml/min de 33-39 paredes y 110 ml/min de 30-34 paredes. La influencia de la temperatura sobre el número de paredes de los nanotubos de carbono no es aparente.
- La mayor dureza es con las condiciones de temperatura de proceso de 850 °C y velocidad de flujo de 110 ml/min. Además, la dureza es mayor donde el número de paredes CNT disminuye.
- Con la simulación se obtuvo la transferencia de calor en ambos hornos, lo que indica que no es necesario la programación del primer horno a 90 °C debido a la transferencia desde el segundo horno.
- En simulación, los mejores resultados de los nanotubos de carbono fueron con una concentración de benceno menor, esto a temperaturas inferiores a 850 °C.
- El modelo de simulación se obtuvo que a mayor temperatura incrementa la fracción volumétrica de benceno, por lo tanto la fuente de carbono y el crecimiento de nanotubos, pero en los experimentos no sucede así debido a que el catalizador deja de reaccionar a temperaturas superiores a 850 °C por tal motivo se tiene un máximo aporte de benceno pero aparte de CNTs se producen otros productos secundarios.



- Se logró optimizar con la simulación de la deposición de C<s> con tubos inyectores en el segundo horno, aumentando en más del doble la producción simulada en peso de la muestra.

3.1. PRESUPUESTO Y FINANCIAMIENTO

El presente proyecto ha sido apoyado con recursos de CONACYT dentro del proyecto “Compuestos organometalicos como precursores de nanomateriales, estudio termodinámico” de convocatoria “Ciencia Básica 2007”, con el proyecto de la CIC de la UMSNH: “Compuestos organometalicos como precursores de nanotubos de carbono” en el 2010, 2011, y 2012-2013, y con proyecto Redes de colaboración PROMEP “Materiales nanoestructurados”.

Acceso a SEM en el Instituto Tecnológico de Morelia por medio de unos trabajos de colaboración.

Recursos materiales

- Reactor CVD
- Cristalería y material de laboratorio
- Computadora Intel Core i7a 2.80 GHz, 8 GB de memoria RAM, sistema operativo de 64 bits.
- Reactivos
- Licencia ANSYS Inc. (Fluent)

3.2. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yah CS, Simate GS, Moothi K, Maphutha KS, Iyuke SE. Trends in Applied Sciences Research. 2011; 6: p. 1270-1279.
- [2] Iijima S. Nature. 1991; 354: p. 56-58.
- [3] Kroto HW. Nature. 1985; 318: p. 162-163.



- [4] Terrones M, Terrones H. *Mathematical Physical and Engineering Sciences*. 2004; 361: p. 2789-2806.
- [5] Biró LP, Bernardo CA, Tibbetts GG, Ph L. *Carbon Filaments and Carbon Nanotubes: Common Origins, Differing Applications* Dordrecht: Kluwer Academic Publishing House; 2001.
- [6] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Avouris P. *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications* Berlin: Springer Verlag; 2001.
- [7] Derycke V, Martel R, Appenzeller J, Avouris P. *Nano Letters*. 2001; 1: p. 453-456.
- [8] Bonard JM, Stöckli T, Maier F, De Heer WA, Chatelain A, Salvetat JP, et al. *Physical Review Letters*. 1998; 81: p. 441-444.
- [9] Thostenson ET, Ren Z, Chou TW. *Composites Science and Technology*. 2001; 61: p. 1899-1912.
- [10] Jorio A, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications, Topics in Applied Physics* New York: Springer; 2008.
- [11] Zhao T, Liu Y, Zhu J. *Carbon*. 2005; 43: p. 2907–2912.
- [12] Normand FL, Cojocarú CS, Ersen O, Legagneux P, Gangloff L, Fleaca C, et al. *Applied Surface Science*. 2007; 254: p. 1058–1066.
- [13] Terrado E, Redrado M, Muñoz E, Maser WK, Benito AM, Martínez MT. *Diamond and Related Materials*. 2006; 15: p. 1059–1063.
- [14] Oberlin A, Endo M, Koyama T. *Journal of Crystal Growth*. 1976; 32: p. 335–349.
- [15] Endo H, Kuwana K, Saito K, Qian D, Andrews R, Grulke EA. *Chemical Physics Letters*. 2004; 387: p. 307-311.



- [16. Taniguchi N. Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo, Part II. 1974.
- [17. Feynman R. Engineering and Science. 1960; 23: p. 22.
- [18. Rode AV, Hyde ST, Gamaly EG, Elliman RG, McKenzie DR, Bulcock S. Applied Physics A Materials Science & Processing. 1999; 69: p. 755-758.
- [19. Wei L, Kuo PK, Thomas RL, Anthony TR, F BW. Physical Review Letters. 1993; 70: p. 3764–3767.
- [20. Zaitsev AM. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook Bochum: Springer; 2001.
- [21. Boser U. Smithsonian. 2008; 39: p. 52-59.
- [22. Brown TL, LeMay HG, Bursten BE, R BJ. Química La ciencia central Mexico: Pearson Educacion; 2004.
- [23. Fowler PW, Manolopoulos DE. An Atlas of Fullerenes Oxford: Clarendon Press; 1995.
- [24. Diez Tascon JM. Optica Pura y Aplicada. 2007; 40: p. 149-159.
- [25. Gil B, Mackane L, Karp G. Biology. Exploring life New York: Wiley; 1994.
- [26. Geim AK, Novoselov KS. Nature Materials. 2007; 6: p. 183-191.
- [27. Wood JR, Zhao Q, Frogley MD, Meurs ER, Prins AD, Peijs T, et al. Physical Review B. 2000; 62: p. 7571-7575.
- [28. Bolotin KI, Sikes KJ, Hone J, Strohmer HL, Kim P. Physical Review Letters. 2008; 101: p. 94-101.



- [29. Terrones M, Terrones H. Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences. 2003; 1813: p. 2789-2806.
- [30. Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Avourios P. Carbon Nanotubes, Topics in applied physics Heidelberg: Springer; 2001.
- [31. Okpalugo TIT, Papakonstantinou P, Murphy H, McLaughlin J, Brown NMD. Carbon. 2005; 43: p. 153-161.
- [32. Swan A. Boston University Center for Nanoscience and Nanobiotechnology. 1998; 1: p. 5-10.
- [33. nanotubosdecarbono.com. [Online].; 2012 [cited 2013 07 23. Available from: HYPERLINK "http://nanotubosdecarbono.com/" <http://nanotubosdecarbono.com/> .
- [34. Monthieux M, Kuznetsov V. Carbon. 2006; 44: p. 16-21.
- [35. Misewich JA, Martel R, Avouris P, Tsang JC, Heinze S, Tersoff J. Science. 2003; 300: p. 783-786.
- [36. Bayer. [Online].; 2012 [cited 2013 07 23. Available from: HYPERLINK "http://www.bayer.com/" <http://www.bayer.com/> .
- [37. Idaho Space Materials. [Online].; 2012 [cited 2012 07 23. Available from: HYPERLINK "C:\\Users\\pc12\\AppData\\Roaming\\Microsoft\\Word\\www.nanotube-suppliers.com" www.nanotube-suppliers.com .
- [38. Bethune DS, inventor; Carbon fibers and method for their production. United States patent 5424054. 1995.
- [39. Pfeiffer R, Peterlik H, Kuzmany H, Simon F, Pressl K, Knoll P, et al. Physica Status Solidi. 2008; 245: p. 1943–1946.



- [40. Tibbetts GG, Finegan JC, McHugh JJ, Ting JM, Glasgow DG. *Fundamental Materials Research*. 2002; 1: p. 35-51.
- [41. Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, Smalley RE. *Chemical Physics Letters*. 1995; 243: p. 49.
- [42. Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, et al. *Science*. 1996; 273: p. 483–490.
- [43. Ajayan PM, Ebbesen TW, Iijima S. *Nature*. 1993; 362: p. 522-525.
- [44. Ebbesen TW. *Annual Review of Materials Science*. 1994; 24: p. 235-264.
- [45. Pierson HO. *Handbook of chemical vapor deposition* New Jersey: Noyes Publications; 1992.
- [46. Hitchman ML, Jensen KF. *Chemical vapor deposition* London: Academic Press; 1993.
- [47. QIN LC. *Journal of Materials Science Letters*. 1997; 16: p. 457-459.
- [48. Su M, Zheng B, Liu J. *Chemical Physics Letters*. 2000; 322: p. 321-326.
- [49. Deck CP, Vecchio K. *Carbon*. 2005; 43: p. 2608–2617.
- [50. Su M, Zheng B, Liu J. *Chemical Physics Letters*. 2000; 322: p. 321–326.
- [51. Teo KBK, Lee SB, Chhowalla M, Semet V, Binh VT, Groening O, et al. *Nanotechnology*. 2003; 14: p. 204.
- [52. Tanemura M, Iwata K, Takahashi K, Fujimoto Y, Okuyama F, Sugie H, et al. *Journal of Applied Physics*. 2001; 90: p. 1529 - 1533.
- [53. Meijo University. [Online].; 2012 [cited 2013 07 24. Available from: [HYPERLINK](#)



"<http://www.meijo-u.ac.jp>" <http://www.meijo-u.ac.jp>.

- [54. Wang Y, Shan H, Hauge RH, Pasquali M, Smalley RE. Physical Chemistry B Letters. 2007; 1: p. 3-5.
- [55. Nanorigior. [Online].; 2012 [cited 2013 07 24. Available from: HYPERLINK "<http://nanoregior.com/?paged=2>" <http://nanoregior.com/?paged=2>.
- [56. Cruz-Delgado VJ, Esparza-Juárez ME, España-Sánchez BL, Rodríguez-Hernández MT, Ávila-Orta CA. Superficies y Vacío. 2007; 20: p. 6-11.
- [57. SAMUEL J, DIKSHIT A, DEVOR RE, KAPOOR SG, HSIA KJ. Journal of manufacturing science and engineering. 2009; 131: p. 29.
- [58. Winey KI, Vaia RA. MRS Bulletin. 2007; 32: p. 314.
- [59. Chen GZ, Shaffer MSP, Coleby D, Dixon G, Zhou WZ, Fray DJ, et al. Advanced Materials. 2000; 12: p. 522-526.
- [60. Chang TE, Jensen LR, Kisliuk A, Pipes RB, Pyrz R, Sokolov AP. Polymer. 2005; 46: p. 439-444.
- [61. Chatterjee T, Mitchell CA, Hadjiev VG, Krishnamoorti R. Advanced Materials. 2007; 19: p. 3850-3853.
- [62. Takahashia K, Yoshidaa H, Tanakab Y, Aotakea N, Wang F. Energy and Buildings. 2004; 36: p. 771-779.
- [63. Peyret R. Handbook of Computational Fluid Mechanics San Diego: Academic Press; 2004.
- [64. Zheng Y, Kang-ming C. Journal of University of Shanghai For Science and Technology. 2002; 2: p. 9-12.



- [65. Glatzela T, Littersta C, Cupellia C, Lindemanna T, Moosmannb C, Niekrawietza R, et al. *Computers & Fluids*. 2008; 37: p. 218-235.
- [66. Anglart H, Nylund O. *Nuclear Engineering and Design*. 1996; 163: p. 81-98.
- [67. Keyes DE, Kaushik DK, Smith BF. *Institute for Computer Applications in Science and Engineering*. 1997; 1: p. 1-25.
- [68. Batchelor GK. *An Introduction to Fluid Dynamics* New York: Cambridge University Press; 2000.
- [69. Patankar SV. *Numerical heat transfer and fluid flow* New York: McGraw-Hill; 1980.
- [70. Fertziger J, Peric HM. *Computational methods for fluid dynamics* Berlin: Springer; 1999.
- [71. Peric M, Kessler R, Scheuerer G. *Computers and Fluids*. 1988; 16: p. 389-403.
- [72. Ansys. [Online].; 2013 [cited 2013 05 07. Available from: HYPERLINK "http://www.ansys.com/Products/Simulation+Technology/Fluid+Dynamics/Fluid+Dynamics+Products/ANSYS+Fluent" <http://www.ansys.com/Products/Simulation+Technology/Fluid+Dynamics/Fluid+Dynamics+Products/ANSYS+Fluent> .
- [73. Phoenics. [Online].; 2013 [cited 2013 05 07. Available from: HYPERLINK "http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_docs/tr001/tr001.htm" http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_docs/tr001/tr001.htm .
- [74. Star-CD. [Online].; 2013 [cited 2013 05 07. Available from: HYPERLINK "http://www.cd-adapco.com" <http://www.cd-adapco.com> .
- [75. CFD'ACE. [Online].; 2012 [cited 2013 05 07. Available from: HYPERLINK "http://www.cfdrc.com" <http://www.cfdrc.com> .



- [76. Ansys. [Online].; 2012 [cited 2013 07 24. Available from: HYPERLINK "http://www.ansys.com" <http://www.ansys.com> .
- [77. Korneeva YV, Novakova AA, Ob"edkov AM, Zaitsev AA, Domrachev GA. Journal of Surface Investigation, X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2007; 1: p. 369.
- [78. Manso R, Pajares JA, Albiniak A, Broniek E, Siemieniowska T. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2001; 40: p. 25-29.
- [79. Clarence S, Geoffrey S, Kapil M, Kwena S, Sunny E. Trends in Applied Sciences Research. 2011; 11: p. 1270-1279.
- [80. Ma C, Kim K, Tang Z. Composites Science and Technology. 2007; 67: p. 2965-2972.
- [81. Tartakovsky DM, Alexander FJ. Computing in Science & Engineering. 2005; 7: p. 14-15.
- [82. Scherrer PH. Göttinger Nachrichten Gesell. 1918; 2: p. 98-100.
- [83. Reddy KR, Sina BC, Ryua KS, Nohb J, Lee Y. Synthetic Metals. 2009; 159: p. 1934–1939.
- [84. Mayne M, Grobert N, Terrones M, Kamalakaran R, Ruhle M, Kroto HW, et al. Chemical Physics Letters. 2001; 228: p. 101.
- [85. Janes A, Thomas T, Heisi K, Enn L. Carbon. 2009; 47: p. 23-29.
- [86. Isayev AI, Kumar R, Lewis TM. Polymer. 2009; 50: p. 250–260.

OTROS

Klug HP, Alexander LE. In X-ray diffraction procedures for polycrystalline and



amorphous materials. New York: John Wiley & Sons; 1974. p. 667-668.

Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. Science of fullerenes and carbon nanotubes San Diego: Academic Press; 1996.

Ying LS, Bin Mohd Salleh MA, Mohamed YHB, Abdul Rashid SB, Abd RJB. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2011; 17: p. 367–376.

Jacob J, Sengupta C. Journal of Crystal Growth. 2009; 311: p. 4692–4697.

Tamir S, Drezner Y. Applied Surface Science. 2006; 252: p. 4819–4823.

Moniruzzaman M, Winey KI. Macromolecules. 2006; 39: p. 5194–5205.

Kashiwagi T, Du FM, Winey KI, Groth KA, Shields JR, Bellayer SP, et al. Polymer. 2005; 47: p. 46.

Besancon BM, Green PF. Macromolecules. 2005; 38: p. 110.

Pecastaings G, Delhaes P, Derre A, Saadaoui H, Carmona F, Cui JS. Nanoscience and Nanotechnology. 2004; 838: p. 4.

Kobayashi Y, Nakashima H, Takagi D, Homma Y. Thin Solid Films. 2004; 464-465: p. 286–289.

Ge JJ, Hou HQ, Li Q, Graham MJ, Greiner A, Reneker DH, et al. American Chemical Society. 2004; 48: p. 15754-15761.

Haggenmueller R, Zhou W, Fischer JE, I W. Nanoscience and Nanotechnology. 2003; 3: p. 105-110.

Kumar S, Dang TD, Arnold FE, Bhattacharyya AR, Min BG, Zhang XF, et al. Macromolecules. 2002; 35: p. 9039-9043.

Cadek M, Murphy R, McCarthy B, Drury A, Lahr B, Barklie RC, et al. Carbon.



2002; 40: p. 923–928.

Huang SM, Dai LM, Mau AWH. *Journal of Physical Chemistry B*. 1999; 103: p. 4223-4227.

Ago H, Petritsch K, Shaffer MSP, Windle AH, Friend RH. *Advanced Materials*. 1999; 11: p. 1281-1285.

Lourie O, M CD, D WHD. *Physical Review Letters*. 1998; 81: p. 1638–1641.

Babu VS, Seehra MS. *Carbon*. 1996; 34: p. 1259-1265.

Seehra MS, Pavlovic AS. *Carbon*. 1993; 31: p. 557-564.

Lucas CA, Nguyen TD, Kortright JB. *Applied Physics Letters*. 1991; 59: p. 2100.

Patterson AL. *Physical Review*. 1939; 56: p. 978–982.

Bouteville A. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005; 7: p. 599-606.

3.3.ACCIONES DE DIFUSIÓN

Congresos

1. “XVIII Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales” 7-9 de diciembre 2011. Instituto de investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, Morelia, Michoacán.
2. “8ª Reunión de Academia Mexicana de Química Orgánica” 21-23 de marzo 2012. Puebla, Puebla. Poster
3. “XXI International Materials Research Congress 2012” 12-17 de agosto 2012. Cancun, Quintana Roo. Oral y poster.
4. “V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum” 24-28 de septiembre 2012. Tuxtla Gtz., Chiapas.



5. “7mo. Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación” 30-31 de octubre 2012. Morelia, Michoacán.
6. “IX Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales” 6-8 de Diciembre 2012. Instituto de investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, Morelia, Michoacán.
7. “IV Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales” 18-22 de febrero 2013. Pachuca, Hidalgo.
8. “XII Congreso Internacional de innovación y diseño basado en simulación por computadora” 22-26 de abril, 2013. San Miguel de Allende, Guanajuato. Oral y poster.
9. “9ª Reunión de Academia Mexicana de Química Orgánica” 25-26 de marzo 2013. Boca del Rio, Veracruz. Poster
10. “International Multidisciplinary Joint Meeting: Nanoscience and Condensed Matter Physics” 15-17 de mayo, 2013. UNAM campus Morelia, Michoacán. Poster.
11. “VI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum” 23-27 de septiembre 2013. Mérida, Yucatán.

Revistas

- Materials Research Society MRS Online Proceedings Library, Volume 1479, p.111-116, 2012.