



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“DISEÑO Y SÍNTESIS DE MATERIALES MULTIFUNCIONALES:

CAPACITOR ESTRUCTURAL”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES

PRESENTA:

LUIS BRAVO CALDERÓN

TUTOR PRICIPAL:

STEPHEN MUHL SAUNDERS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dr. DOROTEO MEDOZA LÓPEZ

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA

FACULTAD DE QUÍMICA

CDMX, MARZO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Investigación en Materiales, al Posgrado de Ciencia e Ingeniería en Materiales por el apoyo que recibí durante mis estudios de maestría, al Dr. Stephen Muhl Saunders por apoyarme a desarrollar este proyecto. Así como el apoyo económico otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Programa de Apoyo de Estudios de Posgrado (PAEP).

Agradezco al Instituto Madrileño De Estudios Avanzados en Materiales (IMDEA Materials), al Dr. Juan José Vilatela, a Luis Arévalo, a Moumita Rana, a Yunfu Ou y a María Vila por el apoyo para el desarrollo de todo lo relacionado con los nanotubos de carbono utilizados en esta tesis, así como todo lo relacionado en mi estancia en Madrid.

También agradezco a mi familia y amigos por haberme apoyado durante mis estudios de maestría y durante todos estos años.

Indice

Resumen.....	1
Objetivo General	3
Hipótesis.....	3
Capítulo 1: Introducción.....	4
1.1 Panorama general sobre almacenamiento de energía	4
1.2 Funcionamiento de un capacitor	8
1.3 Estado del arte	10
Capítulo 2: Diseño de materiales multifuncionales	11
2.1 Criterios de Diseño Generales.....	11
2.1.1 Evitar el uso de metales costosos	11
2.1.2 Durabilidad del dispositivo.....	12
2.1.3 Rapidez de carga	13
2.1.4 Resistencia de los materiales y estructura tipo material compuesto	14
2.2 Criterios de diseño para los componentes del capacitor.....	15
2.2.1 Criterios de diseño para el electrodo	15
2.2.2 Criterios de diseño para el dieléctrico	15
2.3 Propuesta de materiales para la fabricación del capacitor estructural.	16
2.3.1 Electrodo	16
2.3.2 Dieléctrico	17
2.4 Propuesta de capacitor estructural.....	18
Capítulo 3: Síntesis de materiales multifuncionales	18
Síntesis del electrodo	19
3.1.1 Nanotubos de carbono.....	19
3.1.2 Quiralidad.....	19
3.1.3 Mecanismo de crecimiento.....	22
3.1.4 Gradientes de temperatura durante la formación de un nanotubo.....	25
3.1.4 Mecanismos de desactivación de la nanopartícula metálica.....	28
3.1.5 Selectividad en la quiralidad	28
3.1.6 Catalizadores selectivos	30
3.1.7 Influencia del diámetro de la nanopartícula metálica en sus propiedades	31
3.1.8 Descomposición de hidrocarburos: Termodinámica y cinética	34

3.1.9 Mecanismo de descomposición.....	36
3.1.10 Descomposición de monóxido de carbono.....	40
3.2 Métodos de producción de nanotubos de carbono.....	40
3.2.1 Arco eléctrico en electrodos de grafito.....	40
3.2.2 HiPCO (high pressure carbon monoxide), monóxido de carbono a alta presión.....	41
3.2.3 Ablación láser	42
3.2.4 Deposición química de vapores (CVD)	43
3.2.6 Métodos de análisis para nanotubos de carbono.....	47
Espectroscopía Raman	47
Análisis Termogravimétrico (TGA)	51
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	52
Microscopía de Transmisión	53
3.2.7 Fabricación de fibras macroscópicas.....	54
Hilado de bosque de nanotubos	54
Hilado húmedo o Wet spinning.....	55
Hilado directo o Direct spinning CVD	57
3.2.8 Selección de método de fabricación de CNT.....	60
Síntesis del dieléctrico.....	61
3.3 Efectos que actúan sobre los dieléctricos	61
3.3.1 Polarización Maxwell Wagner Sillars.....	61
3.3.2 Efectos de la polarización Maxwell Wagner Sillars	62
Aumento de permitividad	62
Cambio de conductividad.....	63
Cambio en el voltaje de ruptura.....	65
3.3.3 Capacitancia cuántica.....	66
3.3.4 Diferentes nanofillers para efectuar la polarización de Maxwell Wagner Sillars	67
Adición de partículas conductoras	67
Adición de partículas aislantes.....	68
Adición de partículas de tipo “Núcleo-Coraza”	68
3.3.5 Resinas epóxicas.....	69
Reacciones en la resina epóxica	70
Mecanismos e intermediarios de las reacciones de curado	71

3.3.6 Grupos funcionales en el óxido de grafeno y su análisis termogravimétrico	73
3.3.7 Reacciones entre una resina epóxica y óxido de grafeno	74
3.3.7 Métodos de análisis para un dieléctrico	76
Espectroscopía de impedancias	76
Cinética de los mecanismos de polarización	79
Medición de capacitancia cuántica usando espectroscopía de impedancias	79
3.4 Métodos de análisis para el capacitor estructural	80
3.4.1 Pruebas de tensión vs estrés	80
Capítulo 4: Metodología experimental	82
4.1 Elaboración del electrodo	82
4.2 Elaboración del capacitor con electrodos de cobre	84
4.3 Elaboración del capacitor estructural	86
Capítulo 5: Resultados y análisis de resultados	88
Resultados	88
5.1 Resultados sobre los materiales de nanotubos de carbono para los electrodos	88
5.1.1 Fibra de nanotubos hecha con butanol	88
Análisis SEM	88
Análisis TEM	88
Espectroscopía Raman	89
Análisis termogravimétrico	89
Conductividad	90
5.1.2 Fibra de nanotubos hecha con tolueno	90
Análisis SEM	90
Análisis TEM	90
Espectroscopía Raman	91
Análisis termogravimétrico	91
Conductividad	92
5.2 Análisis de los dieléctricos	92
Espectroscopía de impedancias	92
Capacitancia vs Voltaje de Bias	95
5.3 Capacitor estructural	95
Espectroscopía de impedancias	95

Pruebas mecánicas.....	96
Análisis de resultados.....	98
5.4 Análisis de los electrodos.....	98
5.5 Análisis sobre el dieléctrico.....	100
5.6 Análisis sobre el capacitor estructural.....	101
Espectroscopía de impedancias del capacitor estructural.....	101
Pruebas mecánicas del capacitor estructural.....	102
Conclusiones.....	102
Bibliografía.....	105
Anexo.....	119
Adsorción del grafeno en metales y su influencia en la cinética y quiralidad.....	119
Gases de arrastre y su influencia en la quiralidad.....	121
Presión de vapor en la nanopartícula.....	122
Reactividad en la nanopartícula en función de su forma.....	122
Prueba de carga y descarga del capacitor.....	124

Índice de figuras

Figura 1 Consumo de baterías medido en GWh, proporcionado por Bloomberg New Energy Financial, 2017.	5
Figura 2 Tipos de materiales (Konstantinos Salonitis, 2010).	7
Figura 3 a) Wasp from AeroVironment b) Taranis from BAE-Systems. (Tony Pereira, 2012).	7
Figura 4 Estructura de un capacitor y su polarización.	9
Figura 5 Estructura y elaboración de un supercapacitor estructural tipo 1, imagen de (Evgeny Senokos, 2018).	10
Figura 6 Supercapacitor con electrolito sólido basado en resina epóxica, propuesto por (Qiang Li, 2018).	10
Figura 7 Proceso de degradación de una batería, imagen provista por (Tang, 2012).	12
Figura 8 Gradiente de concentración (doble capa) imagen obtenida de Chemistry libre texts, tomada de (Ping Yu, 1999).	13
Figura 9 Ejemplo de las láminas que forman un material compuesto, imagen tomada de grafeno.co.	14
Figura 10 Propuesta de capacitor estructural. Consta de Electrodo de CNT (negro), Separador de fibra de vidrio (azul) y resina epóxica/ óxido de grafeno (amarillo).	18
Figura 11 Fenómeno de resonancia en el grafeno.....	19

Figura 12 Quiralidad en nanotubos de carbono.	20
Figura 13 Quiralidad en función del vector de Burguers, imagen tomada de (Feng Dinga, 2009)...	20
Figura 14 Vector quiral.....	21
Figura 15 Caminos de difusión posibles (verde) y prohibidos (rojo) en la nanopartícula (Jean-Philippe Tessonier, 2011).....	23
Figura 16 Modelo VSS para crecimiento de nanotubos (Feng Yang, Templated Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes with Specific Structure, 2016).....	24
Figura 17 a) Crecimiento perpendicular b) Crecimiento tangencial (Hongwei Zhu, 2008).....	25
Figura 18 Distribución electrónica del azuleno.....	25
Figura 19 Cambio de quiralidad por introducción de defectos 5,7.....	26
Figura 20 Experimento de platos internos montado por (Qiuchen Zhao, 2016).	27
Figura 21 Cambio de quiralidad por etapas, imagen tomada de (Qiuchen Zhao, 2016).	27
Figura 22 Encapsulación de una nanopartícula (Kharlamova, 2017).	28
Figura 23 Anclaje de un nanotubo de carbono en una macla.	29
Figura 24 Reacciones de descomposición para un radical primario y terciario.....	37
Figura 25 Posiciones α , β y γ	37
Figura 26 Isomerización de hidrocarburos con longitud mayor a 5 carbonos.....	37
Figura 27 Reacción de metátesis.....	38
Figura 28 Producción de etano y etileno durante la fragmentación de un hidrocarburo.	38
Figura 29 Reacciones de ciclación y formación de benceno.....	39
Figura 30 Formación de bifenilos.....	39
Figura 31 Formación de polifenilos.	40
Figura 32 Método de arco eléctrico en electrodos de grafito (Y. Hernández, 2004).....	41
Figura 33 Esquema del proceso HIPCO	42
Figura 34 Método de ablación láser (ROMÁN, 2009).	43
Figura 35 Proceso CVD.	44
Figura 36 a) Crecimiento desde la punta b) crecimiento desde la base (Mukul Kumar, 2010).	45
Figura 37 Direcciones de las oscilaciones de a) RBM y b) Banda G (A Jorio, 2003).	48
Figura 38 a) Banda RBM de distintos nanotubos, b) Bandas D y G de distintos nanotubos (S. COSTA, 2008).	49
Figura 39 Gráfica de Kataura (S. COSTA, 2008).....	50
Figura 40 Esquema de microscopio electrónico, imagen tomada de (Weilie Zhou, 2006).	52
Figura 41 Interacciones del haz de electrones con una muestra, imagen provista por (Weilie Zhou, 2006).	53
Figura 42 Esquemas de microscopía TEM (Goodhew, 2011).....	54
Figura 43 Hilado de un bosque de nanotubos de carbono (Javad Foroughi, 2016).	55
Figura 44 Tipos de cristal líquido, esmegticos C y A, nemático e isotrópico.	56
Figura 45 Proceso de hilado húmedo o Wet spinning (Jose Garcia Torres A. J., 2019).	57
Figura 46 Proceso de hilado directo o direct spinning (Dawid Janasa, 2016).....	58
Figura 47 Formación de nanotubos usando Fe como catalizador y azufre como promotor.	59
Figura 48 Manojos de nanotubos de carbono (Dawid Janasa, 2016).....	60
Figura 49 Comparación entre la polarización tradicional y la polarización Maxwell Wagner Sillars.	61

Figura 87 Análisis TGA de CNT sintetizados con tolueno.....	91
Figura 88 Permitividad real vs frecuencia (de 10^2 Hz a 10^4 Hz) a distintas concentraciones de GO. .	92
Figura 89 Permitividad real en función de la concentración medido a 50 HZ.	93
Figura 90 Permitividad imaginaria en función de la frecuencia (10^2 Hz a 10^4 Hz).....	93
Figura 91 Permitividad imaginaria en función de la concentración de GO, medido a 50 Hz.....	94
Figura 92 Pérdida dieléctrica en función de la frecuencia a distintas concentraciones de GO.	94
Figura 93 Capacitancia en función del voltaje de bias.	95
Figura 94 Diagrama de Nyquist del capacitor estructural.....	95
Figura 95 Diagrama de bode del capacitor estructural.....	96
Figura 96 capacitores estructurales para pruebas mecánicas.	96
Figura 97 Mediciones de esfuerzo realizadas con máquina marca Shimadzu.....	97
Figura 98 Esfuerzo vs deformación del capacitor estructural.....	97
Figura 99 Energía de enlace de carbono (grafeno y SWCNT) en distintos metales, provista por (Hubert Valencia, 2010).	119
Figura 100 Cambio en la configuración electrónica de distintos elementos durante la grafitización de acuerdo con (Hubert Valencia, 2010).	120
Figura 101 Au ₁₃ , Au ₅₅ , Au ₁₄₇ , Au ₃₀₉ Superficies convergentes son los planos (100) y (111) Thomas C. Allison Yuya J. Tong.	123
Figura 102 Thomas C. Allison, Yuya J. Tong ilustra la densidad electrónica de una nanopartícula en distintas zonas.....	123
Figura 103 Carga/descarga galvánica, imagen provista por (Senokos, 2018).....	124

Índice de Tablas

Tabla 1 Tipos de batería y capacidad energética	4
Tabla 2 Materiales y propiedades para la fabricación de electrodos	16
Tabla 3 Materiales dieléctricos y sus propiedades	17
Tabla 4 Tabla de catalizadores selectivos soportados	30
Tabla 5 Tabla de catalizadores flotantes selectivos	31
Tabla 6 Propiedades fisicoquímicas de los metales de transición provista por (Anna Moiala, 2003)	33
Tabla 7 Datos del tensión superficial líquido-sólido. Γ (coeficiente Gibbs-Thompson) y σ_{SL} (tensión interfacial sólido líquido), tabla provista por (Ryo HASHIMOTO, 2011)	33
Tabla 8 Energías de enlace de distintos enlaces químicos.....	35
Tabla 9 Comparación de energías experimentales y calculadas.....	35
Tabla 10 Resumen del espectro Raman.....	50
Tabla 11 Tipos de resina y aplicaciones	69
Tabla 12 Parámetros de operación para el proceso de hilado directo.....	83
Tabla 13 Cantidades de mezcla DGEBA/DDS y GO para elaborar dieléctricos a distintas concentraciones	85
Tabla 14 Energías de enlace entre un metal y el grafeno en función de la posición.....	120

Glosario de terminología

En este trabajo habrá algunos términos abreviados o expresados por sus siglas, los cuales estarán resaltados con letras “negritas”, se encuentran en orden de aparición y se podrá revisar su significado en este glosario

Términos

Nanofiller. Partículas adicionadas a un material como resina, polímero, concreto u otros materiales y posee al menos una dimensión en escala nano.

Material compuesto. Material formado por al menos 2 fases, matriz y material de refuerzo.

Burst nucleation. Precipitación súbita de nanopartículas en disolución.

Armchair. Se refiere al tipo de nanotubo de carbono que posee propiedades electrónicas de tipo metálico.

Bandgap. Brecha energética que necesita vencer un electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción.

Nemática. Tipo de arreglo estratificado dentro de un cristal líquido.

Nanoflakes. Hojuelas bidimensionales de espesor nanométrico.

Etching effect. Efecto abrasivo del agua sobre el carbono de una nanopartícula.

Tip growing. Crecimiento de un nanotubo desde una nanopartícula que se halla en la punta del mismo.

Base growing. Crecimiento de un nanotubo desde una nanopartícula que se halla adherida a la base (sustrato).

Direct spinning. Hilado directo

Aerogel. Sólido poroso de ultrabaja densidad (1 ó 2g/L)

Switterion. Molécula que es eléctricamente neutra, pero tiene cargas formales positiva y negativa sobre átomos individuales.

Abreviaciones o siglas

DARPA. Defense advanced research projects agency/ agencia de investigación de proyectos avanzados de defensa. Esta es la división del pentágono que desarrolla tecnologías militares.

SEI. Solid-Electrolyte-Interphase/ Interfase electrolito-sólido

LITFSI. Litio bis (trifluorometanosulfonil)imida

PEG. Polietilen glicol

CNT. Carbon nanotubes/nanotubos de carbono

DFT. Density functional theory/ teoría de funcionales de densidad.

SWCNT. Single Wall carbon nanotubes / nanotubos de carbono monopared.

MWCNT. Multi wall carbon nanotubes / nanotubos de carbon multipared.

VLS. Mecanismo de crecimiento vapor-líquido-sólido

VSS. Mecanismo de crecimiento vapor-sólido-sólido

BCC. Body cubic centered/ Estructura cúbica centrada en el cuerpo

FCC. Face cubic centered/ Estructura cúbica centrada en las caras.

TEM. Transmission electron microscopy/ microscopía electrónica de transmisión

HCP. Hexagonal close-packed/ Estructura hexagonal.

NIST. National Institute of Standards and Technology

RBM. Radial breathing mode/ modulo de respiración radial

TGA. Análisis termogravimétrico

SEM. Scanning electron microscopy / microscopía electrónica de barrido.

EBSD. Electron backscatter diffraction / difracción de electrones retrodispersados.

EDX. Energy Dispersive X-Ray / Rayos X de energía dispersada.

CVD. Chemical vapor deposition

CTEM. Conventional transmission electron microscopy / microscopía electrónica de transmisión convencional

STEM. Scanning transmission electron microscopy / microscopía electrónica de transmisión de barrido

DGEBA. Bisfenol A diglicidil éter

DDS. 4,4' diaminodimetilsulfona

XPS. X-ray photoelectron spectroscopy / espectroscopía de fotoelectrones

Resumen

Este trabajo trata principalmente sobre materiales que realizan varias funciones al mismo tiempo, es decir, materiales multifuncionales. En este caso particular se explora la posibilidad de almacenar energía eléctrica en un **material compuesto**, es decir, que se busca fabricar un material estructural que sea un capacitor al mismo tiempo. Tal combinación podría resultar de gran utilidad en aplicaciones donde se requiera almacenar energía eléctrica en la estructura de un objeto o vehículo con el objetivo de reducir el peso del mismo. Una posible aplicación con este tipo de necesidades es la industria aeroespacial, por ejemplo hacer que un avión eléctrico almacene su energía en el propio fuselaje y elimine el peso de las baterías (lo normal es que el fuselaje y el dispositivo que almacena energía sean 2 cosas separadas).

Primero se muestra una pequeña introducción sobre el almacenamiento de energía eléctrica, la definición de materiales multifuncionales y el estado del arte.

Después se tratan los criterios necesarios para escoger el tipo de materiales que podrían formar un **material compuesto** multifuncional, es decir, esta parte habla sobre el diseño de materiales multifuncionales. Primero se mostrará que la fibra de nanotubos de carbono cumple con los criterios de diseño para formar los electrodos del capacitor, debido a que esta posee las propiedades mecánicas y eléctricas para realizar ambas funciones, además de que esta se puede manipular como una tela ordinaria como la que se utilizaría para fabricar un material compuesto comercial como se haría con fibra de carbono o fibra de vidrio. Posteriormente se muestra que una resina epóxica con óxido de grafeno cumple con los criterios de diseño para formar el dieléctrico. Esto implica que esta combinación muestra un aumento en propiedades dieléctricas (por polarización Maxwell Wagner Sillars) y mecánicas de forma simultánea, además de que se puede manipular como una resina epóxica ordinaria que se utiliza para fabricar un material compuesto (como la resina que se agrega a la fibra de carbono o fibra de vidrio).

Posteriormente se profundiza en la síntesis de estos materiales, iniciando por los nanotubos de carbono y sus mecanismos de crecimiento, incluyendo lo que ocurre con las nanopartículas que los forman y las posibles reacciones que tienen los precursores, debido a que este trabajo mostró diferencias importantes entre los nanotubos hechos con 2 precursores diferentes (butanol y tolueno). También se muestran los distintos métodos para fabricar las fibras de nanotubos, siendo el proceso "**direct spinning**" el más adecuado ya que este fabrica los nanotubos y la fibra en el mismo proceso, la cual, macroscópicamente se maneja como una tela ordinaria, haciendo que sea un material muy práctico y que cumple con las características deseadas.

Posteriormente se ilustra la síntesis del dieléctrico, mostrando distintos tipos **nanofiller** en una resina epóxica y sus efectos en la misma, siendo el óxido de grafeno el que permite incrementar propiedades mecánicas y dieléctricas al mismo tiempo. También se detalla que se seleccionó una resina epóxica binaria para evitar sistemas catalizados (sistemas ternarios, cuyas reacciones son más complejas), también es una resina de aplicación aeroespacial que tiene condiciones de curado simples (1h@ 130°C y 1h@180°C) compuesta de **DGEBA** (Bisfenol A diglicidil éter) y **DDS**

(4,4' diaminodimetilsulfona). Adicionalmente, se mencionan las posibles reacciones que ocurren durante el entrecruzamiento del polímero y las que hay entre la resina y el óxido de grafeno. Finalmente se explican las técnicas de análisis para el dieléctrico, siendo la espectroscopía de impedancias la principal técnica para definir la permitividad de los dieléctricos en función de la concentración de óxido de grafeno.

Durante la fase experimental se compararon las fibras con tolueno con las fibras fabricadas con butanol y se encontró que las primeras tienen una mejor calidad estructural (apoyado por análisis TGA y espectroscopía Raman) y mayor conductividad, siendo de $(2.0 \pm 0.4) \times 10^5$, por esta razón se utilizó se usó este precursor para producir la fibra con la que se fabricaría el capacitor.

Para evaluar la permitividad del dieléctrico se hicieron capacitores con electrodos de cobre y dieléctrico de resina epóxica con óxido de grafeno a distintas concentraciones, usando fibra de vidrio como separador. Este tuvo una permitividad relativa máxima de 60, también se halló un mecanismo de polarización aparte de la polarización de Maxwell Wagner Sillars, este es la polarización alfa, que posiblemente se deben a la distorsión de los **nanoflakes** de óxido de grafeno.

Una vez definidos los componentes del **material compuesto** se explica el procedimiento para ensamblar el **material compuesto** utilizando la tela de nanotubos, la resina epóxica con óxido de grafeno y una membrana de fibra de vidrio como separador de los electrodos. Se obtuvieron **materiales compuestos** de 20nF/g con una resistencia mecánica de 6MPa y un módulo de Young de 2.1 MPa, también se pudo apreciar un fenómeno que posiblemente sea capacitancia cuántica. Finalmente, se demostró que se ha logrado el objetivo de fabricar un material que es un **material compuesto** y un capacitor de forma simultánea.

Objetivo General

Formar un material compuesto multifuncional que funcione como material estructural y sea un capacitor de forma simultánea.

Objetivos particulares

- *Definir el material y método de fabricación que forma el electrodo de alto desempeño
- *Definir precursores adecuados para elaborar una resina epóxica de alta resistencia
- *Definir un **nanofiller** adecuado y la concentración del mismo para aumentar la permitividad de la resina epóxica y al mismo tiempo genere una mejora en las propiedades mecánicas de la misma.
- *Verificar la compatibilidad de la resina epóxica y el dieléctrico.
- *Comprobar las propiedades mecánicas y la capacidad de almacenamiento energético del **material compuesto**.

Hipótesis

La combinación de una tela de CNT y una resina epóxica con un nanofiller de **GO** permiten formar un **material compuesto** multifuncional que pueda almacenar energía y poseer propiedades estructurales aprovechables, adicionalmente se podrá moldear como un **material compuesto** comercial (como fibra de vidrio o fibra de carbono, por ejemplo).

Capítulo 1: Introducción

Este capítulo dispone de 3 partes, la primera habla sobre el panorama general del almacenamiento de energía en el mundo (incluyendo métodos de almacenamiento de energía y aplicaciones). La segunda parte habla sobre el funcionamiento de un capacitor ideal y las principales variables que este tiene, lo cual será indispensable para diseñar el dispositivo que se fabricará en este trabajo. Finalmente, la tercera parte expone el estado del arte, lo que implica mostrar los avances que se han realizado en los distintos dispositivos que combinan resistencia mecánica con almacenamiento de energía (no solo capacitores, también baterías).

1.1 Panorama general sobre almacenamiento de energía

En esta sección se ilustrará la forma en la que se está almacenando la energía eléctrica actualmente, que problemas se presentan y particularmente el problema que se desea abordar, que es almacenar energía eléctrica en la estructura de un vehículo para reducir el peso de este.

En la actualidad el uso de dispositivos electrónicos ha aumentado en gran medida. Debido a esto se vuelve necesario desarrollar mejores baterías recargables en términos de capacidad de almacenamiento, durabilidad, tiempo de recarga, menor toxicidad, entre otras cualidades.

Hasta el momento las baterías de iones de litio han resultado ser el mejor candidato para estos dispositivos. La razón para esto es que estas baterías tienen una mayor densidad energética que las demás baterías recargables, teniendo un valor de aproximadamente 135Wh/Kg, según (Bernhart, 2014) y un intervalo de 120 a 220Wh/Kg, como muestra (Xin Shen, 2018). Acorde a (Silverman, 1980), se puede observar en la tabla 1 que la densidad energética de la batería de litio es la mayor de todas. Por otra parte su durabilidad es similar a las otras baterías, mostrando aproximadamente 2000 ciclos de vida, como ilustra (Gang Ning, 2004).

Tabla 1 Tipos de batería y capacidad energética

Tipo de batería	Densidad energética (Wh/Kg)	Ciclos de vida
Plomo-Ácido	20-35	300-2000
Hierro-Níquel	20-45	2000-5000
Níquel-cadmio	25-45	1000-3000
Plata-Zinc	50-150	100-2000
Níquel-Zinc	60-70	200-300
Iones de litio	120-220	1000-2000

Por otra parte, el aumento en la demanda de estas baterías causará una escasez de materias primas y un aumento en su costo. Algunas de las tecnologías responsables de esto son las energías renovables (como paneles solares, molinos de viento...etc) y la industria automotriz, por consiguiente estas han crecido drásticamente. Esto se puede observar de manera más clara en la figura 1, que son las proyecciones hechas por la empresa Bloomberg New Energy Finance durante el 2017*

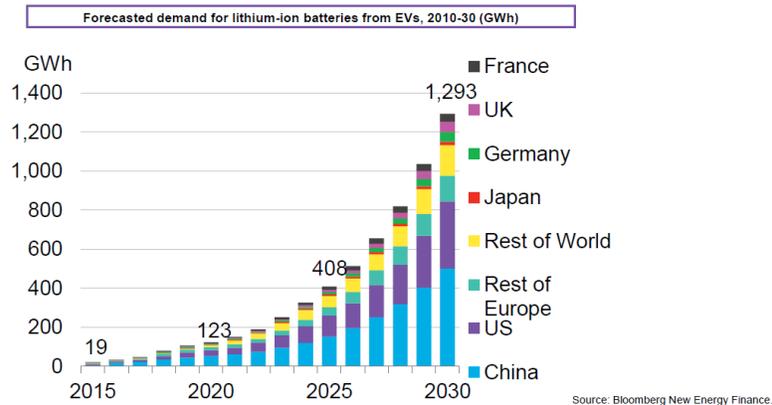


Figura 1 Consumo de baterías medido en GWh, proporcionado por Bloomberg New Energy Financial, 2017.

Esta gráfica muestra que el consumo mundial de baterías en 2019 ronda los 120 GWh y que en el 2030 este podría llegar a casi 1300 GWh, es decir que la necesidad de almacenamiento de energía podrá ser aproximadamente 10 u 11 veces mayor a la que se tiene actualmente.

Este incremento tan grande puede ser más sencillo de visualizar si se aprecia que la batería de un automóvil eléctrico es unas 3 mil veces más grande que la de un teléfono celular, por lo que un pequeño aumento en las ventas de vehículos eléctricos podría fácilmente duplicar la demanda. Se puede tener un razonamiento similar a los bancos de baterías que se necesitan para las energías renovables, aunque aquí cabe señalar que estas tecnologías pueden usar baterías de flujo, las cuales son mucho más durables y baratas pero mucho más pesadas y voluminosas (aunque el peso no es importante en una batería estacionaria) como lo describe (Michael Fisher, 2019).

Por otra parte, se propone utilizar baterías de litio de segunda mano como baterías estacionarias para energías renovables. De acuerdo con (Nehika Mathur, 2019) las baterías de automóviles eléctricos únicamente se degradan un 20% antes de ser sustituidas y aunque ya no sean de utilidad para un vehículo sí pueden seguir almacenando energía durante varios años más. Esto implica que una batería de segunda mano tiene mayor valor si se vende como batería que si se recicla, además de que reusar es más amigable con el medio ambiente que reciclar y por estas razones gran parte del almacenamiento de energía que utilizarán las tecnologías renovables estarán fabricadas con litio, es decir que las baterías de flujo no dominarán esta industria completamente.

***Claire Curry, lithium ion battery costs and market, Bloomberg New Energy Financial, 2017.**

Una vez que se conocen las causas del aumento en la demanda de las baterías es importante señalar que la consecuencia más importante será la escasez de materia prima para que esta industria pueda aumentar 10 veces el tamaño que tiene actualmente y mucho menos lograrlo en 10 años. En otras palabras significa que habrá problemas para abastecer litio, cobalto y otros metales que son indispensables para estos dispositivos, lo que también provocará un aumento en el valor de los metales y esto hará que el precio de las baterías no pueda seguir disminuyendo con facilidad. De acuerdo con (Danielle Beatty, 2019) el 50% de la demanda mundial de cobalto la consumen los automóviles eléctricos y ese hecho hace evidente que un aumento drástico en la demanda de los mismos implica un aumento igualmente drástico en la demanda de este metal. Esta autora también menciona que el número de minas que extraen estos metales es limitado y por eso existirá la gran escasez que se mencionó anteriormente.

Una alternativa para almacenar la energía es el uso de supercapacitores, aunque su uso es mucho menos extenso que el de las baterías debido a que su densidad energética es menor (4.3wh/kg de acuerdo con Maxwell Technologies*), lo cuál es poco comparado con los 220wh/kg (valor de la tabla 1). A pesar de esto, estos dispositivos se han logrado utilizar exitosamente para estabilizar redes eléctricas, como lo ha hecho Skeleton Technologies* acoplado supercapacitores a granjas solares y eólicas. Por otra parte, estos dispositivos se han acoplado a las baterías de automóviles eléctricos para permitir cargas y descargas de energía que normalmente dañan una batería en situación de aceleración y frenado extremos, como lo explica (Amine Lahyani, 2013).

Como se puede apreciar en este capítulo, el desarrollo del almacenamiento de energía necesita cambiar su funcionamiento para adaptarse a las necesidades que tiene la industria del transporte sustentable. Es necesario reducir el tiempo de recarga, reducir el peso de los vehículos y el uso de materiales escasos en su fabricación, entre otros. Este trabajo hace una propuesta que intenta solucionar principalmente estos 3 problemas (aunque a nivel técnico se mencionarán otros más adelante) y es por eso que se propone un capacitor en vez de una batería.

Materiales multifuncionales

En la actualidad hay una tendencia muy importante que ha causado grandes cambios en la civilización, esta es la de hacer que un mismo objeto realice muchas funciones. Por ejemplo los teléfonos celulares, los cuales han incorporado cámaras, reproductores de música y otras funciones que antes provenían de dispositivos. De forma análoga, la industria de los materiales está avanzando hacia lo que se conoce como materiales multifuncionales. Según (Konstantinos Salonitis, 2010) estos materiales se definen como aquellos que presentan 2 o más propiedades de interés, por ejemplo térmicas, ópticas, electrónicas, magnéticas, etc. Es decir, que aunque un material tenga todo tipo de propiedades medibles un material multifuncional requiere que al menos 2 de ellas sean útiles en su aplicación.

***skeletontech.com/grid-applications**

***maxwell.com/images/documents/ProductMatrix.pdf**

Estas pueden combinarse entre sí o pueden combinarse con propiedades mecánicas, como son la ductilidad, resistencia, resiliencia u otras, lo cual puede resultar muy útil cuando se necesita reducir el peso de un vehículo eléctrico (un dron tripulado o un automóvil). De acuerdo a la definición anterior se puede apreciar que existen muchos tipos de materiales multifuncionales, sin embargo, de acuerdo con este autor también se clasifican por su grado de integración y se divide en 3 grandes categorías, como muestra la figura 2.

Tipo 1		Fases están montadas, recubiertas o laminadas.
Tipo 2		Fases distintas se encuentran incrustadas (hay un gradiente de concentración).
Tipo 3		Fases altamente integradas, los materiales son indistinguibles.

Figura 2 Tipos de materiales (Konstantinos Salonitis, 2010).

Un material tipo 1 es aquel que integra una función adicional recubriendo, laminando o montando un dispositivo sobre la lámina de otro material. Algunos ejemplos de este tipo de materiales multifuncionales son las baterías estructurales que **DARPA** implementó en drones (Tony Pereira, 2012), los cuales se ilustran en la figura 3.



Figura 3 a) Wasp from AeroVironment b) Taranis from BAE-Systems. (Tony Pereira, 2012).

Un material tipo 2 es aquel que tiene 2 fases distintas pero esta se halla incrustada en la otra, es decir, que hay un gradiente que une ambas fases. Un ejemplo de esto es la combinación metal cerámica que propone (Shinohara, 2013), la cuál, al tener un gradiente de concentración entre una pieza de titanio y una capa de hidroxiapatita en la superficie de la pieza permite crear implantes dentales biocompatibles.

Un material tipo 3 es aquel que tiene una integración total y ambos materiales son indistinguibles entre sí, un ejemplo de esto son los **aerogeles** de grafeno que recubren la fibra de carbono en algunos supercapacitores, como lo plantea (Atif Javid, 2018) o el electrolito sólido usado como resina en un **material compuesto**, propuesto por (A Javid, 2014).

Un aspecto muy importante que menciona (Andreas Landlein, 2018) es que estos materiales son mucho más difíciles de diseñar, como resultado hay muchos más criterios de diseño y eso reduce drásticamente las posibilidades. Un ejemplo es este trabajo, en el cual se desarrollará la propuesta de un capacitor estructural, y se observará que existen muchos dieléctricos de gran permitividad como el titanato de bario (Z.Valdez Nava, 2009), pero su desempeño mecánico dista mucho de ser útil como material estructural, como demuestra (Tomaz Trzepiecinski, 2018). También está el caso de los supercapacitores electroquímicos, los cuales tienen una membrana de PVA (poly vinyl alcohol) y este tiene una resistencia mecánica demasiado pobre para servir como material estructural, como lo explica (Zeyu Lu, 2017). Más adelante se tratará este tema con más detalle y solo se trata de ilustrar que las opciones son muy pocas cuando se desean combinar propiedades.

1.2 Funcionamiento de un capacitor

Este dispositivo se utiliza para almacenar energía, el arreglo más simple consta de 2 placas de material conductor que rodean a un material aislante que se conoce como dieléctrico. Cuando se aplica corriente eléctrica a este dispositivo las cargas se separarán por polarización y estas se acumularán en la interface que existe entre los materiales. De esta manera la energía eléctrica se almacena. De acuerdo con (Hans C. Ohanian, 2007) la capacitancia es la constante de proporcionalidad entre la carga y el voltaje ($C=dQ/dV$), es decir, es la relación entre la carga y el voltaje. La polarización de las cargas del capacitor se halla en una superficie, que son las interfaces entre los electrodos y el dieléctrico, esto se conoce como polarización farádica. Por lo tanto, la capacitancia depende del área de contacto entre placas y dieléctrico, pero también se sabe que la capacitancia crece con el inverso de la distancia entre placas y estas 2 proporciones llevan a la siguiente ecuación (Hans C. Ohanian, 2007):

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$$

Donde A es el área de las placas y d es la distancia entre las mismas, ϵ_r es la permitividad relativa propia del material y ϵ_0 es la permitividad en el vacío. Esta estructura se muestra en la figura 4.

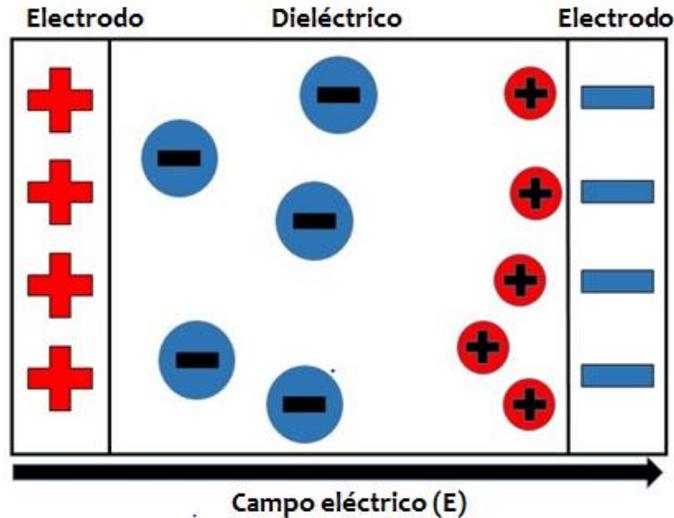


Figura 4 Estructura de un capacitor y su polarización.

Esta ecuación muestra de manera general que la capacitancia aumenta proporcionalmente al área de la interfase electrodos/dieléctrico, también indica que la capacitancia crece de manera inversamente proporcional con el espesor del dieléctrico y proporcionalmente con la permitividad del mismo (ϵ_r). Por otra parte, la permitividad de un material se define por (Dorey, 2012) como la capacidad de un material para polarizarse cuando está sujeto a un campo eléctrico y esta polarización puede provenir de distintas fuentes, las más importantes son:

*Electrónica: Desplazamiento de la nube de electrones de uno o varios átomos con respecto a su núcleo.

*Iónica: Desplazamiento relativo de iones cargados

*Dipolar: Alineamiento de los dipolos en un campo eléctrico.

Es importante señalar la diferencia entre un capacitor y un supercapacitor es arbitraria ya que esta se basa en el orden de magnitud en la capacitancia específica de los dispositivos, incluso hay fabricantes como Maxwell Technologies y Skeleton Technologies que los llaman “ultracapacitores”, sin embargo nadie ha definido un criterio para decidir a partir de cuál orden de magnitud debería cambiar de nombre.

Por otra parte, un criterio más preciso para distinguir los capacitores es clasificarlos por el tipo de material que hay entre los electrodos, de modo que los capacitores que se consideran “ordinarios” tienen un dieléctrico sólido, pero aquellos que tienen un electrolito suelen ser llamados supercapacitores, esto de acuerdo con (Sanliang Zhang, 2015). Las particularidades de estos sistemas no se analizarán debido a que se basan en la polarización iónica y no tiene relación con este trabajo.

1.3 Estado del arte

Existen diferentes propuestas de este tipo de materiales multifuncionales, por ejemplo (Evgeny Senokos, 2018) fabricó un supercapacitor electroquímico usando electrodos de nanotubos de carbono separados por una membrana de un polímero que contiene líquido iónico, como lo ilustra la figura 4. Posteriormente se introdujo el capacitor terminado entre 2 láminas de fibra de carbono, es decir que es un material tipo 1 y el supercapacitor aporta poca resistencia estructural al **material compuesto**.

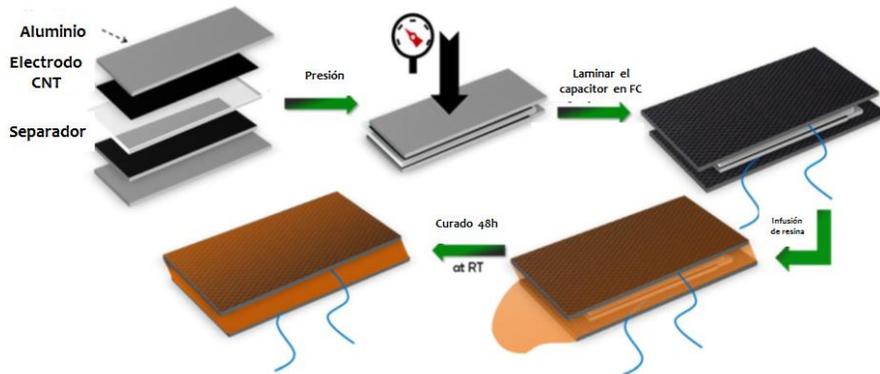


Figura 5 Estructura y elaboración de un supercapacitor estructural tipo 1, imagen de (Evgeny Senokos, 2018).

Otra propuesta es la de (Qiang Li, 2018), donde construye un **material compuesto** con electrodos hechos de celulosa y los combinan con fibras de carbono y nanotubos de carbono, por otra parte, el electrolito está formado por polietilenglicol diglicidil éter y un líquido iónico principalmente. Cabe mencionar que cuando se fabricó una resina epóxica que contenga un líquido iónico se redujo drásticamente la resistencia mecánica, la estructura del capacitor se puede apreciar en la figura 6.

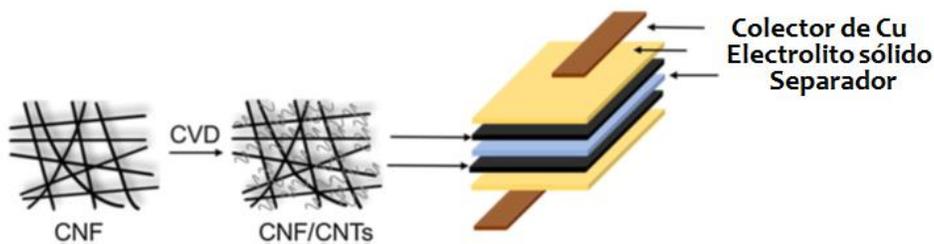


Figura 6 Supercapacitor con electrolito sólido basado en resina epóxica, propuesto por (Qiang Li, 2018).

También se hace una propuesta por (Weiyuan Ma, 2018), donde utiliza electrodos de grafeno muy delgados y un separador de cemento hecho con fosfato de magnesio poroso, donde todo está unido por un polímero de polietilen glicol (PEG) y bisfenol diglicidil éter (DGEBA) junto con una porción de líquido iónico, es decir, este separador es un material **material compuesto**.

En esta arquitectura la resistencia mecánica del **material compuesto** hecho con fosfato de magnesio parecía ser buena, sin embargo el autor también menciona que en este caso agregar conductividad iónica al polímero reduce la resistencia mecánica del **material compuesto**. También cabe señalar que no se menciona el aporte del grafeno de los electrodos a la resistencia mecánica debido a que estos eran tan delgados en comparación al espesor total que su contribución parece ser despreciable.

En este trabajo se realizará una propuesta diferente a los capacitores analizados previamente, ya que se tendrán criterios más complejos para seleccionar los materiales, como se apreciará en la siguiente sección. Sin embargo la diferencia más importante que plantea este trabajo es la fabricación de un dispositivo tipo 3 (los que se mostraron en el estado del arte eran tipo2), es decir que se busca una integración total de las fases para lograr una resistencia mecánica en todo el dispositivo y al mismo tiempo buscar el mayor almacenamiento de energía posible.

Capítulo 2: Diseño de materiales multifuncionales

En este capítulo serán descritos los criterios de diseño para permitir construir un material estructural que permita almacenar energía eléctrica. Primero se describirán los criterios generales, en los cuales se muestran algunos fenómenos que aparecen en una batería y desean evitarse, se puede decir que son las razones por las que se está fabricando un capacitor en vez de una batería. Posteriormente se mostrarán los criterios de diseño que debe cumplir un electrodo y un dieléctrico de un capacitor para mejorar su desempeño y simultáneamente presenten propiedades mecánicas.

2.1 Criterios de Diseño Generales

Los criterios generales van a mostrar algunos fenómenos indeseables en los dispositivos de almacenamiento de energía (en especial baterías) y que desean evitarse, se podría decir que es la justificación de porque en este trabajo se busca fabricar un capacitor y no una batería.

2.1.1 Evitar el uso de metales costosos

Todo el análisis sobre la escasez de los metales en una batería lleva al primer criterio de selección de este trabajo, el cual consiste en proponer un dispositivo que no contenga metales raros o costosos, de manera que un material hecho con materias primas escasas y costosas automáticamente tendrá limitaciones importantes para fabricarse a gran escala. Por tal motivo en este trabajo se propondrán materiales basados en carbono, siendo más precisos se utilizarán nanotubos de carbono y polímeros principalmente. También se sabe que en la actualidad los nanotubos de carbono, pueden ser bastante costosos (en comparación con materiales usados a escala industrial, como la fibra de carbono o el aluminio), sin embargo, este costo se debe a que falta la implementación de procesos industrializados en su fabricación y no al costo o escases de las materias primas que los producen. Más adelante se analizarán las materias primas y métodos de fabricación que justifican el uso de los nanotubos de carbono. La producción mundial de nanotubos de carbono es de aproximadamente 4 mil millones de dólares según (Research, 2015).

2.1.2 Durabilidad del dispositivo

Otro punto importante que se debe analizar es que cada día se necesitan baterías más durables, es decir que se necesita aumentar el número de ciclos en que esta puede cargarse y descargarse. De acuerdo con (Rujian Fu, 2014) las baterías están formadas por un electrodo de cátodo hecho con LiCoO_2 , un ánodo de grafito, una barrera que los separa a ambos y un electrolito hecho de compuestos orgánicos que le da movilidad a los iones. Según el autor el número de cargas y descargas que la batería tendrá durante su vida útil está limitado por las reacciones secundarias de oxidación y reducción que ocurren dentro de la batería, sobre todo las que ocurren entre el electrolito y la barrera que separa los electrodos. De acuerdo con (Josua P. Pender, 2020) la degradación es gradual y se divide en degradación química y mecánica. La degradación mecánica se debe a la contracción y expansión que presenta principalmente el ánodo, a causa de la ganancia y pérdida de iones de litio e irán fracturando gradualmente este electrodo, como muestra (M.M. Kabir, 2017). En el caso del cátodo se debe principalmente al cambio de fases de la aleación de litio-cobalto, la cual forma pequeños cristales que impiden la transferencia de litio hacia el ánodo.

La degradación química ocurre por 2 fenómenos, el primero es debido a la degradación química del electrolito, ya que este es muy sensible a cambios de temperatura, como ilustra (R. Hausbrand, 2015). El segundo método de degradación químico, según (Tang, 2012) es el electrodeposición del electrolito en la membrana de separación, región se conoce como Solid-Electrolyte-Interphase (SEI) que en español se refiere a la interface electrolito-sólido, pero en los textos solo se expresa como SEI. Esta interface se forma en la barrera que separa los electrodos haciendo que el espesor de esta aumente y esto tiene dos consecuencias. La primera es que parte del metal que reacciona queda atrapado en esta capa y eso inutiliza parte del material que almacena energía, es decir que habrá menos litio disponible para almacenar energía, la segunda consecuencia es que una capa separadora más gruesa limita severamente la difusión de los iones y esto implica que la rapidez de reacción o rapidez de carga/descarga será mucho más lenta que cuando la batería era nueva. La estructura de la batería y el proceso que engruesa la barrera de separación se muestran en la figura 7.

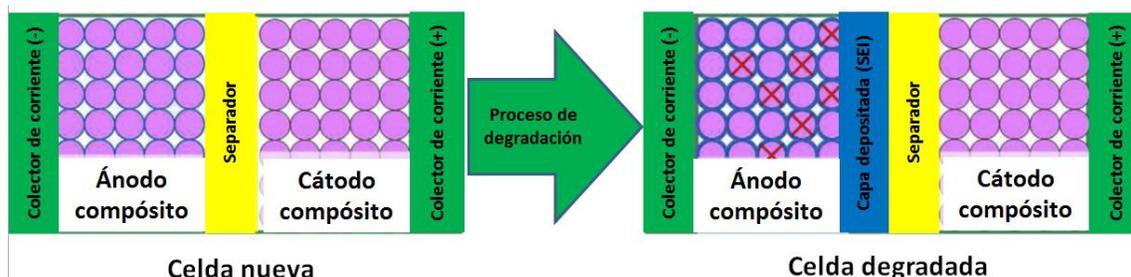


Figura 7 Proceso de degradación de una batería, imagen provista por (Tang, 2012).

Entonces todo lo anterior significa que una batería inutiliza una porción de sí misma cada vez que esta se carga y se descarga, lo cual implica que aunque esta porción sea muy pequeña el número de ciclos donde la batería funcionará correctamente para el dispositivo que fue diseñada será relativamente corto.

Este análisis lleva al segundo criterio de selección para este trabajo, que es proponer materiales que puedan almacenar energía por un número de ciclos más prolongados y lo anterior lleva a pensar que un sistema con reacciones químicas tendrá reacciones secundarias que inutilicen rápidamente al sistema. Esto significa que entonces un sistema sin reacciones químicas no tendrá este tipo de limitantes y por eso es que en este se propondrá la fabricación de los electrodos y dieléctricos de un capacitor. Más adelante, cuando de detalle su funcionamiento se explicarán las ventajas y desventajas del mismo.

2.1.3 Rapidez de carga

Como se vio anteriormente una batería de iones de litio tiene dos electrodos, un separador y un electrolito. El electrodo de LiCoO_2 tendrá varias transformaciones durante los procesos de carga y descarga debido a que esta aleación perderá y recuperará átomos de litio durante el proceso de carga descarga, entonces, el litio se transportará desde el cátodo hasta el electrolito y estando ahí deberá viajar por este medio a través de la barrera de separación, llegar al ánodo de grafito y adsorberse al mismo.

Este proceso de migración de los iones se conoce como difusión y es un fenómeno de vital importancia para definir la rapidez de recarga de una batería. De acuerdo con (Ping Yu, 1999) la movilidad de los átomos de litio depende de los materiales a través de los cuales se mueven los iones de litio (es decir, que cada zona tiene su coeficiente de difusión) y de la concentración de los mismos. En esta última parte es importante señalar que la interface entre el electrolito y los electrodos tiene un gradiente de concentración importante, que afecta severamente la movilidad de los iones por este medio, a este fenómeno se le conoce como doble capa y se muestra en la figura 8.

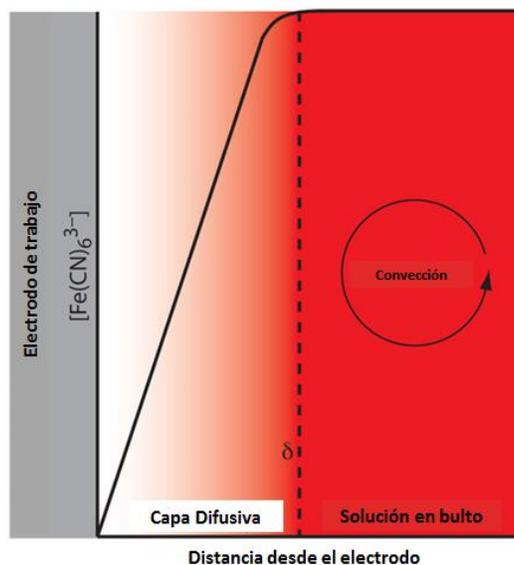


Figura 8 Gradiente de concentración (doble capa) imagen obtenida de Chemistry libre texts, tomada de (Ping Yu, 1999).

Esta capa difusiva tiene un espesor del orden de micrómetros, de acuerdo con (IT.Arai, 2015). Sin embargo este espesor tan delgado contiene concentraciones de iones muy distintas que el bulto y por esta razón la movilidad de los iones se ve severamente afectada. Además, la interface puede atrapar iones de litio y esto causa degradación en el almacenamiento de energía.

Debido a los fenómenos descritos anteriormente se puede observar que la rapidez con la que una batería se carga y se descarga está limitada por la transferencia de masa, es decir que la movilidad de los iones es la que impide que una batería pueda recargarse en instantes.

La transferencia de masa reduce la rapidez de carga y esto se puede demostrar al comparar las ecuaciones que describen la rapidez de recarga de un capacitor con la ecuación que describe la cinética electroquímica de una batería (ecuación Butler Volmer), sin embargo, en este trabajo no realizará esta comparación. Esto lleva al último criterio de selección para este proyecto, el cual es la rapidez de recarga, de forma que se va a proponer un sistema sin transferencia de masa, donde predominará la polarización interfacial del **nanofiller**, como se estudiará a detalle más adelante.

2.1.4 Resistencia de los materiales y estructura tipo material compuesto

En este criterio es importante fundamentarse en la estructura de un **material compuesto** como la fibra de vidrio o de carbono, de acuerdo con (Barbero, 1998) un **material compuesto** está constituido por al menos 2 fases, que son la matriz y el material de refuerzo, donde la matriz es el polímero y el refuerzo es la fibra de vidrio/carbono. Estos materiales se construyen intercalando hojas, que pueden ser del mismo material o no, donde posteriormente se agrega un polímero que une todas las distintas capas formando una sola pieza, esto se ilustra en la figura 9.

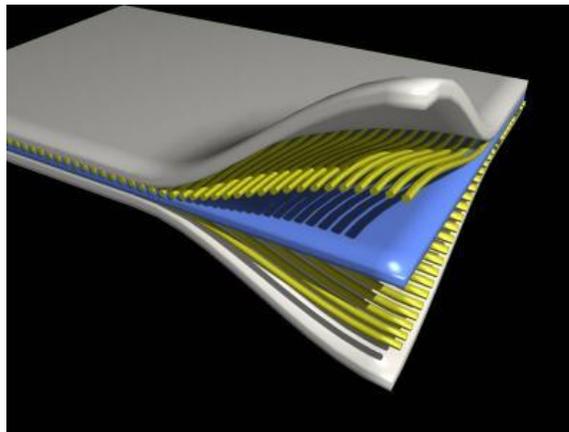


Figura 9 Ejemplo de las láminas que forman un material compuesto, imagen tomada de grafeno.co.

La razón para proponer esta arquitectura de material es que un capacitor también se construye por capas, como se verá en la siguiente sección, estas son electrodos y dieléctrico. Por lo tanto se propone poner 2 láminas de un material poroso y conductor separado por una lámina de material aislante y unirlo con un polímero.

2.2 Criterios de diseño para los componentes del capacitor

2.2.1 Criterios de diseño para el electrodo

De acuerdo con la ecuación $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$ la capacitancia depende del área de la interfaz entre los electrodos y el dieléctrico, por lo tanto es indispensable incrementar la superficie del electrodo y una forma conveniente de hacerlo será obtener un material poroso y que este tenga la posibilidad de poseer varios metros cuadrados por gramo. Por otra parte, el electrodo es el componente encargado de transportar la corriente eléctrica del capacitor y por lo tanto también deberá tener una conductividad eléctrica elevada, cercana a la que tendría un metal (o lo más cercano posible). Adicionalmente, el electrodo que necesita este capacitor tendrá que tener propiedades mecánicas particulares, porque durante el proceso de moldeado deberá de ser flexible como una tela pero una alta tensión de ruptura. Para evaluar la clase de material que pueda presentar estas características de manera simultánea se realizará una tabla comparativa en la siguiente sección y evaluando la combinación de propiedades se va a escoger uno de ellos.

2.2.2 Criterios de diseño para el dieléctrico

Para definir las características que necesitará el dieléctrico primero es necesario considerar que este deberá tener contacto con un electrodo poroso, por eso lo primero que se buscará es que este sea líquido durante su elaboración (líquido al moldear y sólido cuando esté fabricado) y de esta forma el dieléctrico podrá entrar en los poros y permitir una superficie de contacto máxima y también permitirá unir los materiales tipo tela al solidificar. Es por esta razón que se plantea el uso de una resina epóxica en este trabajo. Por otro lado, es necesario mostrar que en la ecuación $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$ la capacitancia es proporcional a la permitividad del dieléctrico (ϵ_r) y debido a que este valor es una propiedad del material entonces habrá que encontrar la forma de incrementar esta propiedad usando un aditivo. Finalmente es necesario hallar un dieléctrico que al solidificar posea la mayor resistencia mecánica posible, para esto también se puede adicionar un aditivo en una resina y si es deseable que el aditivo que incremente la permitividad también tenga la posibilidad de incrementar la resistencia mecánica.

2.3 Propuesta de materiales para la fabricación del capacitor estructural.

2.3.1 Electrodo

Como se pudo ver en los criterios de diseño y en el funcionamiento de un capacitor el electrodo necesita tener una gran conductividad eléctrica, una gran superficie específica, además de contar con una resistencia mecánica alta. En la siguiente tabla se muestran distintos materiales y las propiedades que tienen para visualizar mejor cual es la mejor elección.

A partir de los datos de la tabla 2 se puede observar que si se desea obtener un electrodo que sirva como material para fabricar un **material compuesto** se debe descartar la fibra de carbono, ya que a pesar de ser resistente esta tiene una superficie específica muy pequeña ($1\text{m}^2/\text{g}$) y una conductividad eléctrica muy pobre (23 S/m), por lo tanto un capacitor estructural tendría una gran resistencia pero tendría un pésimo funcionamiento como capacitor. Por otra parte están los electrodos hechos con esponja de grafeno y electrodo de celulosa/**CNT**, que tienen una resistencia mecánica muy baja, una conductividad mayor a la de la fibra de carbono pero sigue siendo muy poca y finalmente, su resistencia mecánica no es útil para la fabricación de un **material compuesto**. El único material que puede aproximar las cualidades necesarias para fabricar el electrodo es la fibra de nanotubos de carbono visto que su conductividad y superficie específica son las más altas de la tabla, su resistencia mecánica es la mitad que la de la fibra de carbono, sin embargo, sigue siendo suficientemente fuerte para formar un material estructural.

Tabla 2 Materiales y propiedades para la fabricación de electrodos

Material	Conductividad (S/m)	Superficie (m ² /g)	Resistencia (MPa)	Fuente
Fibra CNT	7.05×10^5		503	(Baoushuai Han, 2018)
Fibra CNT		367-662		(M. Eileen Birch, 2013)
Fibra CNT	6×10^4		1500	(Yeonsu Jung, 2018)
Fibra de carbono		1		(Weiyuan Ma, 2018)
Fibra de carbono		1	3000	(Qian, 2013)
Fibra de carbono	23			(Quian Zhao, 2019)
Celullosa/ CNT			271	(Qiang Li, 2018)
Esponja de grafeno	3×10^3	144		(Jing Li, 2016)
Esponja de grafeno			0.4	(Hamzeh Kashani, 2019)

2.3.2 Dieléctrico

Para la selección del material que hará la función como dieléctrico es necesario combinar la resistencia mecánica con una función dieléctrica lo más alta posible. La tabla 3 ilustra algunos sistemas para tomar como referencia.

Tabla 3 Materiales dieléctricos y sus propiedades

Material	permitividad	Fuerza de tensión MPA	Fuente
Epoxy/ Epoxy+GO		7/13	(Shivian Ismael Abdullah, 2015)
Epoxy/Epoxy+GO		19/51	(Pravin Bari, 2017)
Grafeno/Epoxy	10^4		(J. Wang, 2018)
Titanato de Bario	6×10^3		(D Sitko, 2013)
Titanato de Bario		65-133	(Tomasz Trzepiecinski, 2018)
PEG/DGEBA+ LITFSI		6	(A Javid, 2014)
Polivinil alcohol (PVA)		15	(Mochamad Asrofi, 2019)

Como se puede apreciar en la tabla 3, la resina epóxica (**DGEBA/PEG**) modificada con líquido iónico (**LITFSI**/ litio bis(trifluorometanosulfonil)imida) y el polivinil alcohol se descartan por tener una baja resistencia mecánica y se aclara que no se especifica la permitividad dieléctrica ϵ debido a que estos sistemas son para capacitores electroquímicos y realizan la función de transportar iones únicamente. Sin embargo se realiza la comparación con los dieléctricos por ser el material que separa los electrodos, es decir que la comparación con los otros sistemas será únicamente mecánica.

También están los cerámicos, como el titanato de bario, que parecen tener una permitividad y resistencia mecánica superiores a las de los otros materiales (la fuerza de tensión fue calculada a partir de la fuerza de compresión, que de acuerdo al autor esta es 5-10 veces mayor que la primera), sin embargo, la fabricación de estos materiales es por calcinación de polvos a alta temperatura y esto implica que el material no es compatible con los electrodos de nanotubos de carbono. El principal problema es que agregar polvos a un material poroso impide que el sólido entre en contacto con toda la superficie del electrodo, además de que no se encontró forma de promover enlaces químicos entre el electrodo y el cerámico.

Finalmente se tiene el sistema de resina epóxica con óxido de grafeno. Ya se ha probado con anterioridad que esta resina es compatible con fibra de carbono, la cual contiene redes cristalinas de carbono sp^2 hexagonal, es decir que la superficie de fibra de carbono tiene gran posibilidad de tener interacciones con la resina muy similares a las que esta puede tener con la fibra de nanotubos de carbono. Otro punto favorable es que la combinación entre resina y óxido de grafeno mejora la permitividad y propiedades mecánicas simultáneamente.

Otra propiedad mecánica que no se mencionó en la tabla es que también mejora la elasticidad y también el esfuerzo cortante interlaminar aumenta, de acuerdo con (John Keyte, 2019).

2.4 Propuesta de capacitor estructural

Anteriormente se mencionó que el electrodo y el dieléctrico se integrarán para formar un **material compuesto** pero que al mismo tiempo será un capacitor y el único componente del que falta hablar es la tela de fibra de vidrio que se instalará para separar los electrodos, ya que la resina durante la fase de moldeo es líquida y no puede crear una barrera de separación. Así que la propuesta de **material compuesto** (Figura 10), está formado por 3 capas, 2 en los extremos fabricadas con fibra de nanotubos de carbono (componente color negro en la imagen), 1 capa de fibra de vidrio en el centro (componente azul en la imagen) y esto se unirá por una mezcla de resina epóxica con óxido de grafeno (color amarillo en la imagen).



Figura 10 Propuesta de capacitor estructural. Consta de Electrodos de CNT (negro), Separador de fibra de vidrio (azul) y resina epóxica/ óxido de grafeno (amarillo).

Capítulo 3: Síntesis de materiales multifuncionales

Este capítulo está dividido en 2 partes principalmente, una para el electrodo y otra para el dieléctrico. La primera ilustra los mecanismos de crecimiento de los nanotubos de carbono, sus fundamentos y los métodos que existen para sintetizarlos y analizarlos, esto con el objetivo de ilustrar el método más conveniente para fabricar un electrodo que cumpla con las características mencionadas en la introducción. Estas son que el material tenga una buena conductividad, resistencia mecánica, sea poroso y se pueda manipular como una tela.

En la segunda parte se mostrarán las distintas formas de fabricar el dieléctrico, los distintos **nanofillers** que hay, las distintas resinas en que se pueden utilizar, así como sus mecanismos de polimerización (incluyendo los mecanismos entre el óxido de grafeno que será utilizado como nanofiller y la resina epóxica). Después se ilustrarán los métodos que se utilizarán para analizar el dieléctrico.

Finalmente se ilustrará la forma de analizar el capacitor estructural.

Síntesis del electrodo

En esta sección se hablará de la fabricación del electrodo, partiendo desde su unidad fundamental, que son los nanotubos de carbono. Por lo tanto primero se explicará lo que estos son, como se forman, como se agrupan en fibras macroscópicas y finalmente se explicará como analizarlas.

3.1.1 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son una estructura que se puede visualizar como una lámina de grafeno enrollada, la cual está constituida por una red de átomos de carbono entrelazados de manera hexagonal, donde la mayoría de los átomos tienen una hibridación de tipo sp^2 . Por este motivo cada hexágono tenga 3 enlaces dobles, que se alterna con los 3 enlaces sencillos, este fenómeno se conoce como resonancia y aumenta mucho la estabilidad de este material debido a que un aumento en la deslocalización electrónica minimiza la energía del sistema, como se ilustra en la Figura 11.

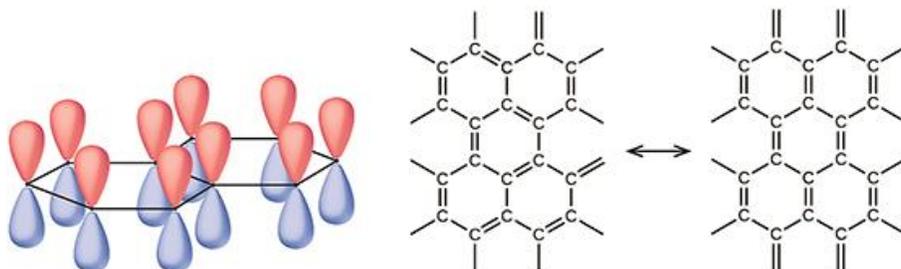


Figura 11 Fenómeno de resonancia en el grafeno.

Cuando esta lámina de grafeno se curva forma estructuras tubulares entonces se obtienen los nanotubos de carbono, los cuales tienen distintas propiedades dependiendo de la orientación de los hexágonos (quiralidad), del diámetro de los mismos, número de paredes, longitud, defectos y grupos funcionales. Cada parámetro será tratado con mayor detalle para poder definir las condiciones en las que los nanotubos serán elaborados en este trabajo.

3.1.2 Quiralidad

La quiralidad de los nanotubos de carbono indica la dirección en la que están orientados los hexágonos del grafeno en relación al eje axial del nanotubo. Esta es de gran importancia, como resultado las propiedades del nanotubo dependen de esta orientación, en especial las propiedades eléctricas, principalmente la brecha energética y su relación con la conductividad, según explica (Sebastian Heeg, 2018). La forma de identificar esta orientación es por medio de la forma en el borde del nanotubo, ya que si este borde luce una forma de zigzag entonces este tipo de nanotubo se llama zigzag y está dado por el vector quiral de tipo $(n,0)$. Este tipo de nanotubos son semiconductores. La siguiente configuración es cuando el vector quiral es de tipo (n,n) se dice que es un nanotubo de tipo “**armchair**” por su configuración tipo silla y también se les conoce como nanotubos de tipo metálico debido a que en esta configuración la brecha energética o **bandgap** es cero. Por otra parte, las configuraciones intermedias entre zigzag y metálico se conocen como nanotubos quirales y su vector quiral es de tipo (n,m) , por lo que dependiendo de la

diferencia entre los números n y m se tendrá un comportamiento que se aproxime al de un nanotubo metálico o al de un nanotubo tipo zigzag, así que estas 2 configuraciones son los extremos en cuanto a comportamiento eléctrico y los nanotubos quirales son los intermedios, la figura 12 ilustra lo descrito anteriormente.

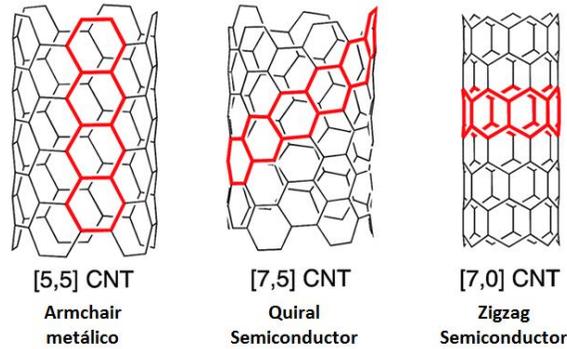


Figura 12 Quiralidad en nanotubos de carbono.

También se han hallado otras combinaciones, como propone (Si Wu, 2019) al mostrar que si un nanotubo tiene un vector quiral con $n-m$ que resulte un múltiplo de 3 y n diferente de m entonces será un nanotubo metálico con un **bandgap** cercano a cero.

La manera en la que se vincula esta quiralidad con el análisis de un sistema periódico con la ciencia de materiales es visualizarlo como una dislocación de tornillo, tal como lo propone (Feng Dinga, 2009), donde parte de un nanotubo de tipo zigzag y el vector de Burguers se encuentra paralelo el eje axial del nanotubo. Cabe mencionar que se utiliza como referencia el nanotubo de tipo zigzag debido a que este es el que tiene mayor energía libre de Gibbs de formación y al variar el ángulo quiral disminuirá esta energía de formación, tal como se ilustra la figura 13.

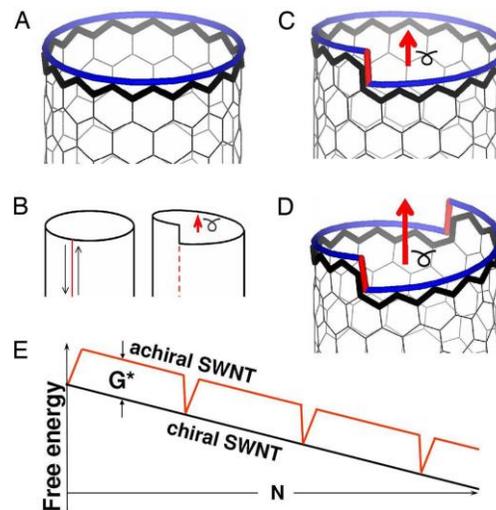


Figura 13 Quiralidad en función del vector de Burguers, imagen tomada de (Feng Dinga, 2009).

Ahora es necesario definir el vector quiral, mencionado previamente. La manera en la que se vincula la dirección de los hexágonos en el grafeno con este vector es partiendo de un vértice cualquiera y definiendo una base no ortonormal debido a que los átomos del grafeno tienen 60° grados entre sí. Por lo tanto los números n y m son números enteros y son proporcionales a las distancias de los enlaces de carbono, explicando porque se utilizan para definir longitud y diámetro de los nanotubos, así como el ángulo quiral. Esta definición del vector es quiral se denota (n,m) y se ilustra de una manera más visual en la figura 14.

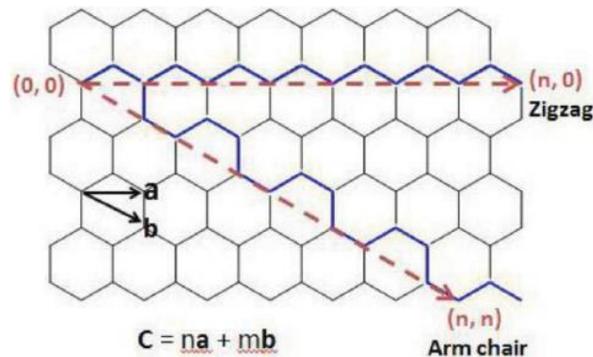


Figura 14 Vector quiral.

Este vector, ilustrado en la figura 14 junto con el ángulo quiral se utilizan para definir con precisión las propiedades del nanotubo, como son la brecha energética, conductividad térmica, diámetro y longitud del nanotubo, entre otras. La manera en la que las ecuaciones vinculan la quiralidad con las propiedades son derivadas de la geometría del problema, en algunos casos provienen de datos experimentales sumado a los datos provenientes de simulaciones con **DFT**. A continuación se muestran estos cálculos.

De acuerdo con (Feng Ding, 2009) la expresión que calcula el ángulo quiral es la siguiente.

$$\cos(\theta) = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + mn + m^2}}$$

Donde el ángulo adopta valores entre 0 y 30 grados, lo cual se debe a la simetría de los hexágonos, los cuales vuelven a una posición equivalente después de rotarse estos 30 grados. Por otra parte, el diámetro de los nanotubos y la relación que tiene con la quiralidad está definida por la siguiente ecuación

$$D = \frac{2\sqrt{3}a}{\pi} \sqrt{n^2 + mn + m^2}$$

Donde el parámetro “ a ” es la longitud entre los enlaces del grafeno (1.4 Å) y como se puede observar, un vector quiral dado define un diámetro, es decir, que un diámetro específico tiene tendencia a adoptar una quiralidad definida. Por ejemplo un nanotubo metálico tipo (9,9) tendrá un diámetro distinto a uno de tipo zigzag con vector quiral (9,12) y visualizar esto será importante para entender el comportamiento de los nanotubos de paredes múltiples como se analizará más

adelante. Por otra parte, el diámetro y la longitud también están relacionados con la quiralidad por medio de la estabilidad termodinámica, tal como lo plantea (Daniel Hedman, 2017), el cual afirma que los cálculos con **DFT** indican que los nanotubos más largos prefieren la quiralidad tipo zigzag y cuando son cortos prefieren la quiralidad tipo metálica, sin embargo, al aumentar el diámetro los nanotubos metálicos son estables a una mayor longitud.

Así que durante el crecimiento de un nanotubo puede existir un cambio de quiralidad debido a que hay un punto en el que la longitud hace termodinámicamente inestable al sistema, pero a pesar de esto si la mayoría del nanotubo creció con una orientación de tipo metálica es más probable que siga creciendo con esta orientación.

Otra propiedad que es muy importante conectar con la quiralidad es la brecha energética, la cual será útil para definir el tipo de nanotubo que se desea en una aplicación específica, por ejemplo, en este trabajo se utilizará un tipo de nanotubo para fabricar un dieléctrico y otro distinto para hacer el material de un electrodo. Un autor que propone una ecuación analítica para definir esta brecha es (Kustov, 2016), la cual aplica únicamente para nanotubos con **bandgap** >0 y es la siguiente.

$$\frac{\Delta E}{\gamma_0} = \frac{2\pi}{\sqrt{3n^2 + 3nm + 3m^2}}$$

Donde $\gamma_0 = 2.9eV$ y es la energía de la interacción entre 2 átomos. Como es posible notar, esta ecuación tiene una gran similitud con las ecuaciones que calculan el diámetro y el ángulo quiral de los nanotubos, por lo tanto es posible ajustar la brecha energética modificando el vector quiral. Esto último se podrá modificar a partir de los precursores y catalizadores utilizados, como será visto en las próximas secciones.

3.1.3 Mecanismo de crecimiento

La formación de un nanotubo comienza con sus precursores, que pueden ser grafito (para ablación láser o arco eléctrico) o precursores orgánicos, aunque en este trabajo solo se analizará el caso de precursores orgánicos debido a que es el tipo de sistema que se utilizará en este trabajo. Para formar el nanotubo es necesario partir de una nanopartícula, que puede ser metálica o de un óxido metálico, estas pueden sintetizarse de distintas formas. Algunos ejemplos son la precipitación en disolución (**burst nucleation**), como explica (Daniel T. Robb, 2008) o estas también se pueden producir con un arco eléctrico, como muestra (Ahmed M. El-Khatib, 2018), método que produce las nanopartículas cuando se fabrican los nanotubos por arco eléctrico, como se mostrará en la sección que ilustra los métodos para fabricar los nanotubos. Sin embargo en este trabajo solo se explicará a detalle el método que utiliza compuestos orgánicos debido a que es el método que se utilizará en este trabajo. En este tipo de síntesis el producto de la descomposición del precursor organometálico, como son los metalocenos de hierro, níquel y cobalto, W_2CO_{10} u otros producirá una nanopartícula y también aportará carbono a la síntesis del nanotubo. Luego, esta partícula se encargará de descomponer la fuente de carbono, como puede ser hexano, tolueno, metano u otro hidrocarburo.

De manera general el hidrocarburo se descompondrá (los mecanismos de esta descomposición se mostrarán con mayor detalle más adelante) y producirá carbono amorfo e hidrógeno (molecular y atómico), donde la descomposición y deshidrogenación están catalizados por el metal en cuestión. Una vez que se tiene el carbono sobre la nanopartícula se proponen 2 modelos por los cuales se lleva a cabo la difusión del mismo, estos son **VLS** (vapor-líquido-sólido) y **VSS** (vapor-sólido-sólido), los cuales dan resultados muy distintos.

El primero, de acuerdo con (Jean-Philippe Tessonier, 2011) el carbono reacciona con el hierro para formar un líquido metaestable de carburo de hierro, que mantiene un equilibrio químico entre 2 distintas fases de este material como mecanismo de transporte, esta reacción ocurre entre 850-1000°C y se muestra a continuación.



Este equilibrio químico puede transportar el carbono por la superficie y a través del seno de la nanopartícula, como muestra la figura 15, hay difusión en la capa exterior pero también puede haber difusión en más capas por debajo de la superficie, pero sin pasar por el seno de la partícula. La difusión exterior es la que crea la pared exterior del nanotubo, mientras que las demás capas de un nanotubo son formadas por la difusión en las demás capas.

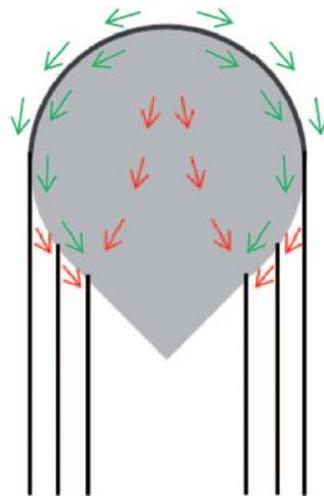


Figura 15 Caminos de difusión posibles (verde) y prohibidos (rojo) en la nanopartícula (Jean-Philippe Tessonier, 2011)

Otra manera de difusión es el modelo vapor-sólido-sólido, de acuerdo con (Feng Yang, 2016) esta ocurre únicamente sobre la superficie de la nanopartícula, permitiendo que se forma de manera preferente nanotubos monopared (**SWCNT**) debido a que la nanopartícula no se puede fundir y por lo tanto no hay difusión en el seno de la partícula que pueda hacer crecer paredes internas. Lo anterior es posible conseguirlo utilizando un metal de alto punto de fusión, como la aleación W_6Co_7 , también se utilizan nanodiamantes para este fin. El mecanismo descrito previamente se ilustra en la figura 16.

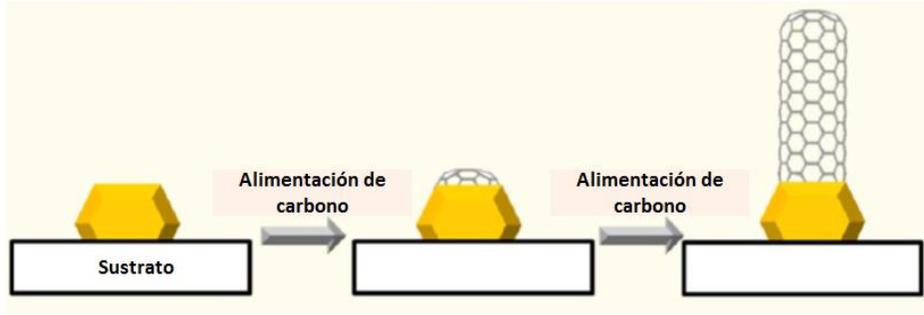


Figura 16 Modelo VSS para crecimiento de nanotubos (Feng Yang, *Templated Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes with Specific Structure*, 2016).

Entender la diferencia entre ambos mecanismos permite seleccionar un catalizador que cumpla con las necesidades específicas del proyecto, ya sea que se necesiten nanotubos monopared (**SWCNT**) o multipared (**MWCNT**).

Una vez que se definen las condiciones experimentales que descomponen los hidrocarburos de forma deseada y fluye el carbono en una nanopartícula para dar forma a un nanotubo es necesario detallar los mecanismos que dan forma, diámetro y dirección a los mismos. Este proceso comienza con la formación de la parte superior del nanotubo, es decir, la tapa, cuya forma se puede aproximar a una media esfera, si no tiene tapa comienza por la formación del primer anillo que conformará el tubo. Esto se da a lugar sobre una nanopartícula, que pueden tener distinta naturaleza y se estudiará con mayor detalle en una sección posterior. Durante la formación de esta tapa es importante mencionar la curvatura de esta, por consiguiente se forma como un fullereno partido por la mitad y esto tiene la implicación geométrica de insertar pentágonos en la red hexagonal del grafeno para permitir la curvatura del mismo, a este fenómeno se le conoce como ley del pentágono aislado. La consecuencia energética de este fenómeno es el alto costo energético de su formación, ya que de acuerdo con las simulaciones en **DFT** realizadas por (S. Reich, 2005) formar un pentágono aislado requiere aproximadamente 17.4 eV y formar pentágonos adyacentes requiere 1.5 eV adicionales, lo cual es grande comparado con la energía que requiere un átomo individual en promedio para enlazarse con el nanotubo de carbono, que es aproximadamente 0.3 eV. Esto último hace que la diferencia entre formar una tapa con dos pentágonos sea mucho mayor que formar una tapa con un solo pentágono. Además, la cantidad de pentágonos aumentará con el diámetro de la tapa.

Esta tapa tiene 2 formas de crecer, estas son el crecimiento tangencial y crecimiento perpendicular. La primera consiste en que la pared del nanotubo forma un plano tangente con la circunferencia de la nanopartícula y la segunda es cuando la pared del nanotubo es perpendicular a la nanopartícula, como se observa en la figura 17a. Se considera que el crecimiento es tangencial si $D_n/D_p > 0.75$ y cualquier valor inferior a este se considera crecimiento perpendicular, donde D_n y D_p son diámetro del nanotubo y diámetro de la nanopartícula, esto se puede apreciar en la figura 17 b. Este es un criterio arbitrario que (M.F. C. Fiawoo, 2012) fijó arbitrariamente porque se

acomoda de manera conveniente a los datos estadísticos obtenidos. La siguiente imagen ilustra estas direcciones de crecimiento de forma más clara.

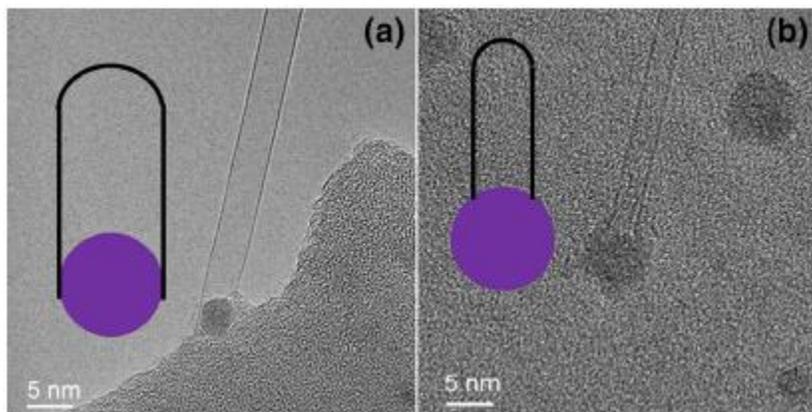


Figura 17 a) Crecimiento perpendicular b) Crecimiento tangencial (Hongwei Zhu, 2008).

De acuerdo con el mismo autor el crecimiento tipo tangencial es más probable de alcanzar cuando el proceso se lleva a cabo a condiciones cercanas al equilibrio termodinámico, es decir, cuando la formación de la tapa es más lenta (por 2 o 3 órdenes de magnitud), lo que indica una relación entre el mecanismo preferido por el sistema y la temperatura del mismo. Sin embargo, el crecimiento tangencial permite aproximar el diámetro del nanotubo al de la nanopartícula, esto implica controlar solo el diámetro del mismo y por lo tanto tener influencia sobre su quiralidad. El autor muestra que un nanotubo puede ser más delgado que la nanopartícula que lo produce, sin embargo el diámetro máximo del nanotubo sí está limitado por el diámetro de la nanopartícula, lo que implica que manipular el tamaño de esta partícula permite manipular el diámetro de los nanotubos, como lo confirma (Hongwei Zhu, 2008).

3.1.4 Gradientes de temperatura durante la formación de un nanotubo

Otro mecanismo importante que altera la quiralidad de los nanotubos es la introducción de defectos causados por gradientes de temperaturas durante su formación. Cuando ocurre el proceso de formación y se anexa un defecto que contiene un pentágono y un heptágono, este defecto se conoce como “defecto 5,7” y tiene la peculiaridad de que en este defecto se polarizan las cargas y de ahí que puede verse como un si fuera una molécula de azuleno introducida dentro de la estructura del grafeno. Este azuleno hace una separación de cargas para estabilizarse por resonancia, como se aprecia en la figura 18.



Figura 18 Distribución electrónica del azuleno.

Cómo se puede en la figura 18 el lado del pentágono se carga de forma positiva y el heptágono de forma negativa y esto permite cumplir con la regla de Huckel, que dice que el número de electrones π es igual a $4n+2$, donde n debe ser entero y esta es la condición necesaria para que un compuesto sea aromático. Una vez que este defecto se introduce altera el diámetro y aunque este incremento no sea grande sí es suficiente para alterar la quiralidad, como lo explica (Wei Shen, 2013) el vector quiral cambia de forma $(n, m) = (n + \Delta, m \pm \Delta)$, donde $\Delta = 1, 2, 3 \dots$. Lo anterior implica que un nanotubo puede tener una sección con una quiralidad y otra sección con una quiralidad distinta, haciendo que el nanotubo se curve y que sus propiedades no sean uniformes. Como se ilustra en la figura 19.

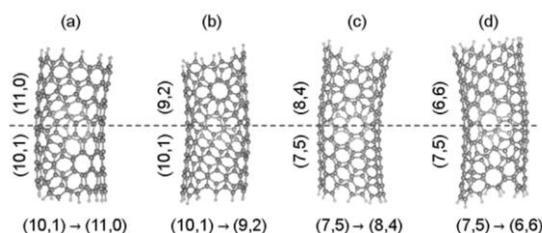


Figura 19 Cambio de quiralidad por introducción de defectos 5,7

Según este autor y las simulaciones en **DFT** que realizó hay una relación matemática entre la cantidad de energía que necesaria para el incremento en el vector quiral y el diámetro del nanotubo, la cual se muestra a continuación:

$$\Delta E = \frac{-66.42}{D_{\text{nanotubo}}} + 12.01$$

Donde el diámetro del nanotubo está en angstroms y la energía esta en electrón volts. La ecuación muestra que existe un diámetro (0.55nm) a partir del cual agregar este defecto se vuelve endotérmico, pero a diámetros menores a este el proceso es exotérmico. Este diámetro (0.55nm) indica que en general este no será un defecto tan abundante, ya que los nanotubos excederán este diámetro con regularidad.

Como se dijo anteriormente producir un cambio en la quiralidad durante la formación del nanotubo es difícil, sin embargo, el autor (Qiuchen Zhao, 2016) propone que es posible hacer este cambio creando cambios bruscos de temperatura en la nanopartícula, haciendo que cambie la solubilidad del carbono en esta (cuando aplica el mecanismo **vss**) y generando una precipitación, es decir, es posible aprovechar los defectos introducidos para alterar la quiralidad de un nanotubo. Esto permite enriquecer la proporción de nanotubos “casi-zigzag” hasta en un 72%.

La manera de lograr este cambio experimentalmente, de acuerdo con lo dicho por el autor es utilizar un reactor con “platos internos”, donde habrá una temperatura distinta en cada plato, de manera análoga a una columna de destilación. Por lo tanto, cuando se cambia el sustrato a un plato distinto se obtiene el cambio drástico de temperatura que se necesitaba, el cual va de los 820°C a 860°C, el montaje se ilustra en la figura 20.

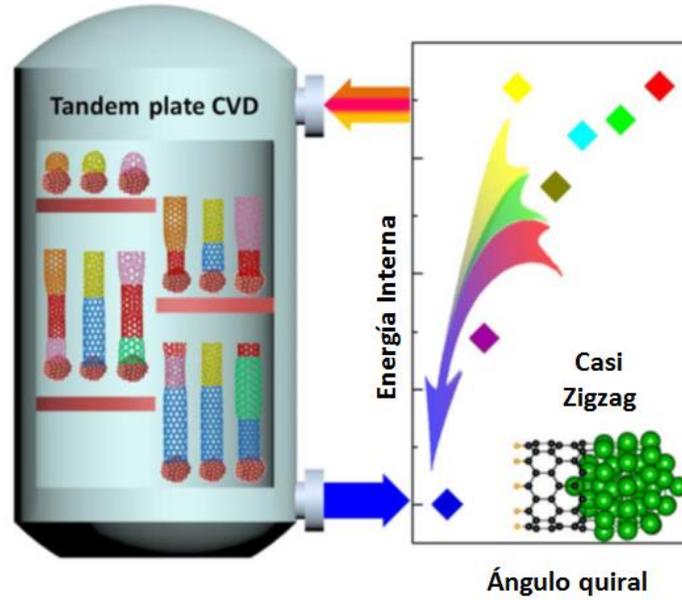


Figura 20 Experimento de platos internos montado por (Qiuchen Zhao, 2016).

Una vez que se realizan varios cambios de temperatura ocurren varios cambios en el ángulo quiral del nanotubo, haciendo que el ángulo quiral se acerque cada vez más a cero (ángulo quiral en la mayoría fue $\theta < 10^\circ$), haciendo que la mayoría de los nanotubos sean tipo (16,0) y (15,2), sin embargo, el defecto de este cambio en la quiralidad implica reducir notablemente la rapidez de reacción, haciendo que estos nanotubos sean mucho más cortos que los de tipo metálico, llegando a tener longitudes de hasta $80\mu\text{m}$, estas etapas se ilustran en la figura 21.

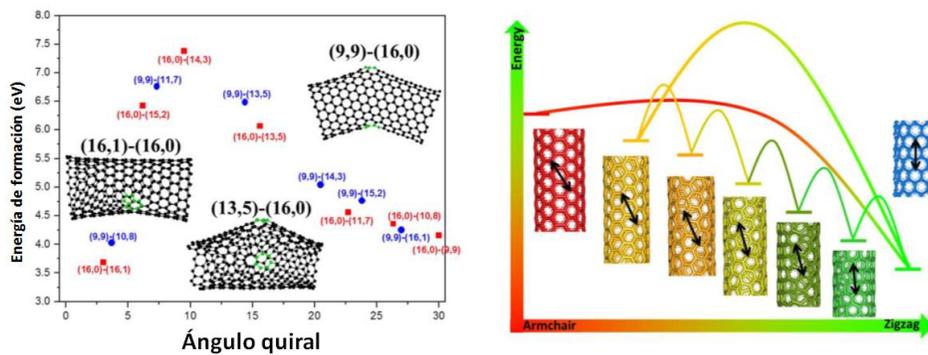


Figura 21 Cambio de quiralidad por etapas, imagen tomada de (Qiuchen Zhao, 2016).

3.1.4 Mecanismos de desactivación de la nanopartícula metálica

Encapsulación

Cuando se tiene un mecanismo de tipo **VLS**, la partícula puede modificar su forma si esta está en forma líquida y se adhiere fuertemente a las paredes del nanotubo de carbono causando encapsulación debido a falta de precipitación, de acuerdo con (J.M. Aguilar Hugalde, 2017). Esto ocurrirá cuando el contenido de carbono en la nanopartícula no sea suficiente como para precipitar deteniendo el mecanismo de formación del nanotubo.

Una vez que la nanopartícula se halla dentro del nanotubo esta se halla rodeada por la membrana de grafeno y la materia prima ya no tiene acceso a esta, por lo cual se vuelve incapaz de seguir realizando su función, como ilustra (Kharlamova, 2017) en la figura 22.

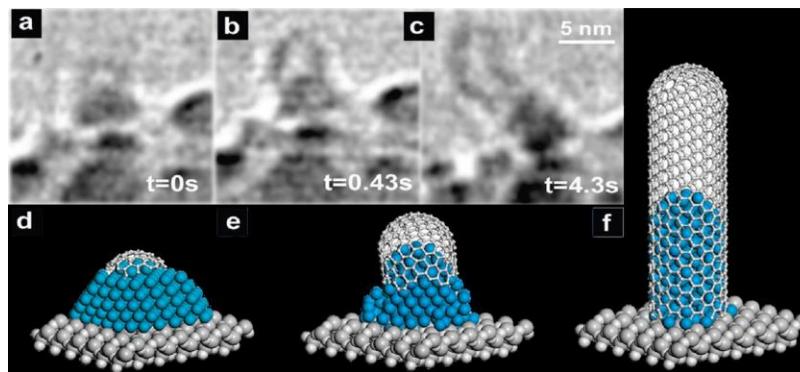


Figura 22 Encapsulación de una nanopartícula (Kharlamova, 2017).

3.1.5 Selectividad en la quiralidad

En esta sección se ilustra la influencia de distintas variables sobre la quiralidad de los nanotubos, con el objetivo de mostrar que este tipo de manipulación depende de muchos factores y que tipo de influencia tiene cada variable.

Orientación cristalográfica y su efecto en la quiralidad

De acuerdo con (Jean-Philippe Tessonier, 2011) las estructuras cristalinas cúbicas centradas en el cuerpo (**bcc**) el vector cristalográfico [100] siempre se alinea con el eje axial de los nanotubos de carbono y se encontró que la interface gas-sólido se encontraba en esta dirección. Para estructuras cristalinas tipo cúbico centrado en las caras (**fcc**) la dirección axial del nanotubo es paralela a la dirección cristalográfica [110], lo que implica que la interface gas-metal siempre apunta en la dirección [111]. Un ejemplo de esto es el trabajo de (Hongwei Zhu, 2008), quien verificó esto experimentalmente aplicando microscopía de transmisión de electrones (**TEM**) sobre nanopartículas de cobalto donde había hecho crecer nanotubos, también mostrando que la base del nanotubo se anclará sobre una dislocación de borde en la dirección del plano perpendicular a [111] y que los enlaces C-C crecerán en la dirección perpendicular al plano [011], como se muestra en la figura 23.

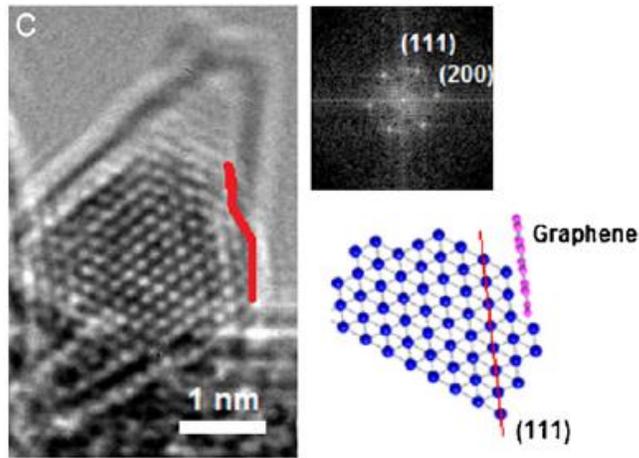


Figura 23 Anclaje de un nanotubo de carbono en una macla.

Para el caso de las estructuras hexagonales (**hcp**) se ha encontrado que el plano (0012) permite el crecimiento de nanotubos con vector quiral (12,6) con una selectividad de hasta 92%, mientras que el plano (116) y con una pureza del 79% de acuerdo con los datos experimentales de (Feng Yang, 2016).

Cinética y su influencia en la selectividad de la quiralidad

Otro factor importante para manipular la quiralidad es poder entender los aspectos cinéticos y termodinámicos del sistema, ya que existe una configuración de mayor estabilidad termodinámica (**Zigzag**) y existe una configuración que tendrá una rapidez de formación más alta (**Armchair**). Esto implica que está favorecida por la cinética, como fue desarrollado por (Rahul Rao, 2012), quien midió la tasa de crecimiento en función de su ángulo quiral y encontró que la tendencia general es que esta aumentará al aumentar este ángulo, midiendo desde los 11.3° a 28.7° . Lo que significa que los nanotubos **armchair** crecen más rápido que los **zigzag** y esto será útil para decidir el intervalo de temperatura y el tipo de catalizador, es decir, que temperaturas muy por arriba de la temperatura del equilibrio favorecerán los nanotubos **armchair**. En el caso del catalizador, distintos metales favorecerán la rapidez de distinta etapa de formación, esto significa que un metal favorecerá la descomposición de los hidrocarburos, pero tal vez tendrá una energía de desorción alta, favoreciendo la formación de nanotubos más lenta (**zigzag**) y por la otra, se puede tener un metal con baja energía de adsorción y que favorezca la formación de nanotubos más rápida (**armchair**). Por lo tanto la energía de adsorción del grafeno es muy relevante para saber el tipo de quiralidad que favorecerá, como se explica en el anexo. Este contiene varios temas relacionados con los fenómenos que ocurren durante la formación de un nanotubo, explica con más detalle la adsorción del grafeno en distintos metales, la influencia de distintos gases de arrastre en la quiralidad, los efectos que tiene una nanopartícula en función de su diámetro como la presión de vapor y la reactividad que esta tiene en distintas zonas (planos, esquinas y aristas).

3.1.6 Catalizadores selectivos

Otro aspecto importante que se debe revisar en la formación de los nanotubos de carbono es que algunos autores reportan que algunas aleaciones metálicas pueden favorecer nanotubos de cierto vector quiral. A pesar de que no todas las causas de este fenómeno estén bien identificadas hay evidencia de que esto parece ser así, como muestra la tabla 4. En esta tabla se señala el catalizador, el soporte, se trata de comparar sistemas donde los precursores y gases de arrastre son similares para mostrar verdaderamente la influencia del catalizador. Desafortunadamente gran parte de los artículos no menciona el diámetro de las nanopartículas, las cuales tienen una gran influencia sobre el nanotubo, como se verá en la próxima sección.

Tabla 4 Tabla de catalizadores selectivos soportados

Catalizador	Soporte	Precursor	Gas arrastre	T(°C)	P(atm)	Vector quiral (n,m)	Mecanismo limitante	Referencia
Fe/Co	Zeolita	C ₂ H ₅ OH	Ar/H ₂	850	300+-20 torr	(6,5), (7,5)		(Yuhei Miyauchi, 2004)
Co/Mo	SiO ₂	C ₂ H ₅ OH		800	5mbar	(7,6),(7,5), (8,4)		(Bo Wang, 2007)
Ni _{0.27} Fe _{0.73}	Catalizador flotante	C ₂ H ₂	H ₂	600		(8,4)		(Wei-Hung, 2009)
W ₆ O ₇	SiO ₂	C ₂ H ₅ OH	Ar	1030	N.D	(12,6)		(Feng Yang, 2014)
W ₆ O ₇	SiO ₂	C ₂ H ₅ OH	H ₂ /Ar	1050	N.D	(12,0)		(Feng Yang, 2015)
Mo ₂ C	SiO ₂	C ₂ H ₅ OH		850		(14,4), (13,6), (10,9)		(Shuchen Zhang, 2015)

También es necesario mostrar los catalizadores no soportados, es decir, flotantes, debido a que la interacción sustrato partícula altera las propiedades del catalizador y por lo tanto su comportamiento o selectividad pueden ser muy diferentes, los resultados se aprecian en la tabla 5.

Tabla 5 Tabla de catalizadores flotantes selectivos

Catalizador	Especies	Precursor	Gas arrastre	T(°C)	P(ATM)	Activación catalizador	(n,m)	%	Referencia
Fe	FeCP2/CS2	CH4	H2	1200		H2	(9,9), (12,12)		(Rajyashee M. Sundaram, 2011)
Fe	FeCP2/S	CH4	H2/O2	1100		H2 (80°C)	(9,9)	90	(Bing Yu, 2011)
Fe	FeCP2	CO	CO2/NH3	880		N.D	(13, 12), (12, 11), (13, 11)		(Zhen Zhu, 2011)

3.1.7 Influencia del diámetro de la nanopartícula metálica en sus propiedades

El tamaño de la nanopartícula metálica tiene gran influencia en el tipo de mecanismo que formará el nanotubo de carbono, puesto que esta puede cambiar un mecanismo **VSS** por un **VLS** son con modificar el diámetro. De acuerdo con (Kharlamova, 2017) este efecto es debido a que la temperatura de fusión tiene una fuerte dependencia con el diámetro de una nanopartícula, lo cual se conoce como efecto Gibbs-Thomson y la ecuación que modela este sistema.

$$T_{fus} = \frac{2T_0}{\Delta H_{fus} R \rho_s} \left(\sigma_{sl} + \left[1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right] \sigma_l \right)$$

Donde T_{fus} es la temperatura de fusión de la nanopartícula, T_0 es la temperatura de fusión del metal en escala macroscópica, ΔH_{fus} es la entalpía de fusión, σ_{sl} y σ_l son energías superficiales de la interacción líquido-sólido y del líquido respectivamente, ρ_s y ρ_l son las densidades del líquido y sólido respectivamente.

Esta ecuación será de utilidad para identificar si la temperatura y diámetro de partícula del proceso se tiene una nanopartícula líquida o si se encuentra en estado sólido, por lo tanto, permite modificar la temperatura para tener un mecanismo de tipo **VLS** o **VSS**, según se desee.

La explicación física para este fenómeno, de acuerdo con (Sutton, 1993) es que los átomos superficiales tienen una energía distinta a los átomos del bulto, debido a que los primeros se hallan vinculados con un menos número de vecinos menor que los segundos. Este efecto no es visible en un material macroscópico porque la cantidad de átomos en el bulto es mucho mayor a los átomos en la superficie, sin embargo, en una nanopartícula, donde apenas se tiene un centenar de átomos se tendrá una cantidad de átomos superficiales con un orden de magnitud similar a los átomos en el bulto y en esto se fundamenta el efecto Gibbs-Thomson.

Otro efecto de reducir el tamaño de una nanopartícula es que cambiará la solubilidad de carbono dentro de la misma, como se aprecia en la siguiente ecuación:

$$S_c = S_0 e^{\frac{2\sigma V_p}{k_B T r_p}}$$

Donde S_c es la solubilidad del carbono, expresada como la proporción entre soluto/solvente y S_0 es la solubilidad en bulto, k_B es la constante de Boltzmann, σ es la tensión superficial del metal, V_p su presión de vapor, T es la temperatura y r_p el radio de la nanopartícula (todas las propiedades de la ecuación son medidas del bulto, es decir macroscópicas). Como se puede observar la solubilidad en la nanopartícula tiende a aumentar cuando disminuye el diámetro de esta, pero disminuye al aumentar la temperatura, contrario a lo que se esperaría.

La información necesaria sobre algunos metales de transición que permiten usar esta ecuación están provistos por (Anna Moiala, 2003), están contenidos en la tabla 6 y los datos de tensión superficial líquido-sólido están provistos por (Ryo HASHIMOTO, 2011) en la tabla 7.

Tabla 6 Propiedades fisicoquímicas de los metales de transición provista por (Anna Moissala, 2003)

Propiedad macroscópica	Fe	Co	Ni	Pd	Cu	Mo
Densidad (20°C, Kg/m ³)	7874	8900	8902	12020	8960	10220
Temperatura de fusión (°C)	1536	1495	1453	1553	1083	2617
Tensión superficial (N/m)	1.95	2.1	1.86	2.1	1.75	2.2
Presión de vapor (Pa) T=1216°C	5.5x10 ⁻³	4.7x10 ⁻³	4x10 ⁻³	2.1x10 ⁻²	7.1x10 ⁻¹	7.6x10 ⁻¹¹
Solubilidad de carbono (%) (Temp de fusión)	20.2	13.9	10.7	5	2x10 ⁴	ND
Coefficiente Difusión de carbono (m ² /s) T=1000°	1.5x10 ⁻¹¹	1x10 ⁻¹¹	2x10 ⁻¹¹	6x10 ⁻¹¹	ND	ND

Tabla 7 Datos del tensión superficial líquido-sólido. Γ (coeficiente Gibbs-Thompson) y σ_{sl} (tensión interfacial sólido líquido), tabla provista por (Ryo HASHIMOTO, 2011)

Elemento	T fusión (K)	ΔH (eV/átomo)	Γ (mK)	σ_{sl} (J/m ²)
Cr	2232	0.22	3.19x10 ⁻⁷	3.04x10 ⁻¹
Ni	1728	0.181	1.91x10 ⁻⁷	2.55x10 ⁻¹
Fe	1811	0.143	1.9x10 ⁻⁷	2.04x10 ⁻¹

La proporción que existe entre la difusión superficial e intraparticular también depende del diámetro de la nanopartícula, como lo describe (Stig Helveg, 2004), el cual analizó la formación de nanotubos sobre nanopartículas de hierro y encontró que en diámetros cercanos a 1nm se tiene una difusión superficial mucho mayor que la difusión del bulto.

3.1.8 Descomposición de hidrocarburos: Termodinámica y cinética

Es importante analizar la descomposición de los distintos hidrocarburos que se pueden utilizar para la formación de los nanotubos de carbono debido a que así se puede saber si un hidrocarburo puede carbonizarse en mayor o menor medida, si la descomposición del hidrocarburo coincide con la temperatura a la que se estará trabajando, pero también sirve para entender las reacciones secundarias que ocurrirán durante la formación de los nanotubos.

Para explicar el comportamiento de los hidrocarburos se iniciará por explicar la estabilidad termodinámica de estos, la cual nos dará una pista sobre la temperatura de descomposición. Para ello es necesario fundamentarse en la termoquímica y la energía de formación de un compuesto, ya que a menor energía de formación se tendrá mayor estabilidad termodinámica. Una ecuación propuesta por **NIST** ayuda a calcular la entalpía de formación del compuesto a partir de los enlaces presentes, como se muestra a continuación.

$$\Delta H_a^0 = \sum n_{x-y} E_{x-y}$$

Donde n representa el número de enlaces, x-y indica el tipo de enlace y E es la energía correspondiente al tipo del enlace en el subíndice. Esta ecuación se utilizará para analizar hidrocarburos lineales únicamente, puesto que hidrocarburos cíclicos o ramificados requieren considerar otras interacciones. Las energías de enlace que se necesitan para utilizar la ecuación anterior se muestran en la tabla 8.

Tabla 8 Energías de enlace de distintos enlaces químicos

Enlace (x-y)	Ex-y (Kcal/mol)
O-O	33
O-H	111
S-H	88
N-N	38
N=N	100
N≡N	225
N-H	93
C-C	83
C=C	164-174
C≡C	194
C-O	82
C≡N	207-213
C-H	99

Es necesario señalar que estos valores son para una temperatura de 298K, por lo que si se desea el valor a una temperatura distinta es necesario hacer ajustes, sin embargo, aquí se utilizarán estos valores sin realizar ajustes ya que lo que se busca es analizar una tendencia y no un valor exacto.

Entonces la tabla 9 muestra los valores obtenidos de la ecuación anterior utilizando los datos de la tabla 8 para hidrocarburos lineales y se aprecia que es una aproximación razonable.

Tabla 9 Comparación de energías experimentales y calculadas

Hidrocarburo	Valor calculado (Kcal/mol)	Valor experimental (NIST) (Kcal/mol)
CH ₄	394.92	397.16
C ₂ H ₆	674.83	674.58
C ₃ H ₈	954.74	954.58
C ₄ H ₁₀	1234.65	1234.65
C ₅ H ₁₂	1514.56	1514.56

La tabla anterior también muestra que la energía de la molécula aumenta con el peso molecular, es decir que la más estable es el metano y la estabilidad disminuye al aumentar el peso molecular, lo cual aplica en n-alcenos con cadenas cortas. Para cadenas muy grandes (decenas de carbonos) es necesario considerar la contribución de las fuerzas de Van der Waals para analizar su estabilidad, sin embargo, en este trabajo se analizarán hidrocarburos con menos de 10 carbonos y por eso este análisis no considerará esas fuerzas.

La tabla de energías de enlace permite ver que un n-alceno es más estable que un n-alqueno y este a su vez es más estable que un alquino, debido a la magnitud de la energía del enlace sencillo, comparada con las del enlace doble y triple, es decir que el orden es $E_{C\equiv C} > E_{C=C} > E_{C-C}$.

Esto permite saber que un alquino se tendrá una temperatura de descomposición mucho más baja que un alceno. Por ejemplo (Fritz Ullmann, 1985) muestra que el acetileno ya es inestable a los 25°C, sin embargo, el metano se vuelve inestable a los 900°C.

3.1.9 Mecanismo de descomposición

Al exponer un hidrocarburo a alta temperatura este experimentará fragmentación, isomerización, polimerización y otros procesos que en general se explican por medio de radicales libres (Imre Safarik, 1996). Es importante señalar que el precursor tendrá todos estos cambios dentro del reactor aún antes de tocar la partícula de catalizador y es importante conocerlos para escoger los precursores e inferir la clase de moléculas que formarán los nanotubos.

La forma general de descomposición de un n-alceno inicia con la ruptura homolítica del enlace carbono-carbono, la cual produce 2 radicales alquilo, como se muestra a continuación.



Donde $i+j=n$ es para respetar el balance de materia, el punto sobre los carbonos representa un electrón desapareado y esto implica que al átomo de carbono le falta un enlace, el cual puede ser un enlace tipo carbono-carbono o carbono hidrógeno, estos radicales son sumamente reactivos y no pueden permanecer mucho tiempo sin enlazarse con otro átomo. De acuerdo con (Imre Safarik, 1996) habrá una diferencia energética entre extraer un hidrógeno enlazado a un carbono primario (hidrógeno primario) y extraer el que se encuentra enlazado a un carbono terciario (hidrógeno terciario), porque en el primero requiere una energía de 98 Kcal/mol y el segundo requiere 91Kcal/mol.

Una vez formado un radical alquilo la molécula se puede volver a fragmentar de varias formas, como se ilustra en la figura 24.

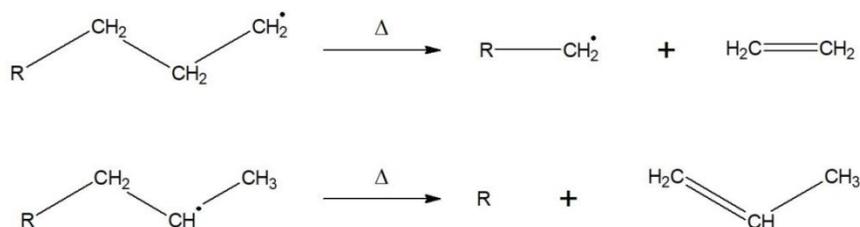


Figura 24 Reacciones de descomposición para un radical primario y terciario.

En estas posibilidades son las que ocurren con mayor frecuencia, ya que la formación del radical metilo es menos probable a causa de que esta requiere una energía de activación de 2Kcal/mol adicionales.

De acuerdo con la teoría Rice-Herzfeld (F.O. Rice, 1934) la abstracción de hidrógeno es lenta, por lo que el evento más probable es la escisión en la posición β , dejando olefinas α y repitiendo el proceso hasta dejar radicales más chicos. Una vez que no haya enlaces carbono-carbono en posición β cesará este mecanismo. Estas posiciones se pueden observar en la figura 25.

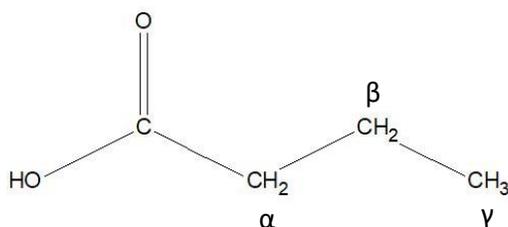


Figura 25 Posiciones α , β y γ

Por otra parte, (Alexander Kossiakoff, 1943) encontró que después de formarse una escisión en la posición β la cadena sigue siendo suficientemente larga (más de 5 carbonos) entonces se puede reabsorber un hidrógeno interno para isomerizarse, lo cual esto requiere menos energía que la ruptura del siguiente enlace β . La reacción se ilustra en la figura 26.

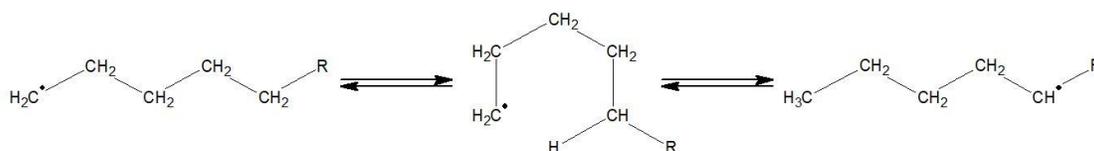


Figura 26 Isomerización de hidrocarburos con longitud mayor a 5 carbonos.

Este mecanismo explica que los hidrocarburos largos produzcan grandes proporciones de hexeno, ya que la tasa de cambio de esta reacción es similar a la de que rompe el enlace carbono-carbono. Sin embargo, cuando se continúa el mecanismo con escisiones del enlace en la posiciones β (tiempos prolongados), entonces los únicos alcanos que se obtendrán principalmente serán metano y etileno. Lo anterior permite concluir que una molécula con mayor número de carbonos tendrá más reacciones secundarias y esto dificultará la tarea de evaluar los cambios que ocurren en el sistema, también se sabe que menor número de carbonos tiene mayor estabilidad termodinámica y esto puede significar menor formación de carbono amorfo. Por esta razón es conveniente utilizar moléculas como el metano o el etileno. Otra isomerización importante es la reacción de metátesis, ilustrada en la figura 27.

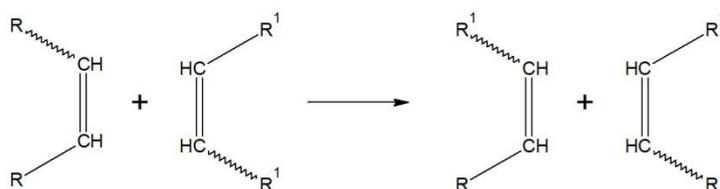


Figura 27 Reacción de metátesis.

Por otra parte, de acuerdo con (Mitsuo Murata, 1974), el hidrógeno encontrado experimentalmente en el proceso de descomposición se atribuye en su mayoría a la reacción que produce el etileno, la cual compete junto con la reacción de abstracción. Ambas reacciones se muestran en la figura 28.

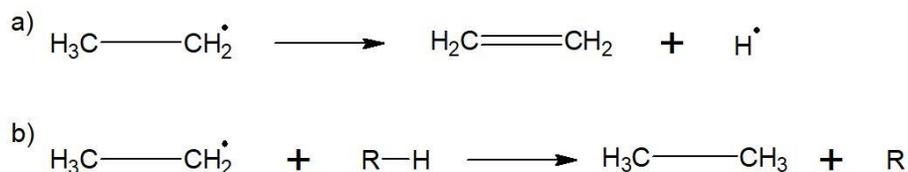


Figura 28 Producción de etano y etileno durante la fragmentación de un hidrocarburo.

Esto último es relevante, debido a que si no se desea agregar hidrógeno adicional al sistema y este altere la composición de los gases de arrastre haciendo que aumente la complejidad del sistema entonces se puede agregar etileno como precursor en vez de un precursor con mayor proporción de hidrógeno.

El pentano es un ejemplo sobre la descomposición de los alcanos que ayudará a entender los parámetros de esta reacción, debido a que cualquier cadena lineal de 6 carbonos o más presentará ciclación, esta molécula representa bien de forma general el tipo de reacciones que presentará una larga cadena de carbonos, es decir que es uno de los caso de menor complejidad (presenta las reacciones más comunes menos la ciclación). Esta propuesta de mecanismos fue realizada por (Calingaert, 1923), quién realizó la descomposición de esta olefina a 600°C. La reacción global de descomposición del n-pentano es una reacción de primer orden, con un coeficiente cinético de $K=2.4 \cdot 10^{-6} \text{S}^{-1}$.

A partir de que el número de carbonos es mayor a 6 es necesario adicionar al menos 2 mecanismos más, los cuales son la ciclación y la polimerización de bencenos, mostrados en la figura 29.

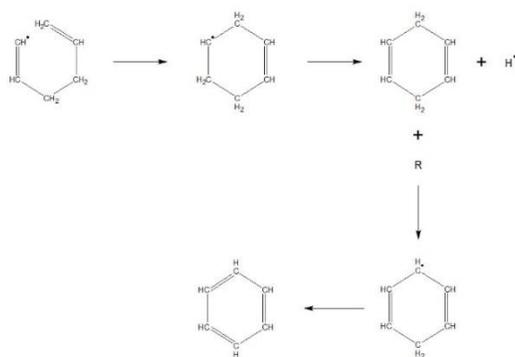


Figura 29 Reacciones de ciclación y formación de benceno.

Una vez formada una molécula de benceno será difícil volver a abrir el anillo ya que romper la simetría requiere mucha energía (346 KJ/mol). Sin embargo, esta podrá formar radicales y polimerizar para formar bifenilos debido a que esta reacción requiere menos energía. De acuerdo con (C. Terrence Brooks, 1979) esta es una reacción de orden 3/2, tiene una entalpía de formación (a 298k) de 13.8KJ/mol y se muestra en la figura 30.

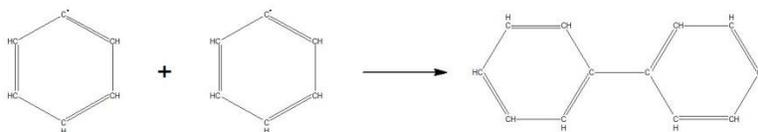


Figura 30 Formación de bifenilos.

Posteriormente estos bifenilos pueden presentar nuevamente la reacción de iniciación y polimerizar en polifenilos, dando productos poliaromáticos, esto se ilustra en la figura 31.

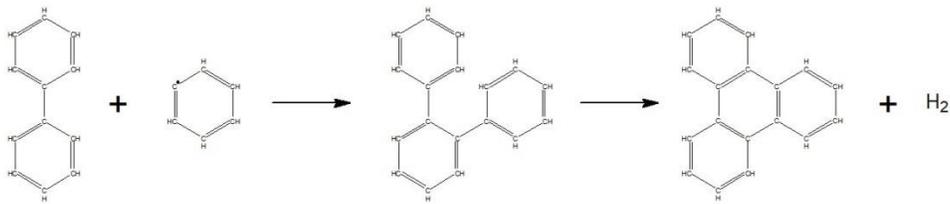
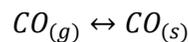


Figura 31 Formación de polifenilos.

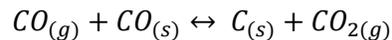
Es importante mencionar estas reacciones, porque si se desea reducir la complejidad del sistema, evitar las reacciones secundarias y reducir la producción de carbono amorfo es posible utilizar directamente benceno o tolueno como precursor, cosa que se realizará en este trabajo.

3.1.10 Descomposición de monóxido de carbono

A diferencia de los n-alcanos que se acaban de estudiar, la descomposición de CO no tiene reacciones secundarias, por lo que únicamente produce carbono y CO₂. De acuerdo con (Andrej Mianowski, 2012) esta reacción tiene varias etapas, la primera consta de la adsorción de una molécula de CO sobre algún sustrato (metálico por lo general).



Una vez adsorbido en una superficie que catalice la reacción este CO podrá reaccionar con otro que se encuentre en fase gas para formar carbono y CO₂.



Debido a que las reacciones anteriores son reversibles y a que ambas están favorecidas a altas presiones debido al principio de Le Chatelier es necesario llevar a cabo esta reacción a presiones mayores a 10 atm y esa es la principal desventaja de esta reacción. De acuerdo con (J. Poirier, 2016).

3.2 Métodos de producción de nanotubos de carbono

3.2.1 Arco eléctrico en electrodos de grafito

Esta técnica consiste en colocar dos electrodos cilíndricos de grafito, que generalmente contienen catalizadores, promotores y aditivos como son: hierro, níquel, cobalto, azufre, etc. Los cuales tienen una separación de un orden de magnitud de milímetros, aproximadamente 1mm de acuerdo con (Kazi Hanium Maria, 2015) y se encuentran dentro de una cámara presurizada que contiene un gas inerte (helio o argón, por lo general). Posteriormente se aplica una intensa corriente eléctrica directa constante u oscilante en los electrodos, según (Raid A. Ismail, 2018). Es necesario señalar que se requiere una alta intensidad de corriente con una diferencia de potencial baja debido a que se busca maximizar la generación de calor en los electrodos, con la finalidad de sublimar el carbono del ánodo y depositarlo en el cátodo, tal como se muestra en la figura 32.

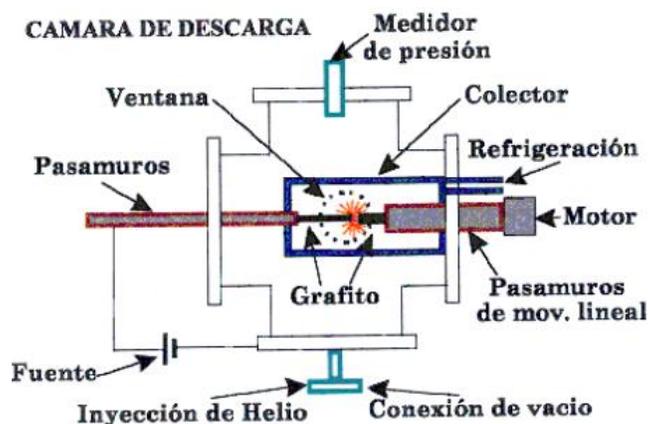


Figura 32 Método de arco eléctrico en electrodos de grafito (Y. Hernández, 2004).

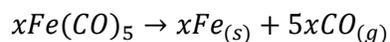
Este proceso hace que el vapor de carbono se condense en las nanopartículas del metal que se haya agregado al carbono, formando carbono amorfo, nanotubos, fullerenos y otros derivados del grafeno.

Este procedimiento hace difícil la fabricación de un producto homogéneo debido a la cantidad de subproductos que se generan y a que tiene muchas variables de proceso, también se tiene que el menor cambio en estas variables produce un gran cambio en el resultado final y este es otro factor que dificulta la utilización de este método. Otro factor que dificulta la utilización de este proceso es que los nanotubos están mezclados con carbón amorfo y es necesario agregar un proceso de purificación.

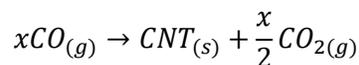
Una ventaja de este tipo de proceso es que la principal materia prima es grafito, esto implica que la materia prima es abundante y económica, también en algunos casos se ha logrado producir nanotubos SWCNT, de acuerdo con (Md. Abul Kalam, 2018).

3.2.2 HiPCO (high pressure carbon monoxide), monóxido de carbono a alta presión

Este método es una variación del método de deposición química de vapores y consiste en introducir monóxido de carbono en una cámara presurizada, con una presión que va de 30 - 50 atm junto con precursores organometálicos y a una temperatura que está entre los 900 y 1100°C. Bajo estas condiciones ocurre una reacción de desproporción de carbono, vía mecanismo de Boudouard (D. Selbmann, 2008), donde la reacciones ocurren de la siguiente manera:



Durante esta reacción se produce el precursor (monóxido de carbono) y el hierro sólido formará nanopartículas, de tal forma que comenzarán a formar los nanotubos cuando estas sean lo suficientemente grandes. Esto será por medio de la reacción de desproporción de monóxido de carbono (reacción de Boudard).



Este procedimiento se muestra en la figura 33.

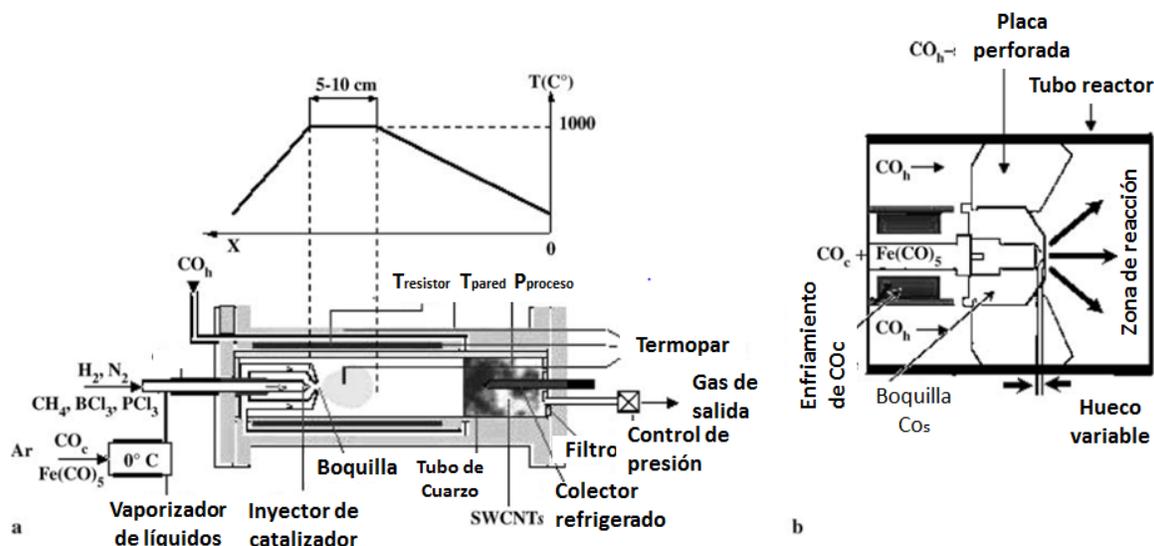


Figura 33 Esquema del proceso HiPCO

Una vez producidos los nanotubos es necesario retirar las impurezas como trazas de hierro en la mezcla utilizando ácido clorhídrico, como explica (Anto Godwin. M, 2018). Por tal motivo la purificación es una gran desventaja de este proceso. Por otra parte, la principal desventaja es el alto costo del equipo que implica trabajar a altas temperaturas y presiones.

Esta técnica tiene la ventaja de que es posible implementarla en escala industrial debido a que produce cantidades de nanotubos de carbono relativamente grandes, unos 100g/h a escala laboratorio según (Agboola, 2005) y a que tiene menos variables a controlar que otros métodos. También es una técnica que puede producir de manera selectiva nanotubos de una sola pared (SWCNT) (Michael J. Bronikowski, 2001).

3.2.3 Ablación láser

Esta técnica consiste en un horno sellado con un láser de Nd-YAG o KrF, una muestra de grafito que contiene pequeñas cantidades de otros elementos que sirven como catalizador, por ejemplo Fe, Ni, Co, S. Dentro de la cámara hay un gas inerte, como helio o argón.

Primero, se calienta el horno a una temperatura que ronda los 1000°K (Justyna Chrzanowska, 2015), luego se enciende el láser de manera continua o intermitente, cuyo haz de luz se impacta contra la muestra de grafito para formar un plasma que se encuentra a varias decenas de miles de kelvin (Justyna Chrzanowska, 2015). Este plasma vaporiza el grafito y los otros elementos que se hallaban en la muestra, después, el plasma se enfría debido a la expansión del mismo, permitiendo la condensación de los átomos de los metales y el carbono en estructuras más grandes. Todos estos eventos ocurren en unos cuantos nanosegundos. El proceso se ilustra en la figura 34.

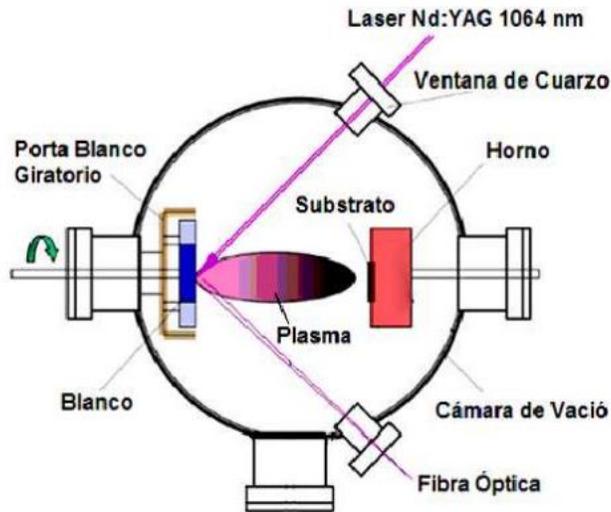


Figura 34 Método de ablación láser (ROMÁN, 2009).

Al manipular las condiciones de operación es posible obtener nanotubos de una sola pared (**SWCNT**), sin embargo esta técnica siempre produce una gran variedad de derivados del grafeno, como son fulerenos, nanotubos multipared (**MWCNT**), **nanoflakes** y otros más, por lo que también es necesario utilizar un proceso de separación posteriormente. Por estos motivos esta técnica es poco efectiva.

3.2.4 Deposición química de vapores (CVD)

Este método es de los más utilizados para la producción de nanotubos debido al fácil montaje y operación del equipo, también porque es posible obtener nanotubos de carbono de gran pureza y altamente alineados. Este equipo consiste en un tubo de cuarzo sellado que contiene un sustrato diseñado para sostener los nanotubos mientras crecen, el cual está fabricado con diversos materiales, como son Si, SiO₂, AlO₃, entre otros.

El montaje del dispositivo consiste en calentar el tubo de cuarzo a una temperatura que va de 550 a 1400°C (Dongju Fu, 2013) y se hace fluir una mezcla de gases a través de este, la cual está formada por un hidrocarburo que servirá como fuente de carbono para la formación de los nanotubos, como puede ser metano (CH₄), etileno (C₂H₄), acetileno (C₂H₂), alcanfor (C₁₀H₁₆O), entre otros, este se ilustra en la figura 35. Sin embargo, se ha encontrado que al utilizar etanol o alguna fuente de carbono con grupos funcionales "OH" se produce mucho menos carbono amorfo, como lo explica (Albert G. Nasibulin, 2006). También se incluyen pequeñas cantidades (X%) de uno o varios metalocenos que sirven como fuente de carbono y para generar las nanopartículas metálicas en las que se producirá la nucleación de los nanotubos, algunos ejemplos de estos compuestos son ferroceno (C₁₀H₁₀Fe), cobaltoceno (C₁₀H₁₀Co) y nickeloceno (C₁₀H₁₀Ni). Por último se agrega un gas de arrastre que puede ser inerte, como es el argón o un gas que sirva para dopar los nanotubos, como puede ser el nitrógeno molecular (N₂).

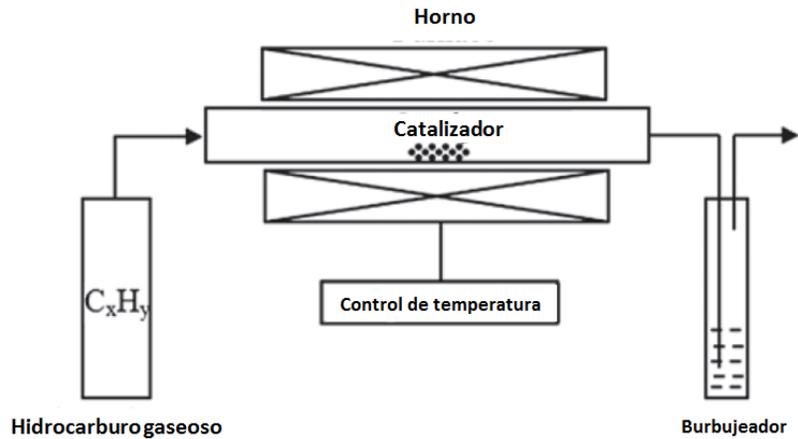


Figura 35 Proceso CVD.

El mecanismo de crecimiento depende de los reactivos utilizados, por ejemplo, se ha encontrado que al utilizar etanol o alguna fuente de carbono con grupos funcionales "OH" se produce mucho menos carbono amorfo, debido al ataque químico selectivo (**etching effect**), como lo explica (Albert G. Nasibulin, 2006). Otro ejemplo de esto es el trabajo (M I Shahzad, 2013), quien utilizó alcanfor como reactivo debido a que su estructura con ciclos de 5 y 6 carbonos cooperan a formar los nanotubos con mayor facilidad y este logró sintetizar nanotubos con un diámetro que va de los 30nm-50nm.

La selección del sustrato es de vital importancia para definir el tipo de mecanismo, según (Mukul Kumar, 2010) existen 2 posibilidades de crecimiento en el sustrato, que dependerán de la capacidad de la nanopartícula para fijarse en el sustrato. La primera hace crecer los nanotubos con una nanopartícula que se separa del sustrato y permanece en la punta del nanotubo de carbono, permitiendo que los reactivos lleguen directamente de la corriente de gas sin necesidad de que estos atraviesen el bosque de nanotubos. Este mecanismo se conoce como "**tip growing**" y es el mecanismo que permite el crecimiento más rápido para la técnica **CVD**. La segunda opción hace crecer los nanotubos a partir de una partícula adherida al sustrato y los reactivos fluyen desde la base del sustrato hacia la parte de arriba, este mecanismo se llama "**base growing**" y tiene la desventaja de tener una difusión de reactivos más lenta, ya que los reactivos deben cruzar el bosque de nanotubos, haciendo que este mecanismo sea más lento que el anterior. En la figura 36 se pueden apreciar ambos mecanismos.

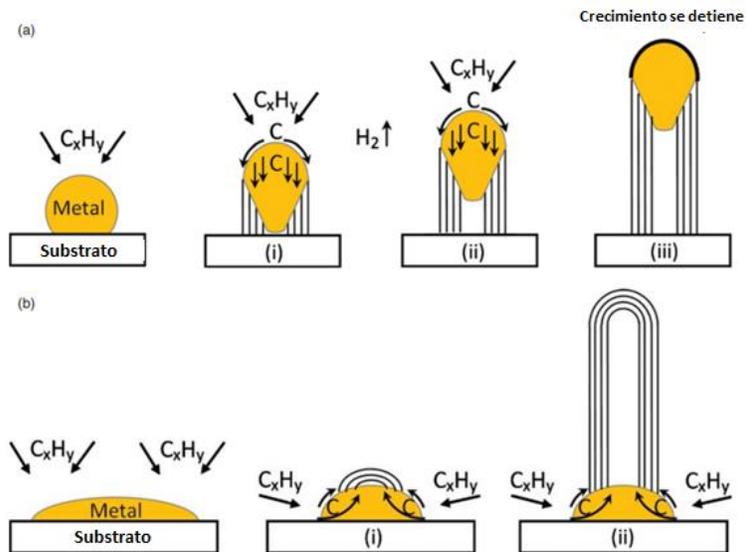


Figura 36 a) Crecimiento desde la punta b) crecimiento desde la base (Mukul Kumar, 2010).

El trabajo de (Maoshuai He T. Y., 2018) es un ejemplo de sustrato que permite el crecimiento tipo “**tip growing**”, utilizó un sustrato de Co-MgO y monóxido de carbono como precursor, obteniendo nanotubos de tipo **SWCNT**. La orientación de los nanotubos fue casi **armchair**. Este autor también menciona que un sustrato de Co- SiO₂ produce el mecanismo de crecimiento de tipo “**base growing**”, pero no menciona la quiralidad de los nanotubos que se obtiene con esta configuración.

Por otra parte, es posible controlar el diámetro de las nanopartículas a partir de la proporción que hay entre la fuente de carbono y ferroceno. Un ejemplo de esto son los datos experimentales de (Gerald Franky Malgas, 2008) , los cuales indican que a partir de la proporción que este tiene con el alcanfor, siendo la tendencia a producir nanotubos más delgados con una menor proporción de ferroceno. La variación de diámetro en los nanotubos encontrada por este autor fue de 10nm-100nm cuando la proporción de ferroceno y alcanfor varió desde 40:1 a 5:1 y esto se atribuye a que si se forman grandes partículas de hierro entonces se inhibe el crecimiento de los nanotubos. Por lo tanto, las nanopartículas pequeñas producen nanotubos de manera más efectiva.

Otra variable importante en este proceso es la corriente de gas nitrógeno, puesto que esta altera varias cosas dentro del horno, como la distribución de temperaturas o la cristalinidad de los arreglos de nanotubos, de acuerdo con (Amin TermehYousefi, 2016) la tendencia es que a mayor flujo de nitrógeno el “bosque” de nanotubos es menos cristalino, por lo tanto a mayor cantidad de grafito en la muestra, mayor es la intensidad de la banda G cuando se aplica espectroscopía Raman. Por lo tanto es posible inferir que un flujo de materia más lento permite un apilamiento más ordenado.

La influencia de la temperatura dentro del tubo de cuarzo tiene una tendencia diferente, ya que en este caso parece existir un punto óptimo, en el cual la transformación de los precursores en grafito es mínima. Los datos de (S. Shukrullaha, 2019) indican que este aprovechamiento máximo se encuentra entre los 800°C y 850°C.

Otra variable que se debe mencionar es la presión y su influencia en el sistema, sin embargo, esta se ha estudiado menos que las otras variables, puesto que todos los autores mencionados anteriormente realizaron este depósito a presión atmosférica.

La ventaja de este método es que puede producir nanotubos de carbono sin generar otros derivados del grafeno ni carbono amorfo, además, de acuerdo con los resultados de (Maoshuai He T. Y., 2018) es posible obtener una distribución normal estrecha en la quiralidad de los nanotubos de carbono. Un ejemplo de esto es el trabajo de (Maoshuai He P. V., 2016), quien utilizó monóxido de carbono como precursor, con un catalizador de Fe-MgO y logró obtener quiralidades preferentemente metálicas y zig zag. Otra ventaja es que se obtienen “bosques” de nanotubos altamente alineados y esto es útil para la fabricación de electrodos, sensores y otros dispositivos. Además, esta técnica tiene mejor rendimiento y pureza que la ablación láser o utilizando electrodos de grafito con arco eléctrico. Sin embargo el gran defecto de esta técnica es que produce cantidades extremadamente pequeñas, aproximadamente 50 mg, de acuerdo con (Mimi Zhan, 2017) y por esta razón es difícil utilizar esta técnica para la fabricación de dispositivos grandes.

El modelado matemático del crecimiento para este proceso fue propuesto por (Marianna V. Kharlamova, 2018), donde se propuso que la reacción está formada por dos reacciones de primer orden, modeladas por la siguiente ecuación diferencial:

$$\begin{aligned}\frac{dA_{\alpha}(t)}{dt} &= -\alpha A_{\alpha}(t) \\ \frac{dA_{\beta}(t)}{dt} &= -\beta A_{\beta}(t) \\ \frac{dC(t)}{dt} &= -\left(\frac{dA_{\alpha}(t)}{dt} + \frac{dA_{\beta}(t)}{dt}\right)\end{aligned}$$

Donde se tiene que la cantidad total de carbono es A_0 y $C(t)$ es la cantidad de carbono transformada en nanotubo de carbono (dependiente del tiempo). Una fracción X será transformada con una tasa de cambio α , expresado como $A_{\alpha 0} = X A_0$ y el resto será transformado con una tasa de cambio β , expresado como $A_{\beta 0} = (1 - X)A_0$, se debe señalar que α y β se pueden interpretar como los coeficientes cinéticos de las ecuaciones diferenciales, donde el primero refiere al crecimiento rápido y el segundo al crecimiento lento. Una vez resuelto el sistema de ecuaciones se obtiene la siguiente solución:

$$C(t) = A_0(1 - X e^{-\alpha t} - (1 - X)e^{-\beta t})$$

Esta ecuación permite vincular los coeficientes cinéticos con la ecuación de Arrhenius para evaluar el cambio de cada uno de los procesos con la temperatura, donde $\gamma = \alpha, \beta$, como muestra la siguiente ecuación.

$$\gamma = B_{\gamma} e^{-\frac{E_{\gamma}}{K_B T}}$$

Donde $\gamma = \alpha, \beta$, T es la temperatura absoluta, K_B es la constante de Boltzmann, E_{γ} Es la energía de activación y B_{γ} Es una constante de proporcionalidad.

Las energías de activación en los coeficientes cinéticos dependen de diversos parámetros. Para ambos casos, E_{α} y E_{β} , se identifica que dependen del diámetro de la partícula, donde la primera crecerá al aumentar diámetro y la segunda decrecerá al aumentar el mismo. Por otra parte, se observó que E_{α} aumenta al aumentar el ángulo quiral, mientras que E_{β} decrece al aumentar este ángulo.

También se sabe E_{α} está relacionado a la difusión que la partícula tiene en estado líquido y que E_{β} está relacionado a la difusión en el estado sólido, es decir que se puede tener un cambio de tipo de crecimiento **vss** a **vls**, esta transición también se puede conectar a la cantidad de carbono en el sistema, Sin embargo estas mediciones cambiarán sus valores si se cambia el metal, a pesar de que la tendencia siga siendo la misma. Todo lo anterior junto con las 2 ecuaciones anteriores muestran que existe una temperatura de inflexión para cada combinación de metal, diámetro de partícula, ángulo quiral, reactivo y gas de arrastre. Por lo que por debajo de esta temperatura de inflexión estarán favorecidos los nanotubos tipo zigzag, pero por encima de esta temperatura comenzarán a favorecerse los nanotubos tipo **armchair**.

3.2.6 Métodos de análisis para nanotubos de carbono

Espectroscopía Raman

Esta técnica se basa en proyectar un haz de luz monocromática sobre una muestra, donde la dispersión inelástica de la luz excita los electrones de la muestra. De acuerdo con (M.S. Dresselhaus, 2005) estas transiciones inelásticas pueden emitir y absorber fonones, por lo que la emisión de luz puede ser de menor o mayor longitud de onda a la luz incidente, estas son las emisiones de primer y segundo orden.

Estas transiciones dependen de la dirección de los fonones en la red cristalina y por tanto tienen una dependencia importante con el ángulo quiral y con el diámetro de los nanotubos. Las 2 principales vibraciones que se producen en el nanotubo son la banda que se conoce como “módulo de respiración radial” o “**RBM**” por sus siglas en inglés **RBM** y la banda G, como ilustra (A Jorio, 2003) en la figura 37., (A. Jorio, 2001) muestra que esta banda es una característica única de los nanotubos monopared (**SWCNT**) y la posición del pico depende del diámetro y del ángulo quiral.

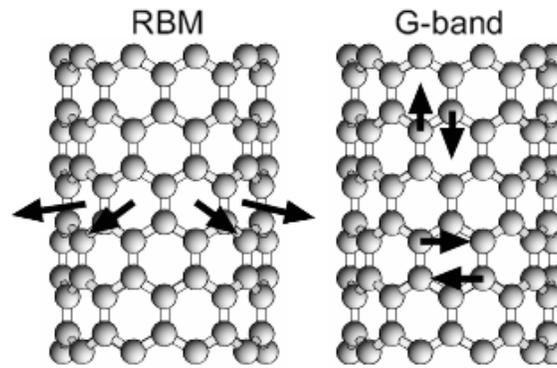


Figura 37 Direcciones de las oscilaciones de a) RBM y b) Banda G (A Jorio, 2003).

La banda G se produce por fonones que se transmiten a lo largo y ancho de la red cristalina de los nanotubos o el grafito forman la banda G, la cual se halla en una frecuencia de 1580 cm^{-1} para los nanotubos de carbono y en 1582 cm^{-1} para el grafito, también se sabe que es una dispersión de primer grado que implica un solo fonon. Esta banda produce un solo pico para el caso del grafito y los nanotubos multipared, sin embargo, una característica que tienen los nanotubos monopared (**SWCNT**) es que su banda G se descompone en 2 bandas, que son la banda G^- y G^+ y estos picos se deben a la dirección del movimiento de los fonones (dirección radial para G^-) y la de mayor frecuencia se debe al movimiento axial de los mismos (G^+), como se aprecia en la figura 37 b. Este es otro criterio para distinguir el espectro de un nanotubo monopared al que tienen los nanotubos de pared múltiple (**MWCNT**) y su espectro se puede observar en la figura 38 b.

En el caso de la banda **RBM**, (A. Jorio, 2001) muestra que esta banda se produce por las vibraciones en la dirección radial, como se aprecia en la figura 37 a y es una característica única de los nanotubos monopared (**SWCNT**), la posición del pico depende del ángulo quiral y diámetro del nanotubo, se encuentran entre los 100 cm^{-1} y 500 cm^{-1} . El espectro de esta banda se puede apreciar en la figura 38 a. A pesar de que esta banda no se aprecia en un nanotubo multipared (**MWCNT**), (H. Jantoljak, 1998) encontró picos de muy baja intensidad en el intervalo de 100 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , producidas por el nanotubo del centro.

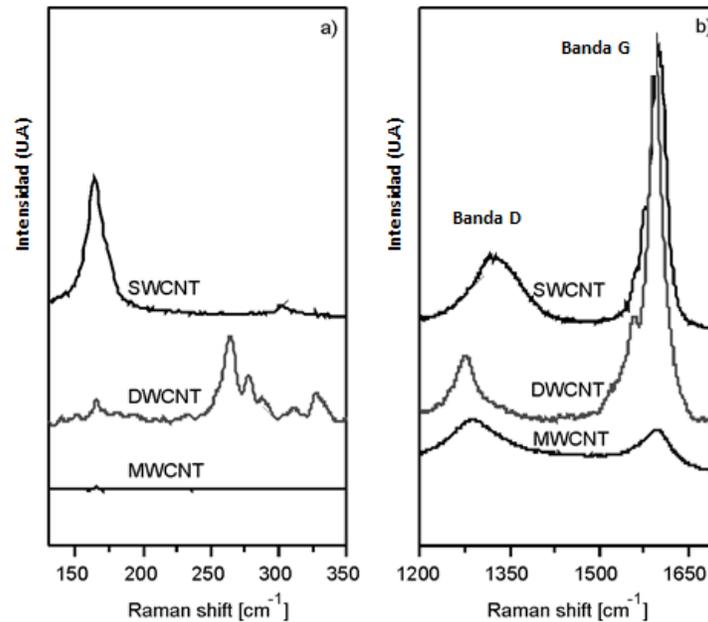


Figura 38 a) Banda RBM de distintos nanotubos, b) Bandas D y G de distintos nanotubos (S. COSTA, 2008).

Por otra parte, la banda D depende de las impurezas como vacancias, carbono amorfo, grupos terminales, rastros del catalizador y otras más, por tal motivo, esta banda se asocia al “desorden” en los nanotubos y es por eso que se asigna la letra D. De acuerdo con (John H. Lehman, 2011) esta banda se localiza en 1340 cm^{-1} y está compuesta por 2 curvas lorentzianas diferentes.

Según (Smita Gohil, 2010) la banda D ayuda a definir la calidad de los nanotubos cuando se realiza el cociente de intensidades con la banda G, es decir el cociente D/G. Sin embargo, este criterio no es muy preciso debido a que no se puede conocer la contribución de cada impureza.

Para dar un criterio más efectivo sobre la calidad de los nanotubos (Roberta A. DiLeo, 2007) propone utilizar la dispersión de segundo orden o sobretono de la banda G, la cual se conoce como banda G' y se localiza en 2600 cm^{-1} . Esta resulta efectiva para medir la calidad de los nanotubos ya que requiere el acoplamiento de 2 fonones transmitidos en el eje axial del nanotubo y este disminuye su efectividad en la medida que el nanotubo tiene defectos como vacancias, deformaciones u otros defectos estructurales, es por tal razón que esta indica una mayor intensidad en este pico indica una mayor calidad del nanotubo.

Otra banda hallada a aproximadamente a 500 cm^{-1} se relacionó con la presencia del hierro que proviene del catalizador que formó los nanotubos, de acuerdo con (M G Donato1, 2017).

Se muestra un resumen de los distintos módulos en la tabla 10.

Tabla 10 Resumen del espectro Raman

Módulo	Designación	Atribuido a
$<500\text{cm}^{-1}$		Catalizador Fe
100cm^{-1} y 500cm^{-1}	RBM	Módulo de respiración radial
1340 cm^{-1}	D	Defectos o "Desorden"
1580 cm^{-1}	G	Vibraciones tangenciales de carbono grafítico (Sp ₂)
2600 cm^{-1}	G'	Acoplamiento y dispersión de 2 fonones

Finalmente, la gráfica de Kataura una herramienta muy útil para conocer las energías permitidas de un nanotubo monopared (**SWCNT**) en función de su diámetro y del láser que se utilice, es decir, que las energías permitidas con láser rojo son distintas que las que se obtienen con láser verde. Con esta gráfica se podrá definir con mayor precisión las **RBM**, esta se puede apreciar en la figura 39.

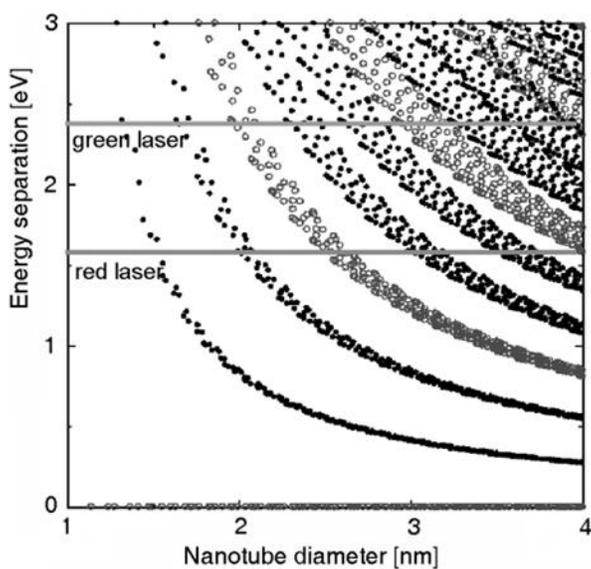


Figura 39 Gráfica de Kataura (S. COSTA, 2008).

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica consiste en poner una muestra pequeña (entre 1 y 3 miligramos) dentro de una báscula de alta precisión que se encuentra en una cámara sellada, donde se introduce una atmósfera de aire si se desea oxidar el material o de nitrógeno si se desea descomponerlo térmicamente, como lo explica (Ezekiel Dixon Dikio, 2013). De este proceso se obtienen 2 gráficas, de acuerdo con (Louis S. K. Pang, 1993) la primera indica la pérdida de masa en función de la temperatura, de la cual se puede obtener la cantidad porcentual de carbono amorfo y grupos funcionales que contiene la muestra, a una temperatura aproximada de 400°C. También se puede extraer información de la cantidad de catalizador que formó esa muestra de nanotubos, según (Haipeng Li, 2008) la masa residual que se obtiene después de haber expuesto la muestra a más de 1000°C son los residuos de las nanopartículas de catalizador que formaron los nanotubos, la cual es un 5-10% del peso de la muestra aproximadamente.

La segunda gráfica es la derivada de la primera, es decir, el cambio de la masa en función de la temperatura. Según (David Bom, 2002) esta ayuda a evaluar la calidad de los nanotubos, de modo que los nanotubos que poseen menos defectos tienen una temperatura de descomposición mayor y esto se ve reflejado en la posición del punto máximo del o de los picos en esta derivada. De acuerdo con (Yuefeng Liu, 2013), también se obtiene información adicional del número de picos y del ancho de los picos, ya que el número de picos indica el distinto número de especies presentes en la muestra, si hay un pico ancho implica que está formado por varios picos y que las distintas especies se descomponen a temperaturas muy similares. También es necesario mencionar que por distintas especies se puede definir como nanotubos de distinto diámetro, distinto número de capas o distinta calidad (cantidad de defectos).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica consiste en proyectar en haz de electrones enfocado por lentes magnéticas directo hacia la muestra, estos van a interactuar con la muestra de varias formas y los distintos tipos de electrones serán capturados por los detectores dentro del microscopio, como se muestra en la figura 40.

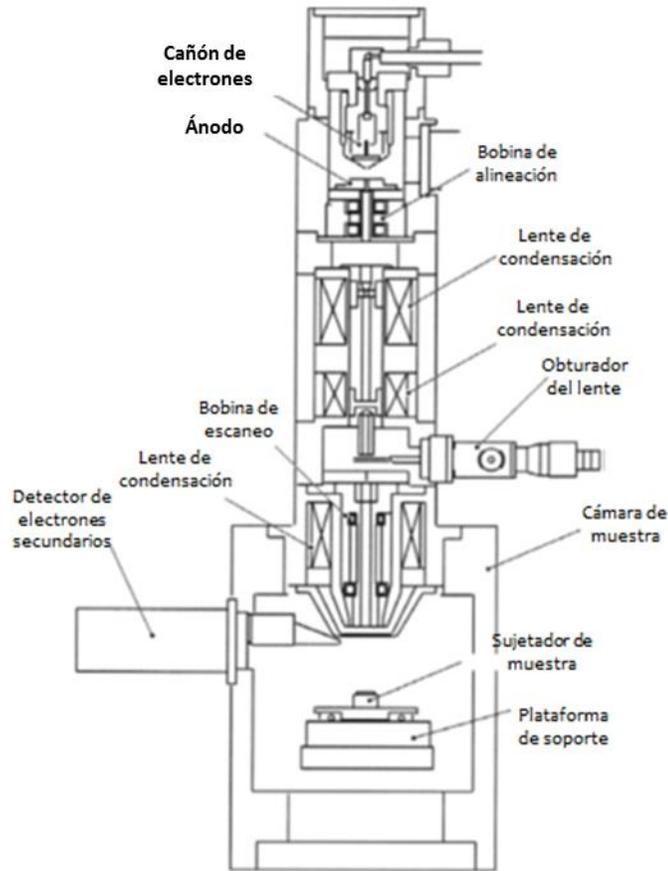


Figura 40 Esquema de microscopio electrónico, imagen tomada de (Weilie Zhou, 2006).

De acuerdo con (Weilie Zhou, 2006) las interacciones con la muestra dependen de la profundidad con la que estos penetran la muestra, como lo ilustra la figura 41. Aquellos que rebotan a un ángulo de 90° son electrones retrodispersados y estos son producidos por colisiones elásticas, estas interacciones permiten analizar la topología de la muestra, la difracción de estos (EBSD) permite analizar la estructura cristalina de una nanopartícula, como afirma (Tim Maitland, 2006). Por otra parte, (Graciela Goizueta, 1993) muestra que la retrodispersión de los electrones secundarios brinda un análisis topológico de mayor resolución y es posible apreciar mejor la textura de la superficie, rugosidad, porosidad, grietas y otros detalles de la superficie. También hay electrones Auger, los cuales tienen una energía bien definida debido a que su proviene de transiciones electrónicas conocidas y por tal razón muestran información sobre la química de la muestra. Finalmente, el haz de electrones pueden hacer transiciones electrónicas específicas en los átomos, liberando rayos x característicos y esto permite obtener un análisis elemental de la muestra si se agrega un detector EDX, como indica (Malli Mohan Ganesh Babu, 2011).

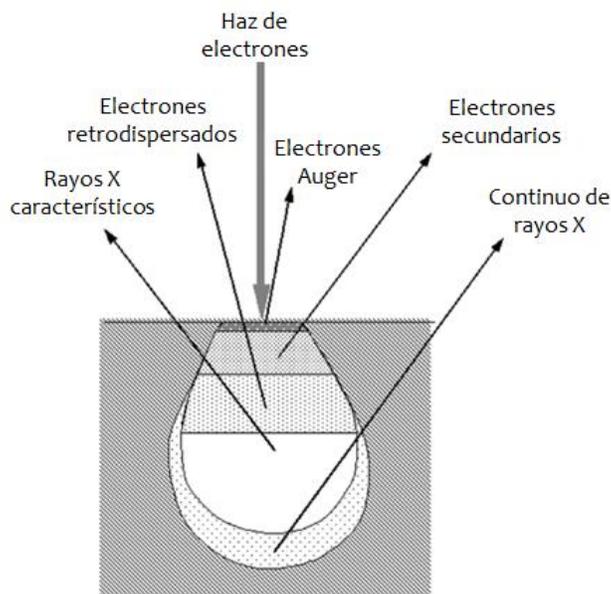


Figura 41 Interacciones del haz de electrones con una muestra, imagen provista por (Weilie Zhou, 2006).

La información que se puede recolectar en una muestra de nanotubos y nanocompuestos es muy extensa. Por ejemplo, (Vladár, 2015) menciona que se puede utilizar en nanocompuestos con nanotubos de carbono y observar la integración de ambas fases, homogeneidad de la muestra, patrones del **nanofiller**, distribución del **nanofiller** en la muestra, como aglomeraciones. Por otra parte, (Yasin, 2019) indica que en los nanotubos de carbono fabricados con **CVD** es posible evaluar la morfología y ordenamiento de los nanotubos, así como gradientes de población y crecimiento, también se puede apreciar el carbono amorfo que se ha acumulado en exceso en la superficie de las nanopartículas y desactivan el catalizador. También es posible identificar si el mecanismo de crecimiento es desde la punta o desde la base, de acuerdo con (T. Arunkumar, 2018). Finalmente, (Stefania Sandoval, 2018) describe que si una muestra de nanotubos se dispersa sobre el porta muestras por medio de un solvente (como dicloro benceno) estos se separarán lo suficiente y será posible medir su longitud, así como evaluar la distribución normal de longitudes. Esto es muy importante y por esto algunas aplicaciones dependen de la longitud.

Microscopía de Transmisión

Este método, según (Tendeloo Gustaaf Van, 2012) proyecta un haz de electrones que está enfocado y corregido por lentes electromagnéticas para corregir distorsiones, este atraviesa la muestra y capta una imagen de su estructura interna, como si fuera una radiografía. Es necesario mencionar que hay 2 variantes de esta técnica, que es la **TEM** convencional (**CTEM**) y **TEM** de escaneo, como explica (Goodhew, 2011). La técnica convencional consiste el haz de electrones atraviesa la muestra de manera directa y la imagen se capta directamente, por otra parte, la técnica de escaneo enfoca el haz de electrones y analiza la muestra punto a punto, con una resolución que puede llegar hasta los 0.3nm y hasta un millón de pixeles en un escaneo de una muestra de escala atómica. Por tal motivo esta última técnica es la más precisa y la de mayor resolución, ambas, tanto **CTEM** y **STEM** se pueden apreciar en la figura 42.

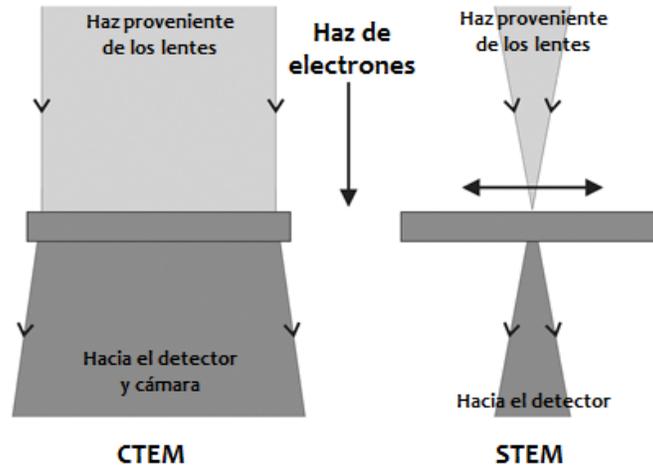


Figura 42 Esquemas de microscopía TEM (Goodhew, 2011).

Este tipo de microscopía proporciona piezas de información importante, cuantitativa en su mayoría, como lo explica (Medjo, 2013), ya que se puede observar la morfología y orientación de los nanotubos. También es posible observar las impurezas de la muestra, de acuerdo con (Elsa G. Ordoñez, 2019) es posible observar las nanopartículas, trozos de carbono amorfo y el número de paredes en cada nanotubo. De forma más cuantitativa (C. Branca, 2004).

3.2.7 Fabricación de fibras macroscópicas

Se sabe que es posible fabricar fibras macroscópicas a partir de nanotubos de carbono y es posible partir de nanotubos fabricados previamente con los métodos que se mencionaron en la sección anterior, es decir que hay varias etapas y eso implica que hay que controlar las variables de cada etapa. Esto es un hecho que complica mucho la reproducibilidad y la fabricación de las fibras. Por otro lado, está el proceso de **direct spinning CVD** en el cual los nanotubos adquieren su arreglo macroscópico al mismo tiempo que son fabricados, lo cual no solo simplifica su fabricación, también tiene mejores propiedades macroscópicas. A continuación se detallarán ambos tipos de proceso.

Hilado de bosque de nanotubos

Este proceso permite transformar un “bosque de nanotubos de carbono” directamente en una fibra. Este “bosque” debe ser obtenido por la técnica de deposición de vapores (**CVD**), debido a que los nanotubos obtenidos por otra técnica no se encuentran suficientemente alineados como para extraerlos del sustrato en forma de fibra. De acuerdo con (Javad Foroughi, 2016) La forma en la que se extraen los nanotubos del sustrato es por medio de un pequeño motor eléctrico Conectado a un carrete que enrolla el “bosque”, pero también crea torsión en la dirección tangencial a la fibra. Este proceso se ilustra en la figura 43.

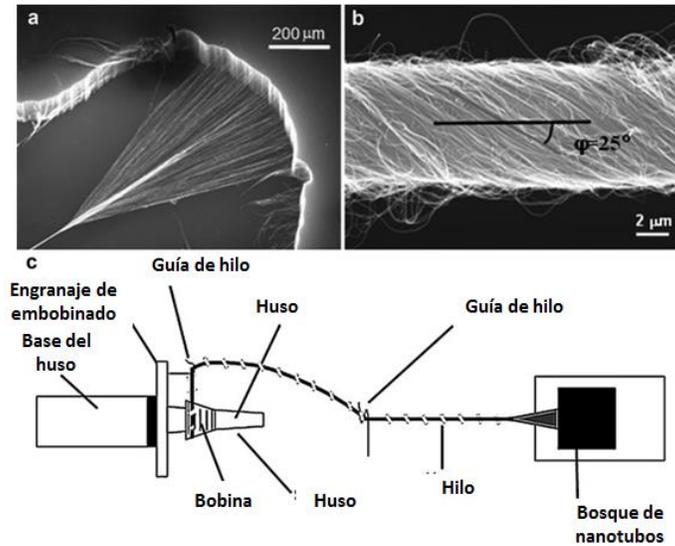


Figura 43 Hilado de un bosque de nanotubos de carbono (Javad Foroughi, 2016).

Es posible manipular las propiedades mecánicas y eléctricas por medio de este ángulo de torsión, también tiene un papel fundamental en mantener a la fibra unida, ya que en este proceso la alineación entre los nanotubos no es tan alta como para unir la fibra por medio de fuerzas de Van Der Waals.

La ventaja de esta técnica es que produce fibras con una buena resistencia mecánica, dando una tensión a la ruptura que va aproximadamente desde 600-1000MPa, esto de acuerdo con las mediciones de (Yasuhiko Hayashi, 2015).

La gran desventaja de este proceso es que un bosque de nanotubos solo produce tramos de fibra con una longitud aproximada de 15cm y esto hace que sea difícil aplicarlo, además de que posee una resistividad alta $5.1 \times 10^5 \Omega/m$ y tratada con metanol 1.9×10^{-3} , según (T. Iijima, 2011), por lo que no resulta de mucha utilidad en este trabajo debido a que la propiedad que se necesita una conductividad mucho mayor para poder fabricar el electrodo de un capacitor.

Hilado húmedo o Wet spinning

Esta técnica permite fabricar fibras de nanotubos de carbono de tamaño macroscópico, de acuerdo con (Hun Park, 2019) se extrude de una disolución de nanotubos de carbono, los cuales deben ser fabricados previamente, por alguno de los procesos mencionados anteriormente (como CVD o ablación láser, por ejemplo). Esta disolución puede ser acuosa o formada por algún solvente en el que los nanotubos de carbono sean solubles, posteriormente, la solución se vuelve **nemática**, esto significa que los nanotubos deben alinearse en la dirección del flujo del fluido dentro del mecanismo de extrusión, como se muestra en la figura 44.

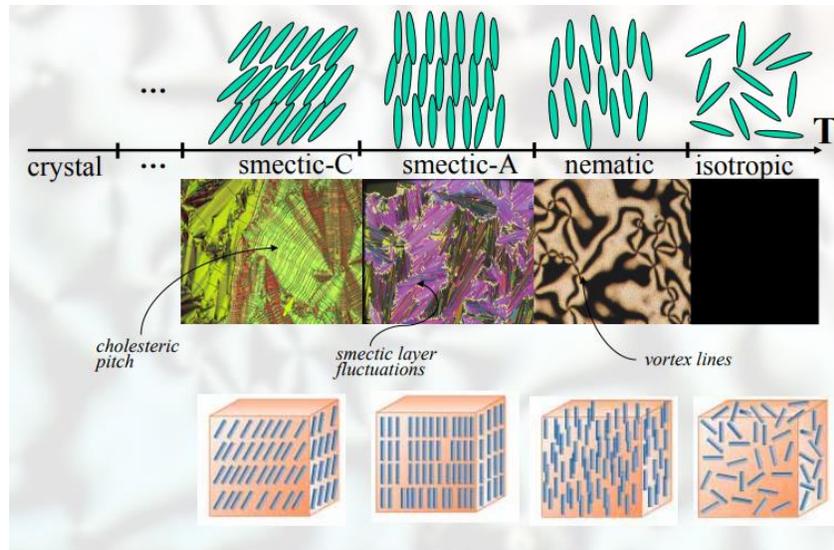


Figura 44 Tipos de cristal líquido, smecticos C y A, nemático e isotrópico.

Para esto es necesario que haya flujo laminar dentro de la extrusora para permitir la alineación de los nanotubos. También es posible agregar tensoactivos en la disolución, tal como lo propone (Jose Garcia Torres A. J., 2019) al adicionar dodecil bencen sulfonato de sodio en la disolución para mejorar la aglomeración de la fibra. La disolución es inyectada en una disolución coagulante, la cual tiene las características de que debe tener una alta solubilidad en la solución que contiene a los nanotubos, pero a su vez estos últimos deben ser insolubles en este baño, por consiguiente solo así es posible coagular los nanotubos en forma de fibra. Una vez que la fibra colapsa en la disolución esta también ayuda a mejorar el alineamiento de los nanotubos y producir un material de mayor resistencia. Posteriormente esta pasa por unos rodillos para ser enrollada un carrete, esta acción también contribuye a mejorar la calidad de este filamento. La figura 45 ilustra el procedimiento y sus etapas.

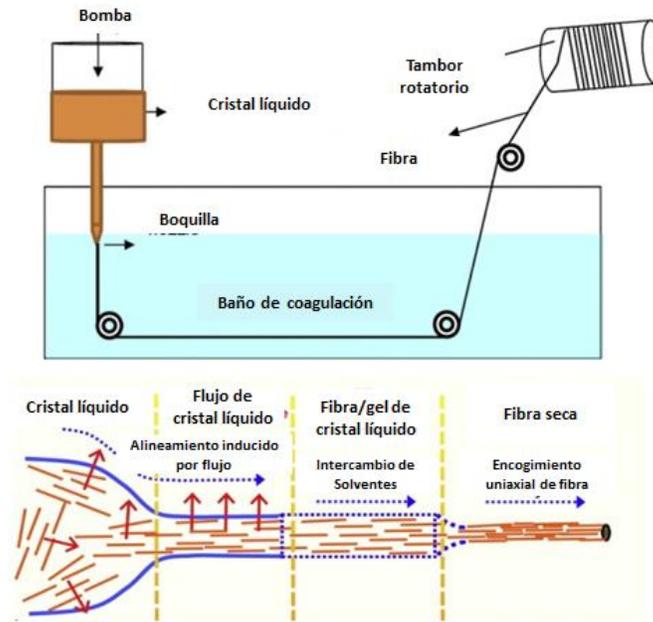


Figura 45 Proceso de hilado húmedo o Wet spinning (Jose Garcia Torres A. J., 2019).

La ventaja de este método es que permite transformar nanotubos de carbono en una fibra macroscópica en un solo paso y que es posible acoplar otros componentes en esta mientras se fabrica, son es carbón negro, tensoactivos, partículas etc, sin embargo, la alineación de los nanotubos no es tan alta cuando se alinean después de haberse fabricado si se compara con la alineación que tiene un proceso que alinea los nanotubos durante su fabricación, tal como se verá a continuación. Esto se ve reflejado en que sus propiedades físicas no son tan buenas. Por ejemplo, estas fibras tienen una resistencia de 25 MPa y una conductividad que va de los 440 a los 1470 S/m, de acuerdo con los datos experimentales de (Jose Garcia Torres C. C., 2018).

Hilado directo o Direct spinning CVD

Esta técnica permite fabricar fibras macroscópicas de nanotubos de carbono altamente alineados (Catharina Paukner, 2014). De acuerdo con (Dawid Janasa, 2016) consiste en inyectar una mezcla de un hidrocarburo como etanol, metanol, butanol, acetona, metano, butano, hexano, tolueno. Esta fuente de carbono se mezcla con una combinación de ferroceno y tiofeno como catalizador y promotor, respectivamente. Estos son arrastrados por hidrógeno hacia un tubo de cuarzo caliente ($< 1000^{\circ}\text{C}$) donde se forma un **aerogel** de nanotubos altamente alineados. Este **aerogel** se recolecta y se presiona con unos rodillos para formar una cinta o se gira para formar una fibra. Este procedimiento se ilustra en la figura 46.

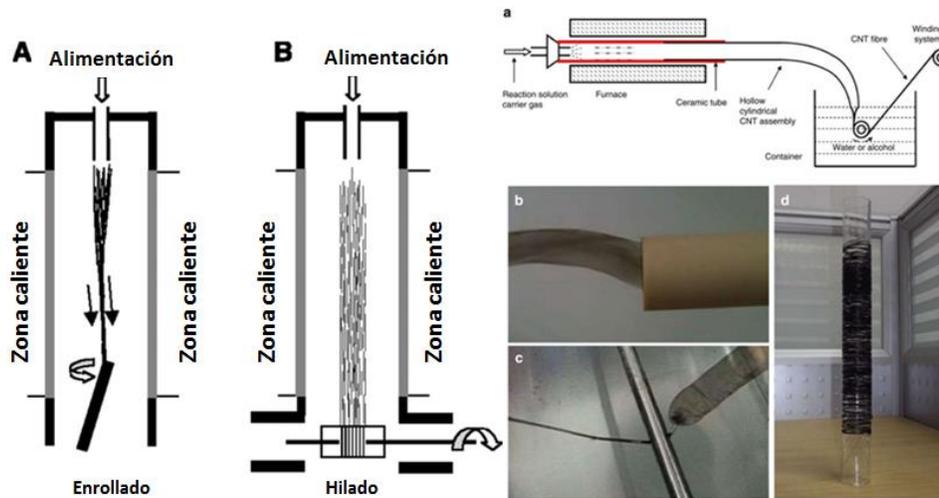


Figura 46 Proceso de hilado directo o direct spinning (Dawid Janasa, 2016).

El mecanismo por el cual se forman las fibras comienza cuando el ferroceno se descompone a 400°C y se forman nanopartículas de hierro cubiertas con carburo de hierro (FeC), posteriormente se descompone el tiofeno a 650°C formando una capa de azufre elemental y sulfuro de hierro (FeS) en la superficie. La función del hierro en esta nanopartícula es catalizar la descomposición del hidrocarburo en carbono elemental y también controlar el diámetro de los nanotubos, donde a mayor diámetro de partícula mayor es el diámetro de los nanotubos. La cubierta de azufre y sulfuro de hierro en la superficie sirve para separar las nanopartículas de hierro y evitar que estas se sintericen, sin embargo, su función principal es mejorar la difusión superficial de carbono durante la formación de los nanotubos. Esto último se debe a que esta capa tiene un punto de fusión más bajo que el hierro (1194°C para sulfuro de hierro y 1538°C para el hierro) y esto causa que solo la superficie de la nanopartícula se encuentre en estado líquido. Por lo tanto, la difusión de carbono ocurre con mayor rapidez en la superficie que en el seno de la partícula y debido a esto la formación de las paredes internas de los nanotubos es más lenta que la pared externa. Es decir, que la formación de nanotubos de una sola pared (**SWCNT**) es más rápida que los nanotubos con paredes múltiples y esto permite que se produzcan nanotubos de una sola pared (**SWCNT**) de manera selectiva, con una pequeña proporción de nanotubos de doble pared (**DWCNT**) o nanotubos de paredes múltiples (**MWCNT**). Lo anterior tiene gran relevancia para formar una fibra continua, ya que si no se forman nanotubos de gran longitud (1mm) rápidamente entonces la interacción por fuerzas de Van Der Waals será pobre y la fibra no tendrá suficiente resistencia mecánica como para poder enrollarla. Este mecanismo se ilustra con mayor claridad en la figura 47.

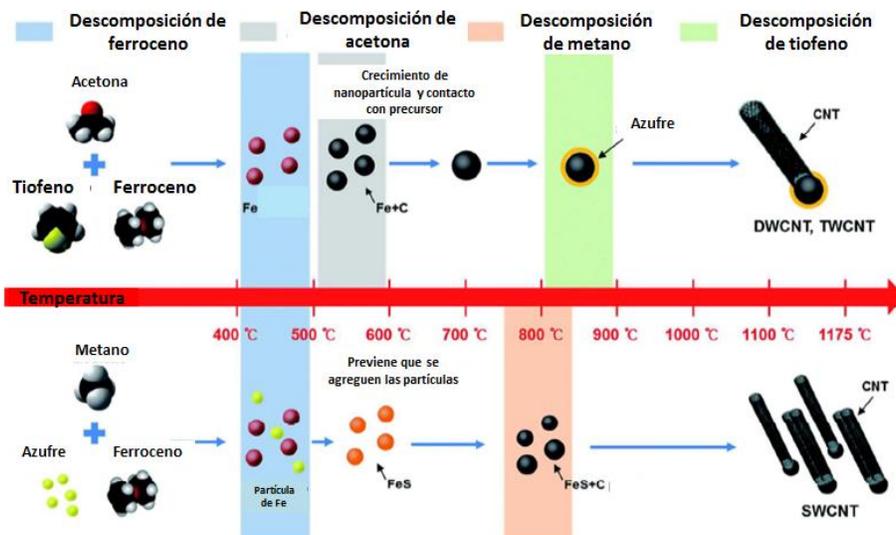


Figura 47 Formación de nanotubos usando Fe como catalizador y azufre como promotor.

Otro componente importante en el mecanismo de formación de los nanotubos de carbono durante este proceso es el hidrógeno. Su función es evitar la oxidación de las nanopartículas de hierro, porque estas son altamente reactivas debido a su diminuto tamaño y por lo tanto el oxígeno presente en la fuente de carbono (como es el caso del etanol o acetona) rápidamente transformará a la nanopartícula en óxido de hierro, haciendo que se detenga la formación del nanotubo de carbono.

De manera contraria, también es necesario tener pequeñas cantidades de una sustancia oxidante para eliminar el exceso de carbono que se forma en la superficie de la partícula, y este impide el crecimiento de los nanotubos de carbono, este "efecto abrasivo" Se consigue con el oxígeno presente en la fuente de carbono (alcoholes o cetonas) o teniendo trazas de agua en la mezcla de hidrocarburos que se inyecta al sistema. Por lo tanto, hay un balance entre las sustancias oxidantes y las sustancias que previenen la oxidación de la nanopartícula, haciendo que las condiciones de concentración deban ser muy precisas para que la fibra se forme adecuadamente.

Una vez que se explica el mecanismo por el cual se forman los nanotubos es necesario mencionar el arreglo que estos tienen para permitir formar una fibra continua. De acuerdo con (rajyashree m sundaram, 2011) estos forman "manojos" de 60 o 100 nanotubos de carbono. Donde estos están unidos principalmente por fuerzas de Van Der Waals y esta, a su vez, se debe a la gran alineación y cercanía entre nanotubos, que es una de las ventajas que tiene esta técnica. Debido a que se tienen estos arreglos de nanotubos se puede definir su estructura cristalina por medio de rayos X o espectroscopía Raman, la cual está en función del diámetro de los nanotubos, quiralidad y número de paredes. La figura 48 muestra la configuración de estos arreglos.

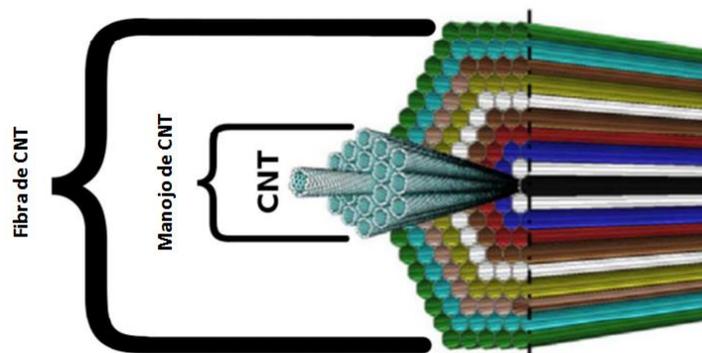


Figura 48 Manojos de nanotubos de carbono (Dawid Janasa, 2016).

Las principales ventajas de esta técnica son que al ser un proceso continuo reduce mucho la cantidad de trabajo necesaria para fabricar una cantidad grande de nanotubos (gramos). Esta fibra tiene la ventaja de ser macroscópicamente más sencilla de manipular que los nanotubos sueltos, los cuales no se pueden manipular manualmente, también pueden fabricarse con menor intervención humana y tener propiedades macroscópicas muy útiles. Por ejemplo alta conductividad axial, que de acuerdo con (Ya-Li Li, 2004) llega a ser hasta 8.3×10^5 S/m, lo cual, de acuerdo con (rajyashree m sundaram, 2011) se debe a que esta técnica puede producir selectivamente nanotubos de carbono de quiralidad metálica, esta fibra tiene una resistencia de 1GPa, y una densidad baja (2g/cm^3) entre otras ventajas.

Fabricar las fibras de nanotubos es posible de varias formas, pero la forma propuesta se llama **Direct spinning CVD**. Las razones para escoger este método es que se trata de un método directo, es decir, que se puede extraer la fibra directamente del reactor sin necesidad de manipular manualmente (se enrolla directamente en un carrete), también porque este método produce una alta alineación en los tubos y eso le da mayor conductividad y área específica que una fibra producida por otro método.

3.2.8 Selección de método de fabricación de CNT

Según el análisis realizado previamente a la estructura de un capacitor, se puede apreciar que para incrementar su capacidad de almacenamiento de energía los materiales con los que se fabrica el mismo deben tener propiedades muy particulares. La primera es que el material dieléctrico debe tener una permitividad relativa tan grande como sea posible, por lo tanto la dependencia de la capacitancia es lineal con esta cantidad. Esto se logrará utilizando un polímero con nanotubos de carbono como **nanofiller**, para que la polarización de Maxwell Wagner Sillars incremente la permitividad.

Por lo tanto, es necesario obtener nanotubos de la mejor calidad posible, así que para este propósito no se puede utilizar el método “**direct spinning**”, también se descartará el proceso de Arco eléctrico en electrodos de grafito debido a la gran cantidad de carbono amorfo que es necesario remover de los nanotubos. Finalmente se descartará el proceso HIPCO porque en el laboratorio no se dispone del equipo adecuado para utilizar esta técnica, por lo que el método escogido será **CVD**, ya que este produce nanotubos sueltos y de buena calidad, además de que el laboratorio cuenta con el equipo para realizar este procedimiento.

La segunda propiedad que se busca para los materiales un capacitor es que el electrodo combine una alta conductividad con una superficie específica grande y el único arreglo de nanotubos que cumple con estas características al mismo tiempo es aquel que es fabricado por medio de “**direct spinning CVD**”.

Síntesis del dieléctrico

En esta sección se muestra lo que se necesita para fabricar un material dieléctrico con propiedades estructurales, de forma que este formará parte del material **material compuesto**.

Esta sección inicia mostrando los efectos que permiten mejorar las propiedades dieléctricas y mecánicas de una resina epóxica, debido a que estos definen el tipo de **nanofiller** adecuado. Posteriormente se ilustran los distintos **nanofillers**, sus ventajas y desventajas. Después, se especificarán las posibles reacciones de la resina epóxica y las reacciones de esta con el **nanofiller**. Finalmente se mencionarán las técnicas de análisis de un dieléctrico.

3.3 Efectos que actúan sobre los dieléctricos

3.3.1 Polarización Maxwell Wagner Sillars

(Maxwell, 1892) Propuso que la distribución de carga en un material heterogéneo podría estratificarse si la naturaleza de ambos materiales es diferente. Posteriormente, (Wagner, 1914) propone una teoría de polarización interfacial para partículas esféricas dispersas dentro de un dieléctrico, la cual describe este comportamiento a concentraciones de esferas muy pequeñas (1%Wt en orden de magnitud). Tiempo después, (Sillars, 1937) Propuso la dispersión elipsoidal.

Para expresar este concepto de manera más clara, es posible visualizar un material dieléctrico con esferas nanoscópicas (orden de magnitud en nanómetros). Donde estas pequeñas esferas deben poseer una permitividad y conductividad muy diferentes al medio en el que están dispersas, donde el objetivo de este arreglo es formar capacitores microscópicos dentro del material dieléctrico. Esto último implica que se almacenarán cargas eléctricas en la interfase que existe entre las esferas y el material dieléctrico. La principal diferencia entre un dieléctrico ordinario y uno con polarización Maxwell Wagner Sillars, es que el primero solo almacena cargas eléctricas en la superficie del dieléctrico que está en contacto con las placas de un capacitor. Mientras que el segundo dieléctrico almacena cargas eléctricas dentro de todo el volumen del dieléctrico. La figura 49 ilustra esta diferencia.



Figura 49 Comparación entre la polarización tradicional y la polarización Maxwell Wagner Sillars.

3.3.2 Efectos de la polarización Maxwell Wagner Sillars

Aumento de permitividad

El **primer efecto** que se puede apreciar es que esta polarización aumenta la permitividad dieléctrica del material, dando valores más altos que la suma de las permitividades de ambos materiales. Es decir, existe un efecto sinérgico que mejora las propiedades eléctricas del material. Sin embargo, el efecto varía drásticamente dependiendo del tipo de partícula que se agregue, del tipo de dieléctrico en el que la partícula está dispersa. También se puede apreciar la influencia de la concentración de las partículas a partir de la ecuación descrita por (Zhuo Li, 2011), la cual se muestra a continuación:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_m}{|f - f_c|^q}$$

Donde ε es la permitividad dieléctrica efectiva, ε_m es la permitividad del medio, f es la fracción másica de **nanofiller**, f_c es la concentración en la que se halla la percolación y q es una constante que se relaciona con el material, su microestructura y conectividad. A partir de esta ecuación es posible sacar una versión logarítmica y graficar el cambio en la permitividad del compuesto, esta gráfica permite hallar la concentración límite en la que ocurre la percolación (f_c) Y el factor q . Tal como se aprecia en esta ecuación, alcanzar permitividades grandes requiere aproximarse mucho al límite de percolación pero sin excederlo y eso es difícil debido a que la dispersión de las partículas no es perfecta.

De acuerdo con (Yuanwu Chen, 2016) la principal razón para el aumento en la permitividad se debe a la gran cantidad de cargas acumuladas en las interfaces que hay entre las partículas y el medio en el que están dispersas, tal como se aprecia en la figura 50:

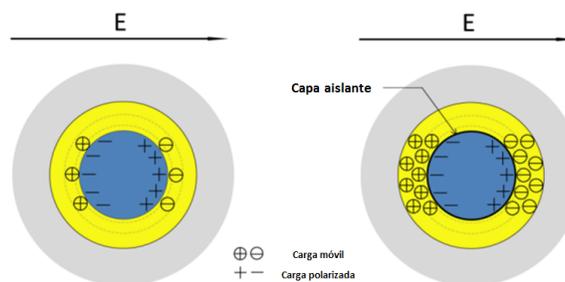


Figura 50 Polarización interfacial dependiente de la naturaleza del nanofiller.

(Yuanwu Chen, 2016) También señala que la acumulación de carga en la interfase se puede estimar con la siguiente ecuación:

$$K_{m \rightarrow p} = \frac{\sigma_m \varepsilon_p - \sigma_p \varepsilon_m}{\sigma_m d_p + \sigma_p d_m} * V_0$$

Donde σ y ε son conductividad y permitividad, respectivamente. Los subíndices m y p indican medio y partícula, d_p es diámetro de partícula y d_m es el espesor de la interfase, V_0 indica la diferencia de potencial en el capacitor. En esta ecuación se puede apreciar que la acumulación de cargas en el seno de un dieléctrico es mayor a medida que crece la diferencia entre las propiedades de la partícula y el medio. Por lo tanto se podría inferir que el mayor aumento en la permitividad de un material compuesto puede ser dispersando nanopartículas conductoras en un medio aislante, cosa que será estudiada más a fondo posteriormente.

Cambio de conductividad

El **segundo efecto** importante que se puede apreciar es que el dieléctrico tiene un cambio importante en la conductividad, donde esta cambiará en función de la concentración y conductividad de la partícula que se introduzca. En caso de agregar una partícula conductora se generan microcanales por donde fluye la corriente eléctrica y si la concentración de partículas es mayor a la concentración de percolación estos microcanales producen corto circuito, ya que conectará las 2 placas del capacitor. Esta concentración se conoce como límite de percolación y es necesario utilizar una concentración menor a esta, porque a concentraciones mayores a esta el material comienza a comportarse como un conductor y esto implica que disminuye su comportamiento como dieléctrico. Hay autores como (Deepak S. Patil, 2019), que al dispersar nanopartículas metálicas (plata en este caso) en un aislante cristalino de selenio, germanio y antimonio pudo graficar el aumento de conductividad en función de la concentración y resalta que esta tiene un punto de inflexión en el punto donde se alcanza la concentración de percolación, como se aprecia en la figura 51.

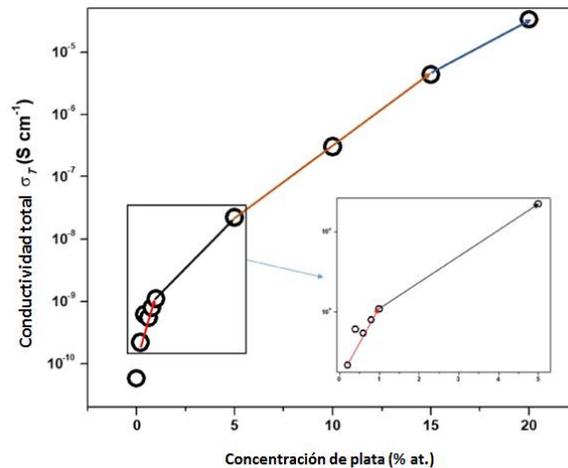


Figura 51 Punto de inflexión al llegar a la concentración de percolación (Deepak S. Patil, 2019).

Se ve que a partir de este punto hay un cambio de pendiente en la recta, esto significa que la conductividad crece de forma menos pronunciada, es decir, que a mayores concentraciones los nanofillers ya no influyen tanto.

De acuerdo con (Siny Paul, 2016) la distancia entre partículas juega un papel importante para que las cargas interfaciales puedan recombinarse, lo cual es indeseable ya que esto descarga el capacitor. Esta depende del diámetro de la partícula, de la densidad del medio y la partícula, así como la concentración, como muestra la siguiente ecuación:

$$D = d \left(\left[\frac{100 * \pi * \rho_m}{\%Wt * 6 * \rho_p} * \left(1 - \frac{100}{\%Wt} * \left[1 - \frac{\rho_m}{\rho_p} \right] \right) \right]^{1/3} - 1 \right)$$

En la cual “D” representa la distancia entre partículas, d representa el diámetro de la nanopartícula, ρ_p y ρ_m representan las densidades de la partícula y del medio, %Wt representa el porcentaje de **nanofiller** en el dieléctrico. Se sabe que la percolación se comienzan a presentar cuando la distancia entre partículas es menor que 100 nanómetros. Esta ecuación puede ayudar a aproximar la concentración adecuada de **nanofiller** cuando se seleccionen los materiales para elaborar el dieléctrico.

La distancia entre partículas también tiene influencia sobre el efecto Poole-Frenkel, en el cual, cuando un dieléctrico está bajo un campo eléctrico es posible que la energía térmica impuesta en los electrones facilite que estos se promuevan a la banda de conducción y que por lo tanto tengan cierta movilidad. Este efecto es más intenso al aumentar la proximidad de las partículas. De acuerdo con (Tatsuo Takada, 2008), este efecto debe considerarse en el modelado computacional de dieléctricos.

Otro motivo igual de importante que el efecto Poole-Frenkel por el cual las cargas en la superficie de las partículas se recombinan al aproximarse mucho es el efecto túnel. Este efecto es cuando una partícula (electrón en este caso) tiene una barrera de potencial que le impide moverse libremente, sin embargo existe una probabilidad de que algunos de los electrones atraviesen esta barrera, como lo describe la figura 52.

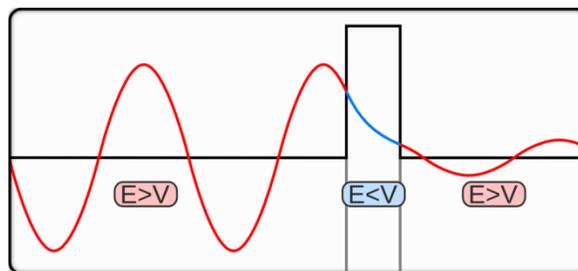


Figura 52 E Vs X, Gráfica que representa el efecto túnel (azul).

Donde “E” Representa la energía de la partícula, “V” representa la barrera de potencial, que en este caso está impuesta por el material dieléctrico y el espesor de la barrera es la distancia entre partículas. La manera de saber qué tan probable es que un electrón atraviese la barrera de potencial está dado por el coeficiente de transmisión, tomado de (Peter Atkins, 2005):

$$T = \frac{1}{1 + \frac{[e^{kD} - e^{-kD}]^2}{16 * \left(\frac{E}{V}\right) * \left(1 - \frac{E}{V}\right)}}$$

Donde K es el vector de onda y D es la distancia entre partículas. De esta ecuación se puede observar que entre más grande sea el potencial y más grande sea la distancia entre partículas menor será la probabilidad de que el electrón pase de una nanopartícula a la otra.

Autores como (Xiaoxin Lu, 2018) han modelado por computadora de resinas epóxicas reforzadas con grafeno y se encontró que la barrera de potencial de una resina, cuando se tiene una separación de unos cuantos nanómetros tiene un orden de magnitud aproximado de entre cero y 1eV. Sin embargo, la energía cinética de un electrón dentro de un material a temperatura ambiente (por su energía térmica) también tiene un orden de magnitud similar (Sutton, 1993). Debido a esto, la ecuación anterior nos indica que la probabilidad de tener efecto túnel será alta y por lo tanto hay que mantener las partículas separadas a una distancia promedio adecuada y hallar un dieléctrico con la mayor brecha energética posible.

Cambio en el voltaje de ruptura

El tercer efecto que se debe considerar es que el voltaje de ruptura del dieléctrico. Este voltaje es la diferencia de potencial necesaria para romper los enlaces químicos del dieléctrico haciendo que este se destruya (inutilizando el capacitor) y depende del espesor del dieléctrico y de la concentración de **nanofiller**. Esto último se debe principalmente al cambio de conductividad en el sistema, cuando se aumenta la conductividad del sistema se reduce este voltaje y al reducir la conductividad este voltaje aumenta. Generalmente se ha encontrado que agregar cantidades de partículas cercanas al 1% en masa de un material aislante, como la alúmina, da como resultado un aumento en el voltaje de ruptura. De acuerdo con (Boya Zhang, 2018) esto se debe a que una pequeña cantidad de material reduce la movilidad de las cargas dentro del medio y por eso se necesita una mayor diferencia de potencial para vencer este efecto, de acuerdo con (Sutton, 1993) una manera más formal de expresar esto es que las impurezas de un material aumentan la brecha energética en la estructura de bandas del material y por eso requiere una mayor diferencia de potencial para promover un electrón a la banda de conducción. Por el contrario, cuando se excede cierta concentración de partículas y estas se polarizan entonces las cargas se recombinarán y las partículas que estén ordenadas en hilera en el espesor del material formará canales conductores, lo que lleva a que la movilidad de las cargas aumente y a su vez, que el voltaje de ruptura comienza a disminuir. En la figura 53 se muestra la tendencia encontrada por (Boya Zhang, 2018):

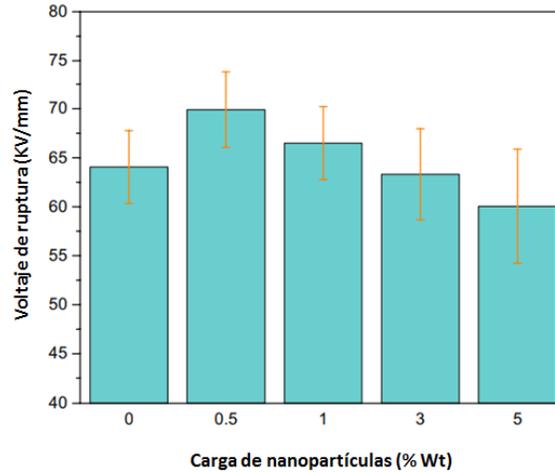


Figura 53 Voltaje de ruptura en función de la concentración de nanofiller.

Como se menciona anteriormente, la formación de estos microcanales depende de la distancia entre partículas y esta a su vez, de la concentración. Sin embargo, hay autores, como (Zhuo Li, 2011), que proponen agregar partículas de diferente tamaño (79% partículas de 3 nm y 21% partículas de 70nm), para que se pueda tener una mayor distancia entre partículas si se compara con una muestra que contiene la misma concentración y partículas de igual tamaño. Esto se utilizará posteriormente para definir la distribución de tamaño de partícula que se utilizará en este trabajo.

3.3.3 Capacitancia cuántica

De acuerdo con (yuranan hanlumyung, 2014) la capacitancia cuántica se debe a la capacidad que tienen todos los materiales para promover los electrones del material a orbitales moleculares de mayor energía, matemáticamente se relaciona con el cambio de potencial químico con respecto a la densidad de portadores de carga de un material. Eso se ilustra en la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_Q} = \left(\frac{1}{Ae^2} \right) \frac{d\mu}{dn}$$

La ecuación anterior muestra que la capacitancia cuántica es proporcional al área de contacto entre los materiales y es por esta razón que un capacitor hecho con un dieléctrico heterogéneo (como una resina epóxica con un **nanofiller**) puede tener una fuerte influencia por parte de este fenómeno.

Esta forma de capacitancia se conecta en serie con la capacitancia electrostática y puede aumentar o disminuir la capacitancia total del sistema, como se muestra a continuación:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C_F}$$

Donde C_T es capacitancia total, C_Q es capacitancia cuántica y C_{EDL} es capacitancia farádica. Existen 2 tipos de capacitancia cuántica, la positiva y la negativa. La capacitancia positiva produce estados energéticos con un campo eléctrico opuesto (eV_{EDL} en figura 54a) al vector de polarización, cancelando parte de la capacitancia farádica, por lo tanto disminuye la capacitancia total.

Por otra parte, la capacitancia negativa se presenta cuando hay un traslape de estados imperfecto entre la placa conductora y el dieléctrico (**bandgap**) que promueve polarización adicional (eV_Q en la figura 54b), es decir que el **bandgap** agrega resistencia a la polarización de las cargas de la interfase, por lo tanto capacitancia.

En la figura 54 c se puede apreciar el diagrama del circuito equivalente con las contribuciones de la capacitancia farádica C_{EDL} y la capacitancia cuántica C_Q , con sus respectivos voltajes V_{EDL} y V_Q .

Matemáticamente se aprecia que el cambio de potencial químico con respecto a la densidad de portadores de carga ($\frac{d\mu}{dn}$) es negativo. La figura 54 muestra este fenómeno en términos del diagrama de bandas.

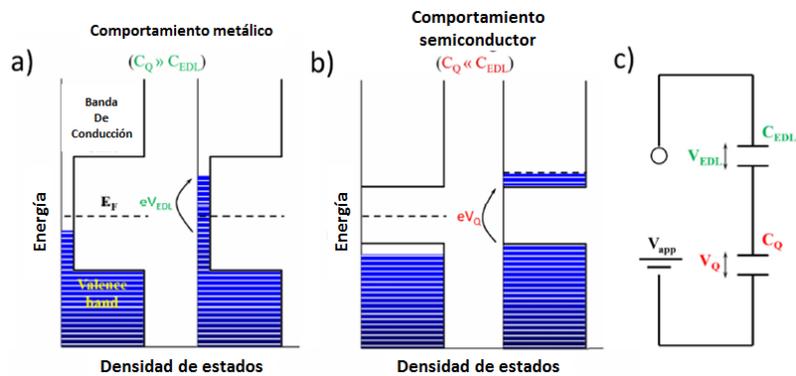


Figura 54 a) Capacitancia positiva, b) Capacitancia negativa, c) circuito con contribuciones por capacitancia cuántica y farádica, tomada de (Senokos, 2018).

De acuerdo con (Senokos, 2018) la capacitancia cuántica depende de la brecha energética (**bandgap**) del electrodo (fabricado con **CNT**) y del dieléctrico, esto muestra la importancia de los estados cuánticos en las interfases de un material heterogéneo y de escoger un **nanofiller** que sea semiconductor, como el óxido de grafeno, por ejemplo.

3.3.4 Diferentes nanofillers para efectuar la polarización de Maxwell Wagner Sillars

Adición de partículas conductoras

En esta configuración se agrega un **nanofiller** de tipo conductor.

Un ejemplo de la unión entre un material dieléctrico y uno conductor es como el compuesto desarrollado por (Xinghui Wang, 2017), que logró una permitividad relativa de 200,000 al combinar fibra de carbono con nanotubos de carbono.

Adición de partículas aislantes

Esta configuración las partículas aislantes también producen aumento de permeabilidad dieléctrica, conductividad y en ciertos casos, como se mencionó anteriormente, puede aumentar el voltaje de ruptura dieléctrica. Una característica de esta configuración es que se vuelve mucho más difícil la formación de los microcanales conductores, por lo que el límite de percolación se alcanza a concentraciones mayores. Hay autores como (Wei Wan, 2017), que agregaron hasta 40% en volumen de **nanofiller** (titanato de calcio y cobre) en la matriz plástica (poliuretano en este caso) para alcanzar la máxima permitividad dieléctrica. Esto es una cantidad de partículas mucho mayor que la que se necesitaría para alcanzar el límite de percolación con un **nanofiller** conductor (X% para **nanofiller** conductor). El resultado de esto es una permitividad relativa de 35.2, lo cual es un valor mucho menor que el que se obtiene de agregar una partícula conductora en dieléctrico, como se puede observar de la descripción anterior.

Otra característica importante es que agregar una partícula aislante, un material cerámico para ser más precisos, es que mejora las propiedades mecánicas del polímero al que se agrega, cosa que también describió el autor anterior. Sin embargo, el cambio de las propiedades mecánicas no se estudiará en esta tesis.

Adición de partículas de tipo “Núcleo-Coraza”

En este tipo de arreglo se tiene una nanopartícula, nanotubos de carbono o cualquier sustancia conductora que se encuentra rodeada de un compuesto aislante. Esto con el objetivo de reducir la probabilidad de generar canales conductores dentro del dieléctrico y esto permite incrementar la concentración en la que ocurre la percolación. Por ejemplo, hay autores, como (Hongfeng Tang, 2016), que agregan una cubierta de glicidil metacrilato a los nanotubos para producir una capa aislante alrededor de estos, como lo muestra la figura 55.

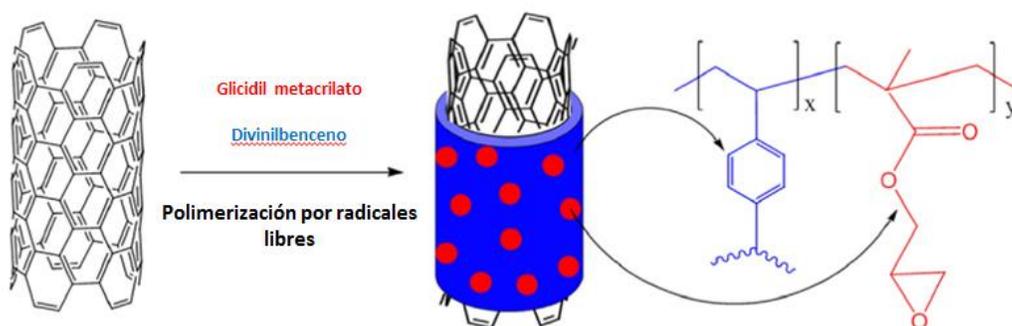


Figura 55 Nanotubos cubiertos de glicidil metacrilato, propuesto por (Hongfeng Tang, 2016).

En esta configuración se obtuvo una permitividad dieléctrica relativa de 800, utilizando una concentración del 8% Wt. Otra ventaja de esta configuración es que tiene una pérdida dieléctrica menor a la configuración en la que la partícula conductora no está aislada. La estructura núcleo-coraza también se puede dar entre 2 cerámicos, por ejemplo el dióxido de titanio cubierto con dióxido de silicio, como lo propuso (Yuanwu Chen, 2016). En este caso existe la ventaja de que la interface entre la nanopartícula y su recubrimiento tiene enlaces covalentes, es decir que las 2

fases están químicamente unidas facilita el transporte de cargas a través del dieléctrico. También es posible introducir partículas aislantes o semiconductoras para producir un aumento de permitividad, siempre y cuando la permitividad y conductividad de ambos materiales sea diferente.

3.3.5 Resinas epóxicas

Las resinas están definidas por la IUPAC como un conjunto de prepolímeros que contienen grupos reactivos, los cuales reaccionan entre sí y formarán un polímero termofijo. Existen distintos tipos de resinas para distintas necesidades de resistencia mecánica, transparencia, acabados, costo y otros criterios más. De acuerdo con (Ratna, 2009) una propuesta de clasificación de resinas según su uso está en la tabla 11.

Tabla 11 Tipos de resina y aplicaciones

Tipo de Resina	Precusores	Aplicaciones
Fenólica	Fenol y formaldehído	Adhesivo de madera, laminados, industria eléctrica, automotriz, etc.
Poliéster insaturado	Ácidos dicarboxílicos, dioles, estireno	Recubrimientos, materiales compuestos de fibra para equipo mecánico, industria de construcción
Epóxica	Epicloridrina, bisfenoles, aminas	Adhesivos de ingeniería, pinturas, recubrimientos, materiales compuestos automotrices, marítimos y aeroespaciales.
Vinil éster	Resina epóxica y acrílica, ácido metacrílico	Materiales compuestos para equipo mecánico, equipo de construcción, equipo marino
Melamina	Melamina y formaldehído	Recubrimientos, vaciado en molde, textiles, forros para fricción.
Urea	Urea y formaldehído	Espumas, aglutinante en moldes de fundición, adhesivo de maderas, textiles
Furano	Alcohol furfurílico	Materiales refractarios, discos de esmeril, cementos resistentes al ácido
Poliuretano	Diisocianato y polioli	Espumas, adhesivos, cementos resistentes al ácido, materiales de encapsulamiento, recubrimientos
Poliimida	Diaminas y dianhídrido	Materiales compuestos para aplicaciones de alta temperatura
Éster cianato	Haluro de cianógeno, alcohol o fenol	Materiales compuestos para aviación, cohetes, misiles, vehículos que reingresan a la atmósfera
Bismabismaleimida	Ácido bismaleico y aminas	Materiales compuestos para aviación, cohetes, misiles, vehículos que reingresan a la atmósfera

La tabla 11 muestra que las resinas epóxicas tienen una aplicación para ingeniería aeroespacial, lo cual, junto con la información obtenida sobre resinas epóxicas cuya permitividad y resistencia mecánica son mejoradas de forma simultánea (tabla 3) hace que sea adecuado seleccionar este tipo de resina para este trabajo. De manera más específica, se escogieron los reactivos **DGEBA** o “bisfenol A diglicidil éter” (figura 56 a) como resina epóxica y **DDS** o “4,4’ diaminodimetilsulfona” (figura 56 b) como agente para entrecruzar la resina, esto se debe a que este es un sistema binario y eso simplifica mucho conocer las distintas reacciones, ambos reactivos se muestran en la figura 55. Lo anterior se comparó con el sistema **DGEBA** y bisfenol, el cual, de acuerdo con (John D. McCoy, 2016) requiere de una amina ternaria como catalizador y esto lo convierte en un sistema ternario en el cual había muchas reacciones y mecanismos de formación, especialmente si se consideraban las reacciones entre la resina y el óxido de grafeno, razón por la cual se escogió el sistema que se mencionó primero.

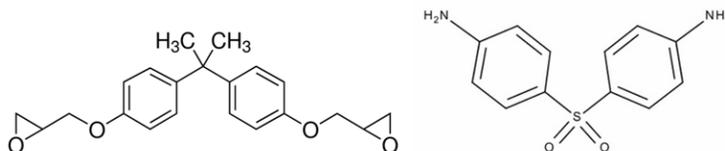


Figura 56 a) DGEBA y b) DDS.

Reacciones en la resina epóxica

Otro criterio importante para la selección de la resina epóxica es que las reacciones y condiciones de curado de este sistema están muy estudiadas, lo cual permite que el trabajo se enfoque en la mejora de la permitividad y el aumento de resistencia mecánica simultáneas.

Las reacciones de forma general las ilustra (Thompson, 2015) en la imagen 57. Esta muestra que primero reacciona una amina primaria con un grupo epóxico formando un éter, un grupo hidroxilo y una amina secundaria, esta reacciona posteriormente con otro grupo epóxico formando una amina terciaria y otro grupo éter. Se puede apreciar que esta segunda reacción adopta 2 configuraciones distintas (Figura 57 b y c). También se ilustrarán los intermediarios de las reacciones a continuación.

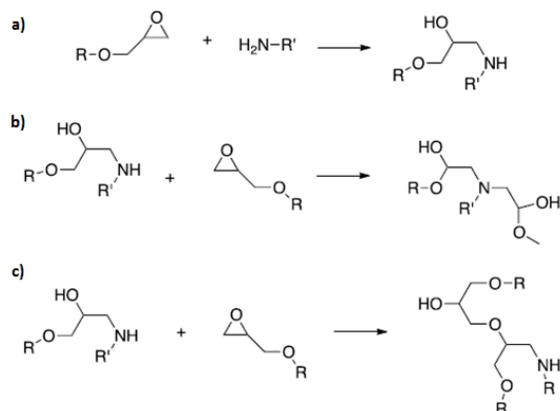


Figura 57 Reacciones entre un grupo epóxico y una amina.

Mecanismos e intermediarios de las reacciones de curado

De acuerdo con (Pham, 2011) una amina secundaria es capaz de reaccionar con 2 grupos epóxicos, por medio de una sustitución nucleofílica de segundo orden (S_N2), que se ilustran en las figuras 58 y 59. Esta reacción produce una apertura del anillo epóxico por acción de la amina, con un intermediario que posee sus cargas positivas y negativas separadas (**switterion**), las cuales se recombinan en el momento que el hidrógeno de la amina se transfiere al oxígeno del anillo epóxico abierto.

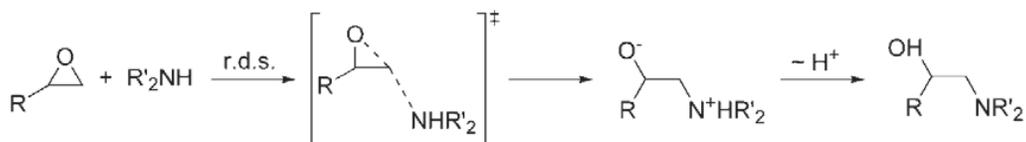


Figura 58 Reacción S_N2 entre un grupo epóxico y una amina secundaria (Pham, 2011).

El procedimiento descrito anteriormente se repite para la segunda reacción (figura 59), sin embargo experimentalmente se ha hallado que esta reacción es mucho más lenta que la primera. Esto es debido en parte a que la viscosidad de la mezcla es mayor una vez que han reaccionado las aminas primarias, según (Carlos González, 1989) y esto implica que la difusión dentro del polímero disminuirá drásticamente a medida que avanza el curado.

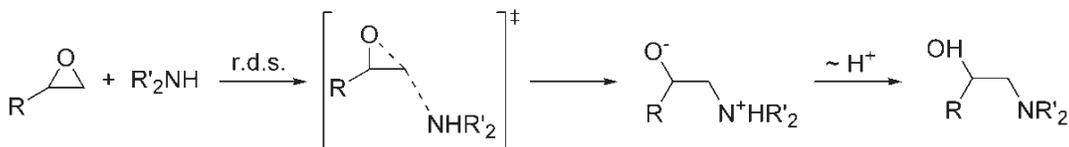


Figura 59 (Pham, 2011).

Otros intermediarios que se pueden formar, de acuerdo con (Jan-Eric Ehlers, 2007) involucran la formación de un puente de hidrógeno en el intermediario que existe mientras se abre el anillo epóxico. En la figura 60 a) se puede apreciar el intermediario formado sin intervención de otras moléculas, es decir cuando la reacción es sin catalizar, aquí forma un puente de hidrógeno entre el hidrógeno y el oxígeno del grupo éter en la resina epóxica. En la figura 60 b) se aprecia que si hay cerca otra molécula amina esta puede formar este puente entre el oxígeno del anillo epóxico y el hidrógeno de la amina que está catalizando la reacción. Finalmente, la figura 60 c) muestra la formación de este puente de manera análoga al ejemplo anterior, con la diferencia de que aquí el intermediario es formado por un grupo hidroxilo y es este tipo de intermediario el que tiene menor energía de activación en este sistema, lo que implica que catalizador será el que más contribuya al avance de la reacción, luego sigue la catálisis por el grupo amina y el camino menos favorecido será la reacción sin catalizar. Sin embargo, es importante mencionar que no todos los anillos epóxicos se abrirán y esto tiene gran importancia al definir la proporción entre los reactivos. Según el trabajo de (Sabina Alessi, 2015) es posible alcanzar el mayor grado de entrecruzamiento si la proporción molar **DGEBA: DDS** es de 1:0.41, mientras que la proporción estequiométrica es de 1:0.5, lo cual será considerado para los cálculos de este trabajo.

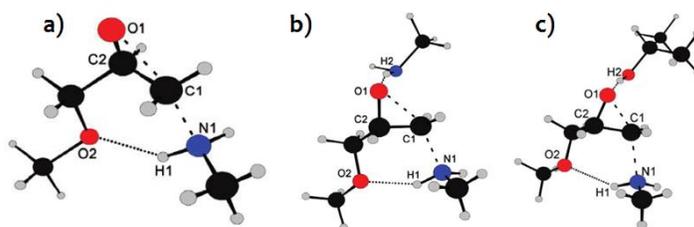


Figura 60 intermediarios estabilizados con puentes de hidrógeno. a) autopromovido, b) promovido por amina c) promovido por hidroxilo (Jan-Eric Ehlers, 2007).

También es necesario mencionar que al igual que la reacción de curado tiene 2 etapas también el proceso de curado consta de 2 etapas a 2 temperaturas distintas. Según el trabajo de (S. R. WHITE, 2002) primero es necesario calentar a 125°C durante una hora y posteriormente elevar la temperatura a 200°C y mantenerla constante durante 2 horas. Estas 2 temperaturas de curado resultan convenientes, en el caso de la primera etapa permite solidificar la resina con óxido de grafeno sin que este pierda sus grupos funcionales como se mostrará en la siguiente sección. Por otra parte, la temperatura de la segunda etapa es el punto donde la resina obtiene mejores propiedades mecánicas, según (B. 4. MIN, 1993), quien midió la elongación y tensión de ruptura, encontrando que esta temperatura es la adecuada para la segunda etapa de curado.

3.3.6 Grupos funcionales en el óxido de grafeno y su análisis termogravimétrico

Existen distintas estructuras propuestas para el óxido de grafeno, que dependerán de su grado de oxidación, vacancias en la red y otros factores, pero un modelo que representará adecuadamente los grupos funcionales de interés y su distribución para este trabajo es el de Lerf-Klinowsky, que como describe (Daniel R. Dreyer, 2014) en la figura 61.

Dos autores que analizaron la distribución de los grupos funcionales de este material usando XPS fueron (Dong Seok Shin, 2017) y (Zilong Liu, 2019), encontrando que en las orillas y pliegues hay grupos carboxílicos y cetonas, mientras en el centro de la hojuela se encuentran los grupos hidroxilo y epóxico. Lo cual ayudará a describir las posibles reacciones químicas entre la resina epóxica y este material.

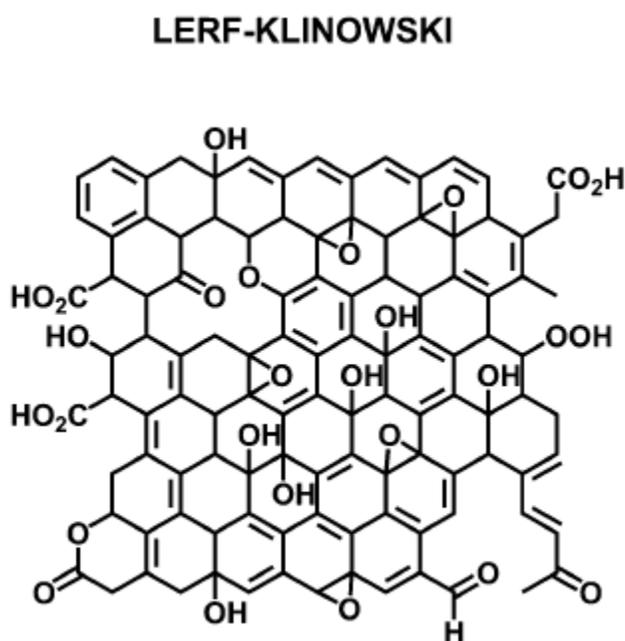


Figura 61 Modelo Lerf-Klinowski para óxido de grafeno, imagen provista por (Daniel R. Dreyer, 2014).

Por otra parte, se mostrará el análisis termogravimétrico de este material para que la temperatura de la primera etapa de curado esté por debajo de la temperatura en la que los grupos funcionales del óxido de grafeno son eliminados. Los autores (Tayyebeh Soltani, 2017), (Tapas Kuila, 2013) y (Renata Hack, 2018) muestran que la mayor pérdida de masa se tiene a una temperatura que ronda los 200°C, como se aprecia en la figura 62 y debido a que la primera etapa de curado de la resina epóxica será a 125°C entonces el óxido de grafeno preservará su estructura. Esto mismo se repetirá con las reacciones entre este material y la resina, como se mostrará con más profundidad en la siguiente sección.

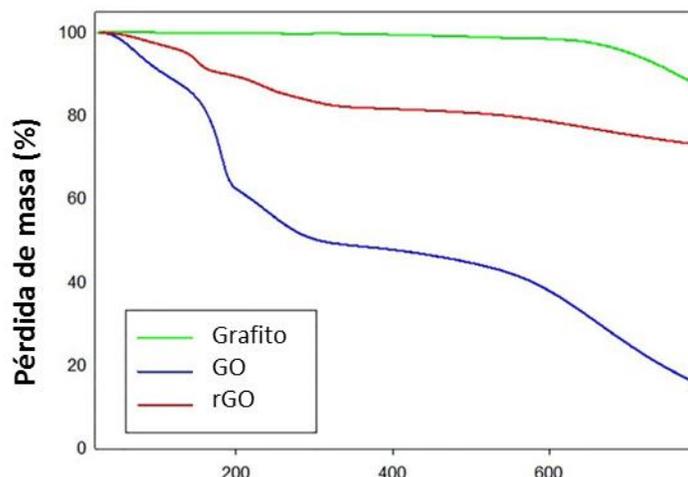


Figura 62 Análisis TGA de grafito, GO y rGO (Tayyebeh Soltani, 2017).

3.3.7 Reacciones entre una resina epóxica y óxido de grafeno

Las reacciones entre los grupos funcionales del óxido de grafeno y la resina epóxica, así como sus mecanismos son muy similares a las que tiene la resina por sí misma, especialmente el medio en el que se llevan a cabo, sus intermediarios y sus condiciones de operación.

De manera general, de acuerdo con (Werner J. Blank, 2002) los grupos en las orillas del óxido de grafeno reaccionarán con la resina epóxica formando un éster y un grupo hidroxilo, como muestra la figura 63 a. Por otra parte, el hidroxilo puede reaccionar con otro grupo epoxy formando un segundo éster y una molécula de agua, como se observa en la figura 63 b. Sin embargo, esta reacción se suprime en medio básico, como la resina escogida, además de que solo ocurre cuando hay un exceso de grupos epoxy disponibles, así que esta reacción procederá de manera poco efectiva. El agua que se produce en esta reacción puede formar microemulsiones e hidrolizar a los grupos epóxicos, como ilustra la figura 63 d. Finalmente, un grupo hidroxilo también puede reaccionar con grupo epóxico para formar un éter, sin embargo, esta solo procederá en un medio ácido, por lo que en este trabajo no se espera este tipo de reacción.

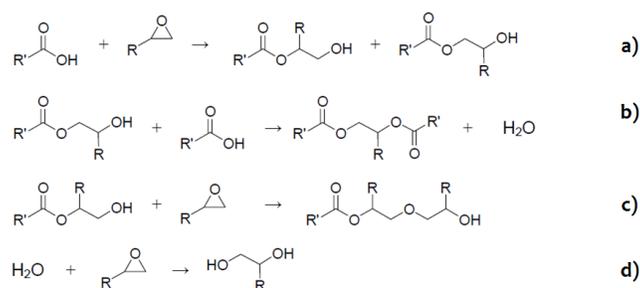


Figura 63 Reacciones entre un grupo epóxido y un ácido carboxílico, imagen tomada de (Werner J. Blank, 2002).

Ahora es importante conocer los intermediarios durante la reacción, visto que tienen similitudes con los mecanismos que hay en las reacciones de la resina epóxica que se seleccionó para este trabajo, de igual manera comparten condiciones de reacción similares y eso es útil para unir el óxido de grafeno a la resina por medio de enlaces covalentes. Esto tiene influencia principalmente en la resistencia mecánica del polímero, como se mencionó en secciones anteriores. Un autor que habla de estos intermediarios es (Uyen Q. Ly, 2017), el cual menciona que las aminas terciarias estabilizan una sustitución nucleofílica de segundo orden (S_N2). En un escenario en anillo epóxico no se abre antes de completar la reacción (figura 64), donde hay la posibilidad de estabilizar el intermediario por medio de una amina terciaria (como las que produce la reacción de **DGEBA** y **DDS**), como muestra la figura 64 a. El otro caso es el autopromovido, donde otro ácido carboxílico cataliza la reacción, como se observa en la figura 64 b. Es posible ver en la figura 64 las distancias entre los átomos de los reactivos medidas en angstroms (los números en los enlaces químicos) y se puede apreciar que los reactivos están más cerca cuando la reacción se cataliza con una amina, es decir que este intermediario es más efectivo que el autopromovido.

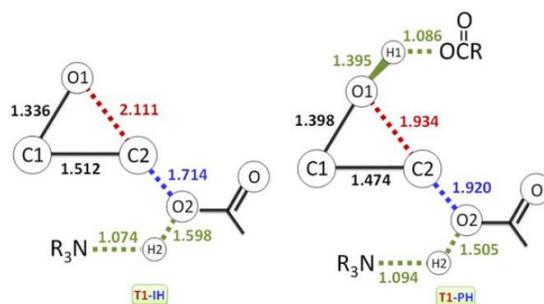


Figura 64 Intermediarios sin anillo epóxico abierto, imagen tomada de (Uyen Q. Ly, 2017).

Por otro lado, hay otro escenario en el que el anillo epóxico se abre durante la formación del intermediario, de forma similar el mecanismo autopromovido (figura 65 b) resulta menos efectivo que el que está catalizado por la amina terciaria (figura 65 a) y también se refleja en las distancias entre los átomos de los reactivos.

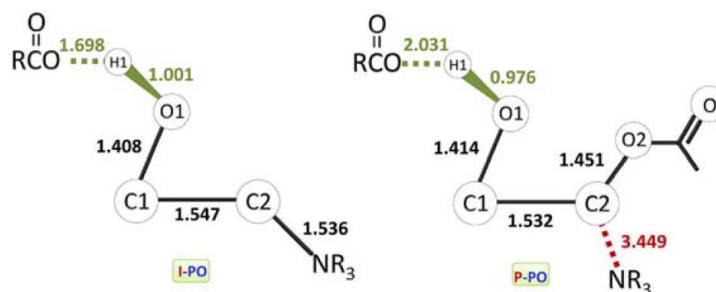


Figura 65 Intermediarios con apertura de anillo epóxico, imagen toda de (Uyen Q. Ly, 2017).

Es importante señalar que las condiciones de estas reacciones también son similares a las que tiene el curado de la resina epóxica, lo que hace que sea muy probable que ocurran durante el proceso de curado. De acuerdo con (LEON SHECHTER, 1956) la reacción carboxílico epóxido autopromovida comienza a ser considerable hasta los 160°C, mientras que cuando la cataliza una amina la reacción comienza a los 140°C, esto implica que esta reacción podría comenzar hasta la segunda etapa de curado de la resina epóxica.

Por otra parte, se tiene la reacción entre el grupo epoxico del óxido de grafeno y el **DDS** (grupo amino), sin embargo, estas reacciones ya se estudiaron con profundidad anteriormente en la sección de las reacciones de la resina epóxica. Adicionalmente se tiene la reacción entre un grupo hidroxilo y un epóxido, pero anteriormente se mencionó que esta reacción no procede de forma cuantitativa en un medio alcalino y por tal motivo tampoco se espera observar esta reacción.

3.3.7 Métodos de análisis para un dieléctrico

Espectroscopía de impedancias

Este método consiste en evaluar la impedancia del dieléctrico en función de la frecuencia con el objetivo de obtener información de los mecanismos de polarización (se especifican más adelante) a partir valores de frecuencia en los que el dieléctrico tiene picos de impedancia, la resistencia y capacitancia.

De acuerdo con (Charles K. Alexander, 2013), la impedancia se define como la resistencia del material dependiente de la frecuencia de oscilación del voltaje aplicado y está definida dentro del plano complejo, como se muestra a continuación:

$$Z = Z' + iZ''$$

Donde se sabe que la parte real contiene información sobre la parte resistiva del capacitor y la parte imaginaria provee información sobre la parte reactiva de los distintos componentes del dispositivo (electrodo, dieléctrico y la interfase de los 2 anteriores). A partir de la impedancia se puede definir la capacitancia real y imaginaria a partir de las siguientes ecuaciones:

$$C = C' + C''$$

$$C' = \frac{1}{Z'\omega} \quad C'' = \frac{1}{iZ''\omega} \quad \emptyset = \text{Arctan} \left[\frac{Z''}{Z'} \right]$$

Donde C' es la capacitancia real, C'' es la capacitancia imaginaria y \emptyset es la pérdida dieléctrica, la cuál se define como la medida de disipación eléctrica de un material y se produce por varios fenómenos, como son la conducción eléctrica, relajación dieléctrica y resonancia dieléctrica. De las relaciones anteriores se pueden obtener los diagramas de Bode y Nyquist. El primer diagrama sobrepone la permitividad imaginaria y la pérdida dieléctrica (\emptyset), ambas en función de la frecuencia. Esto permite visualizar la frecuencia en la que ocurren los distintos mecanismos de polarización que tiene el capacitor (los cuales se mencionan más adelante) y al mismo tiempo visualizar que generalmente la frecuencia de pérdida dieléctrica coincide con algunos mecanismos de polarización. Según (Cristina Alvarez, 2005) estas contribuciones y su frecuencia pueden

relacionarse con la pérdida dieléctrica, esto implica que se puede saber cual de los fenómenos tiene mayor contribución en las pérdidas de energía del capacitor.

En la figura 66 se muestra un diagrama de Bode y la forma en la que ambos diagramas tienen una variación a la misma frecuencia, ilustrando que a esa frecuencia existe un mecanismo de polarización y para saber de cuál mecanismo se trata habrá que analizar la frecuencia en la que este se lleva a cabo.

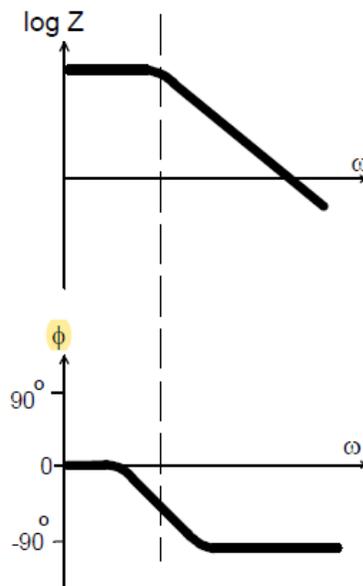


Figura 66 Diagrama de Bode. La línea punteada muestra el punto donde un mecanismo de polarización contribuye en una pérdida dieléctrica.

El otro diagrama que se mostrará aquí será el de Nyquist (figura 67). En este se grafica la impedancia real con la impedancia imaginaria, donde cada punto en el diagrama es a una frecuencia constante, al proyectarse todos los puntos solo se indica la dirección hacia la cual disminuye la frecuencia.

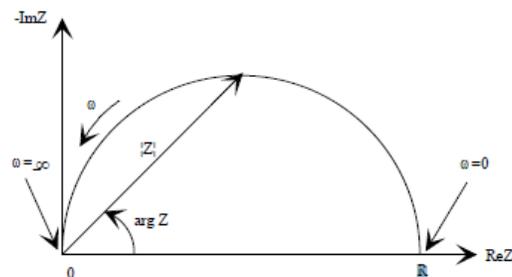


Figura 67 Diagrama de Nyquist de una celda de una celda simple de Randles.

En este diagrama, el ángulo del vector de impedancia ($|Z|$) nos da información del tipo de polarización que puede ocurrir, por ejemplo, al tener una pendiente de 45° se tiene una polarización de Warburg, que se atribuye a la resistencia de transferencia de carga causada por la polarización farádica de un sistema, la cuál se ilustró en la figura 4.

Para representar los distintos arreglos e interfases que se pueden presentar dentro de un capacitor es necesario definir un circuito equivalente, donde se buscará el modelo que ajuste mejor a los datos experimentales. Los circuitos más sencillos son el circuito RC (figura 68a) y el circuito de Randles (figura 68b), los cuales se ilustran en la figura 68.

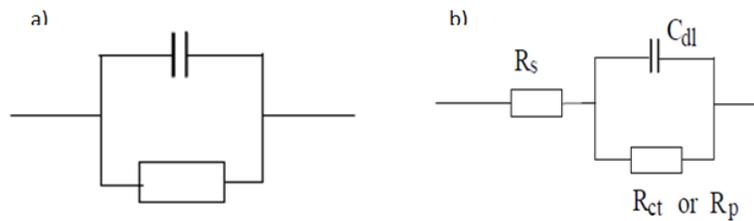


Figura 68 a) Circuito RC b) Circuito de Randles.

Según (Bonanos, 2018) los circuitos se acomodan en distintas configuraciones, ya sea en serie o en paralelo y se verifica cual ajusta mejor a los datos experimentales. Por otra parte, si se conocen las interfases en el sistema se puede estimar el tipo de circuito que se obtendrá experimentalmente, sin embargo, en el caso de este trabajo la capacitancia de Maxwell Wagner es una red inmensa, con una infinidad de pequeños capacitores conectados en serie y en paralelo, por lo que no existe un circuito definido que lo describa, por lo que únicamente se medirá la capacitancia total del sistema y no se va a desglosar en sus contribuciones.

Otra información importante que aporta la espectroscopía de impedancias es hallar los mecanismos de polarización que predominan en el dieléctrico, para el caso tratado en este trabajo se tienen 4 contribuciones principales, estas son la polarización farádica, polarización de Maxwell Wagner, así como las polarizaciones α y β . La primera es la contribución, es la polarización de Maxwell Wagner Sillars y se espera que sea la contribución predominante a la permitividad del dieléctrico, esta ya se describió anteriormente y en esta es posible distinguir que el semicírculo del diagrama de Nyquist presenta asimetría, de acuerdo con (S.T Assar, 2020).

Hay 2 contribuciones principales por parte del polímero y estas se llaman polarizaciones α y β .

De acuerdo con (S.T Assar, 2020) la polarización α es aquella en la cual se desplazan las cadenas del polímero, es decir que las moléculas son aquellas que tienden a moverse y debido a que las cadenas de un polímero son muy grandes (cientos de átomos) entonces su movimiento ocurrirá lentamente, por lo que se puede inferir que la frecuencia a la que ocurre este proceso será baja. La frecuencia asociada a este proceso depende del polímero, principalmente del peso molecular de las cadenas, del arreglo de las mismas y su movilidad, esto último hace que este fenómeno tenga una fuerte dependencia con la temperatura.

Se sabe que por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) este fenómeno es mucho más pronunciado debido al incremento en la movilidad de las moléculas, esto hace que variar la temperatura del polímero durante su análisis permita identificar este fenómeno. Debido a las causas mencionadas anteriormente cada polímero tendrá una frecuencia distinta.

Por otra parte, la polarización β es aquella en la que se perturban los grupos funcionales en las cadenas del polímero, como son los grupos carboxilo, alcoholes, ésteres o aldehídos, entre otros. Este proceso ocurre a frecuencias mucho más altas que la polarización α debido a que la masa de un grupo funcional es mucho menor a la cadena de un polímero.

Cinética de los mecanismos de polarización

Mediante el diagrama de Bode es posible identificar picos en las gráficas y la frecuencia en la que se hallan los mismos, esto indica la presencia de un mecanismo de polarización y la frecuencia en la que este ocurre. Esta frecuencia permite conocer la duración de cada mecanismo, es decir que se obtiene información sobre la cinética de cada polarización. El tiempo de relajación de cada proceso se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$\tau_{rel} = \frac{1}{\omega_{zmax}}$$

Finalmente, es importante mencionar que las mediciones se realizarán a un espesor del dieléctrico constante, ya que según las mediciones de (M. Samet, 2019) la permitividad cambia con el espesor del dieléctrico cuando hay polarización de Maxwell-Wagner. Este autor muestra que hay un crecimiento exponencial de la permitividad con el inverso del espesor del dieléctrico ($1/d$) y por lo tanto, únicamente se construirá el dieléctrico más delgado posible.

Medición de capacitancia cuántica usando espectroscopía de impedancias

Para la medición de este tipo de capacitancia es necesario saber que la densidad de estados energéticos tiene una fuerte dependencia al voltaje aplicado, como lo explica (Jilin Xia, 2009), quien muestra que la densidad de estados depende de la diferencia de potencial aplicado al capacitor y que la capacitancia tiene un mínimo en torno a la energía de Fermi y esto es lo que permite identificar este proceso, como se muestra a continuación. La forma de realizar la medición que distingue la capacitancia cuántica es variando la diferencia de potencial aplicada mientras se usa espectroscopía de impedancias a una frecuencia en particular, de modo que la capacitancia farádica no tiene variaciones en función del voltaje aplicado. Si el capacitor presenta capacitancia cuántica la gráfica tendrá una característica forma de “V” como la que muestra la figura 69.

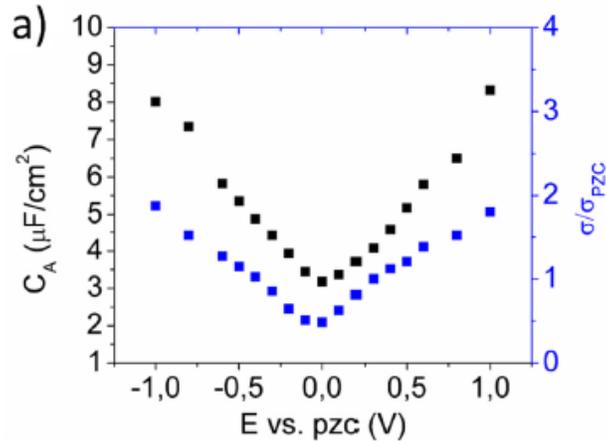


Figura 69 capacitancia en función del voltaje aplicado a 10mHz, tomado de (Senokos, 2018).

Esta variación de la capacitancia con el voltaje aplicado también se ha reportado en sistemas que tienen polarización de Maxwell Wagner Sillars según (R Karthik, 2017), sin embargo, este autor reporta gráficas ligeramente distintas y esto puede ser debido a que las pruebas fueron sobre un sistema policristalino inorgánico multicapa. A causa de que el sistema en este trabajo será diferente se explorará la variación de la capacitancia con el voltaje aplicado.

3.4 Métodos de análisis para el capacitor estructural

Una vez que se han encontrado el precursor adecuado para fabricar un electrodo de CNT y se ha encontrado una concentración de **nanofiller** en el dieléctrico (el dieléctrico se evaluó por separado para conocer su funcionamiento sin la influencia del electrodo de CNT) es necesario fabricar un capacitor que combine el electrodo de CNT con la resina epóxica/GO. Se analizará el capacitor usando espectroscopía de impedancias y si sus mecanismos de polarización difieren del capacitor con electrodos de cobre y resina epóxica/GO (este está hecho para medir solo las propiedades del dieléctrico sin la influencia de los CNT). También se comprobará la compatibilidad entre electrodo y dieléctrico (mojado de la resina sobre la tela), se inspeccionará visualmente el mojado de la resina en el electrodo y se realizarán ensayos de tensión para verificar sus propiedades mecánicas.

3.4.1 Pruebas de tensión vs estrés

Las pruebas de esfuerzo deformación permiten conocer las propiedades mecánicas de un material, estas consisten en estirar un material de forma y sección transversal definida, medir la fuerza que se ha realizado en función del desplazamiento de la muestra durante el estiramiento. De acuerdo con (International, 2002) el esfuerzo se define como la fuerza ejercida sobre el material (F) dividiendo el área transversal del mismo (A), es decir que $\sigma=F/A$. Este esfuerzo tendrá distinto significado según el tipo de deformación que el material experimente, cuando el material alcanza el máximo esfuerzo se llama esfuerzo máximo, cuando este se fractura se llama esfuerzo de fractura, también puede indicar en dónde se encuentra el límite elástico de un material. Todos estos puntos están ilustrados en la figura 70.

Curva Esfuerzo-Deformación

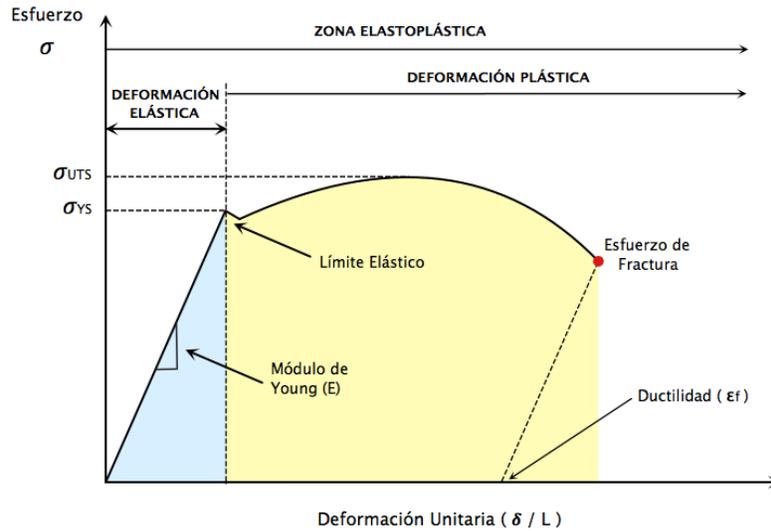


Figura 70 Curva esfuerzo deformación (Ofelia Valdés, 2014).

Por otra parte, la deformación está definida como la longitud desplazada entre la longitud de la muestra (L/L_0) y representa el porcentaje de la muestra que se ha estirado el material y ayuda a visualizar de forma clara la elasticidad del material.

La pendiente de la recta en la gráfica esfuerzo-deformación se conoce como módulo de Young y es una medida directa de la rigidez del material, pues indica la cantidad de esfuerzo que se debe realizar para realizar cierta deformación.

En el caso de los **materiales compuestos** hay varias formas de medir su resistencia, por ejemplo pruebas de resistencia flexional, interlaminar y otras más. Esto se debe a que los materiales **materiales compuestos** son distintos a otros materiales, por ejemplo un metal, como ilustra (N. Saba, 2019). Sin embargo, en este trabajo únicamente se explorará la curva esfuerzo-deformación debido a que el objetivo de este trabajo es comprobar que es posible crear un **materiale compuesto** con la configuración propuesta.

Capítulo 4: Metodología experimental

Este capítulo tiene 3 partes que hablan sobre el desarrollo experimental de este trabajo. La primera habla sobre la metodología para fabricar la tela de nanotubos de carbono que formará los electrodos del capacitor y esto se hará utilizando la técnica de hilado directo o “direct spinning”. La segunda parte habla sobre el dispositivo que se fabricará para evaluar las propiedades del dieléctrico sin la influencia de los electrodos de nanotubos, este será un capacitor con electrodos hechos con lámina de cobre y un dieléctrico hecho con una mezcla de resina epóxica/ óxido de grafeno, la cual va a mojar un separador de fibra de vidrio. La tercera parte habla sobre la elaboración del capacitor estructural, es decir que se utilizará la tela de nanotubos como electrodos y como dieléctrico se utilizará la combinación de la resina epóxica/óxido de grafeno con un separador de fibra de vidrio (este es el material compuesto que se desea obtener).

4.1 Elaboración del electrodo

Esta parte se realizó en los laboratorios de IMDEA (Madrid, España) utilizando el método de **direct spinning CVD**. Se realizó la síntesis utilizando 2 precursores distintos, tolueno y butanol, a continuación se ilustra el procedimiento para iniciar el funcionamiento del reactor.

El primer paso es encender un horno tubular, que tiene un diámetro de 10 cm, 1m de longitud y está fabricado con alúmina. El esquema del montaje se ilustra en la figura 71.

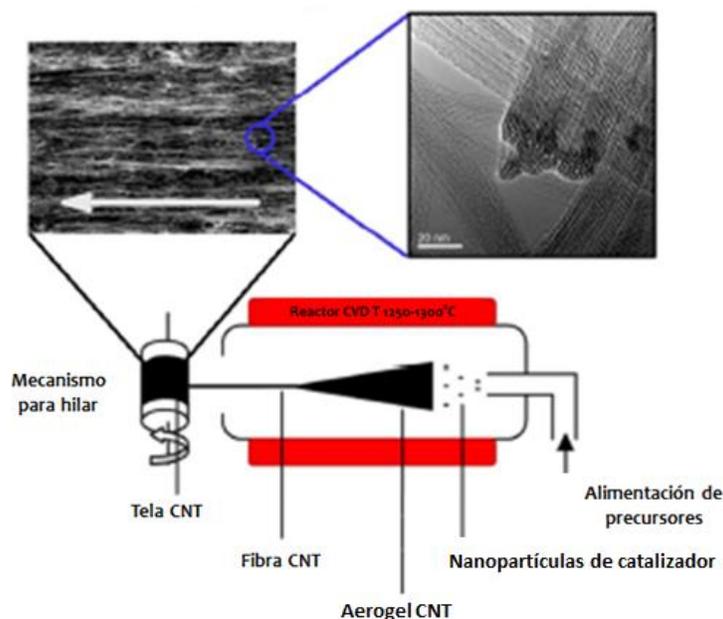


Figura 71 Esquema del sistema de hilado directo (Dawid Janasa, 2016).

Este se calentará con un gradiente de 5°C/min hasta alcanzar la temperatura de funcionamiento, la cual dependerá del reactivo que se haya escogido como se observará en la tabla 12.

Tabla 12 Parámetros de operación para el proceso de hilado directo

Precursor	% Ferroceno	% Tiofeno	Flujo H2(L/min) Reactor	Flujo H2(L/min) Inyector	T (°C)
Butanol	0.8	0.8	1.3	20	1250
Tolueno	1.2	2.1	1.3	15	1300

El siguiente paso es hacer fluir hidrógeno gaseoso a través del tubo del reactor, para ambos reactivos fue de 1.3L/min. Cabe mencionar que en este método de síntesis únicamente se puede hilar utilizando hidrógeno y no otros gases, como pueden ser nitrógeno o argón. Esto se debe a que los gases “inertes” tienen diferencias entre sí, pero este tema se trata un poco más en el anexo y la sección de “gases de arrastre y su influencia en la quiralidad”.

Una vez que el reactor está lleno de hidrógeno se mete una segunda corriente de este gas a través del inyector por donde van a fluir los precursores, esto tiene como objetivo poder evaporar los reactivos antes de que estos entren en la cámara de reacción.

Posteriormente se inyectará el precursor, el cual es una mezcla de tiofeno con ferroceno y una fuente de carbono, esto en las proporciones que estipula la tabla 12.

Para que el reactor se llene de nanotubos y sea posible extraer este “**aerogel**” es necesario esperar aproximadamente unos 30 minutos.

Una vez que el **aerogel** comienza a acumularse en la boca del reactor es necesario extraerlo con una varilla y colocarlo en la madeja que lo enrolla y mantener la extracción durante unos 30 minutos, como muestra la figura 72.

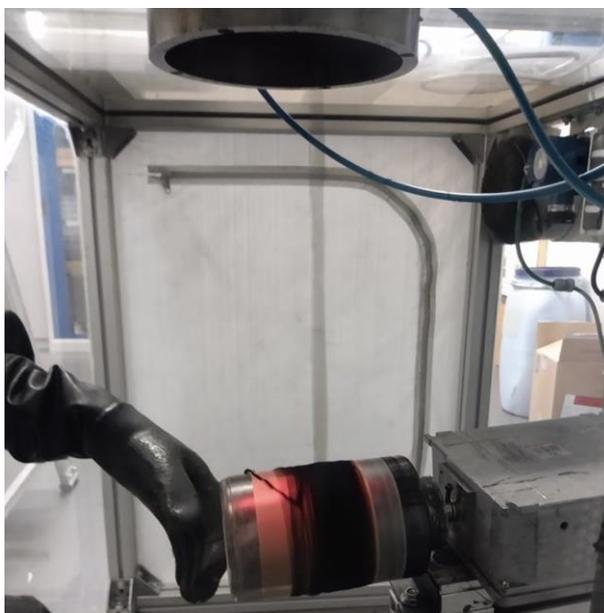


Figura 72 Extracción de aerogel del reactor por hilado directo.

Es importante señalar que este **aerogel** es muy delicado y debe tratarse con mucho cuidado durante el proceso de hilado, en especial porque se adhiere a cualquier superficie que toca, también se puede apreciar que tiene una densidad muy baja, ya que este es como un “algodón de azúcar”, este se puede apreciar en la figura 73.



Figura 73 Aerogel antes de hilarse.

Una vez que el **aerogel** se ha enrollado durante unos 30 minutos se extrae la bobina (figura 74), la cuál sigue siendo muy voluminosa y delicada, posteriormente se rocía con isopropanol para colapsar la estructura esponjosa y producir una lámina o “tela” muy delgada. Esta tela es un material mucho más sencillo y seguro de trabajar debido a que no libera ningún residuo sólido durante su manipulación, es decir, se manipula como un trozo de tela o una hoja de papel, esta bobina y la tela se pueden apreciar en la figura 74 .

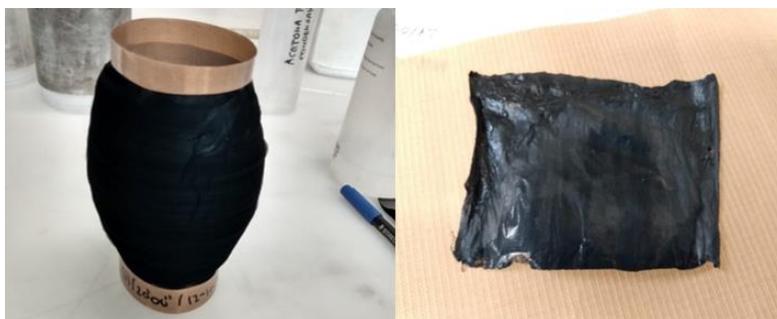


Figura 74 a) Bobina recién enrollada b) Bobina colapsada con propanol

Finalmente se realizan las pruebas de caracterización de espectroscopía Raman, **TGA**, **TEM**, **SEM**, Conductividad y resistencia mecánica.

4.2 Elaboración del capacitor con electrodos de cobre

La creación de capacitores con electrodo de cobre tiene como objetivo evaluar al dieléctrico sin la influencia de los electrodos de **CNT**.

El primer paso para fabricarlo es necesario elaborar una mezcla de **DGEBA** y **DDS** (obtenidos de Sigma Aldrich) con una proporción másica de 1:0.3. Primero se mezclarán 7 gramos de **DGEBA** y 2.1 de **DDS** en un vial de 10 mL, luego se calentará la mezcla a 190°C hasta que el **DDS** llegue a su punto de fusión y finalmente se agitará el vial manualmente hasta que ambos compuestos se hayan integrado, la mezcla debe ser transparente.

Luego se dosificará esta mezcla en viales más pequeños (3mL) junto con la cantidad de óxido de grafeno que indica la tabla 13, el cual fue obtenido de Graphenea, sin embargo esta tabla muestra la cantidad por gramo y por ello se pesará el triple de estas cantidades para llenar los viales y que las cantidades de óxido de grafeno que se pesen no sean tan pequeñas.

Posteriormente es necesario meter el vial dentro de la tina de ultrasonido a temperatura ambiente durante 30 minutos para dispersar el óxido de grafeno adecuadamente.

Una vez que se integraron los componentes se vaciará el contenido de cada vial en los separadores de fibra de vidrio.

Se cortará un trozo de velo de fibra de vidrio (30g/m^2) de 2.2×4.2 cm por cada capacitor que será fabricado, la medida de la fibra de vidrio es un poco más grande que la lámina de cobre para prevenir corto circuito.

Se impregnará la fibra con la mezcla para formar un **prepeg** retirando parte del exceso de resina.

Se cortarán 2 láminas de cobre de 2×4 cm por cada capacitor que se fabrique.

Se coloca el **prepeg** entre las 2 láminas de cobre alineándolas cuidadosamente.

Se podrá el conjunto de prepeg y láminas entre 2 portaobjetos rectangulares de vidrio cubiertos de papel aluminio y aceite de soya (es lo que estaba disponible) como desmoldante.

Los capacitores se insertan en una bolsa al vacío para retirar burbujas de aire en el capacitor

La bolsa se introduce en un horno a $125\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas para la primer etapa de curado.

Los capacitores son retirados de la bolsa y se vuelven a introducir en el horno a una temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$ y 2 horas para la segunda etapa de curado. Cabe señalar que se retira la bolsa de vacío debido a que esta no tolera la temperatura de la segunda etapa de curado.

Tabla 13 Cantidades de mezcla DGEBA/DDS y GO para elaborar dieléctricos a distintas concentraciones

Masa mezcla (g)	0.998	0.996	0.994	0.992	0.99
Masa GO (g)	0.002	0.004	0.006	0.008	0.01
% Wt	0.2	0.4	0.6	0.8	1

Una vez que los capacitores están listos se realizarán las pruebas de caracterización usando espectroscopía de impedancias para evaluar sus propiedades, adicionalmente se soldaron alambres de cobre utilizando soldadura de plomo/estaño 70/30 para poder conectarlos a los

caimanes del potencióstato de forma adecuada. Estos dispositivos y los alambres que se soldaron pueden apreciarse en la figura 75.



Figura 75 Capacitores con dieléctricos a distintas concentraciones de GO.

4.3 Elaboración del capacitor estructural

Para elaborar el capacitor primero se fabricará el dieléctrico de la misma forma que la sección anterior. La diferencia es que en vez de insertar el **prepeg** de fibra de vidrio con la resina epóxica entre láminas de cobre esta vez se introducirán entre los electrodos de nanotubos de carbono, la diferencia es que aquí la resina penetrará la tela de nanotubos y la mojará por completo. Las etapas de curado serán iguales que la sección anterior. Otra diferencia importante es que a los electrodos de **CNT** se les agregará un filamento de cobre para facilitar su conexión con el potencióstato.

Para poder trabajar la tela de nanotubos de carbono primero hubo que ponerla en una hoja de papel para poder manipularla sin que se vuele con una corriente de viento y evitar que la tela se adhiera consigo misma, como se ilustra en la figura 76.



Figura 76 Tela de CNT dentro de una hoja de papel.

Una vez que la tela se pudo manipular la tela esta fue cortada con láser CNC para obtener rectángulos uniformes con un tamaño de 1.75cm x 3.86cm y así todos los capacitores que se ensamblen serán del mismo tamaño. Esto se aprecia en la figura 77.



Figura 77 Tela de CNT cortada con láser.

Posteriormente se insertó un filamento de cobre en cada electrodo de nanotubos para facilitar la conexión del capacitor con el potenciómetro, en la figura 78 se muestran estos filamentos junto con el separador de fibra de vidrio para ilustrar el ensamble del capacitor antes de agregar la resina.



Figura 78 Separador de fibra de vidrio y electrodos de CNT.

Finalmente, se agregó la resina de la misma forma que se hizo con los capacitores de cobre, se agregó la resina a las telas, se pusieron en la bolsa de vacío al vacío y se realizó el curado en el horno, los cuales fueron descritos en la sección anterior. El resultado final puede apreciarse en la figura 79, en este se puede apreciar que la superficie no es completamente uniforme y esto se debe a que el desmoldante utilizado parece que no es muy compatible con la resina.

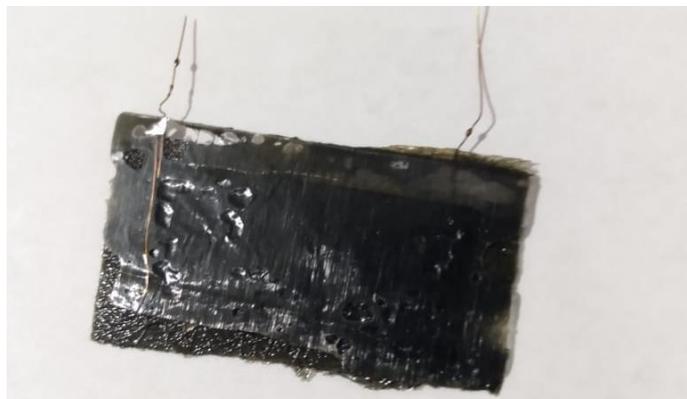


Figura 79 capacitor estructural.

Capítulo 5: Resultados y análisis de resultados

En esta sección muestra los resultados y solo se comenta brevemente el contenido de las gráficas e imágenes, ya que el análisis de las mismas en la sección que sigue a esta.

Resultados

5.1 Resultados sobre los materiales de nanotubos de carbono para los electrodos

5.1.1 Fibra de nanotubos hecha con butanol

A continuación se muestran los resultados y distintos análisis hechos para las muestras hechas con butanol, los que serán comparados con los análisis hechos a las muestras fabricadas con tolueno en la sección de análisis.

Análisis SEM

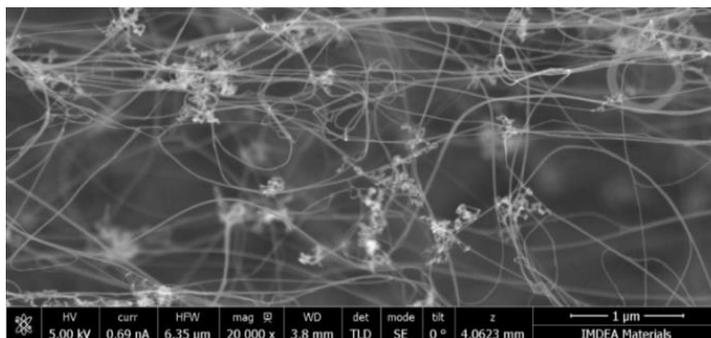


Figura 80 Imagen SEM de nanotubos sintetizados con butanol.

El análisis SEM de la fibra hecha con butanol muestra en la figura 80, donde se aprecia la cantidad de impurezas y morfología de la muestra. En esta no puede apreciarse un ordenamiento particular.

Análisis TEM

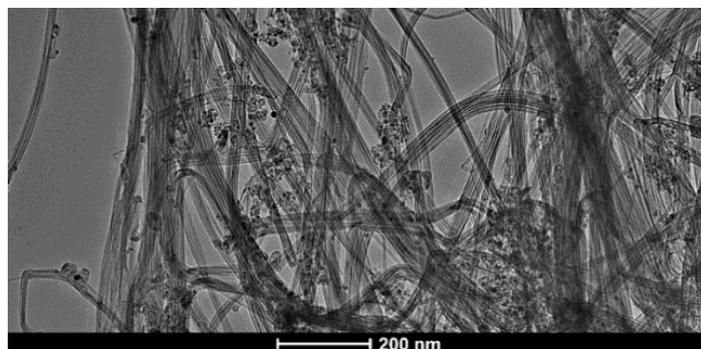


Figura 81 Imagen TEM de CNT sintetizados con butanol.

La figura 81 muestra la imagen TEM de la muestra hecha con butanol, donde se puede distinguir que los nanotubos no presentan mucho ordenamiento ni alto grado de empaquetamiento. También se aprecia que el diámetro de los nanotubos ronda los 20nm.

Espectroscopía Raman

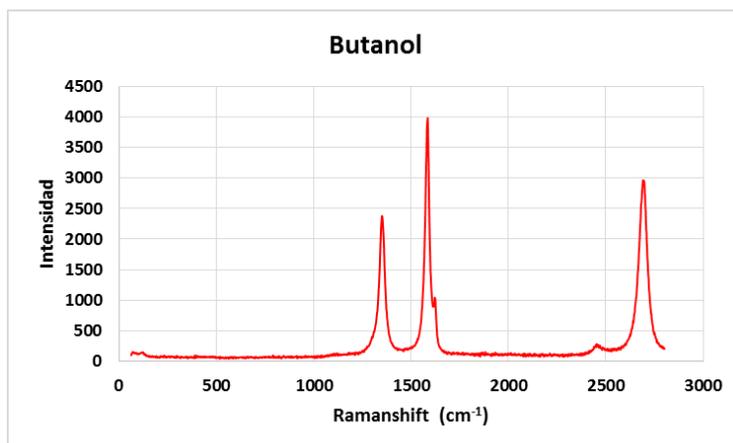


Figura 82 Espectroscopía Raman de CNT sintetizados por butanol.

La figura 82 muestra la espectroscopía Raman de la muestra fabricada con butanol, donde se aprecian los picos que corresponden a las bandas D (1350 cm⁻¹), G (1585cm⁻¹) y G'(2690cm⁻¹). El cociente D/G es de 0.63

Análisis termogravimétrico

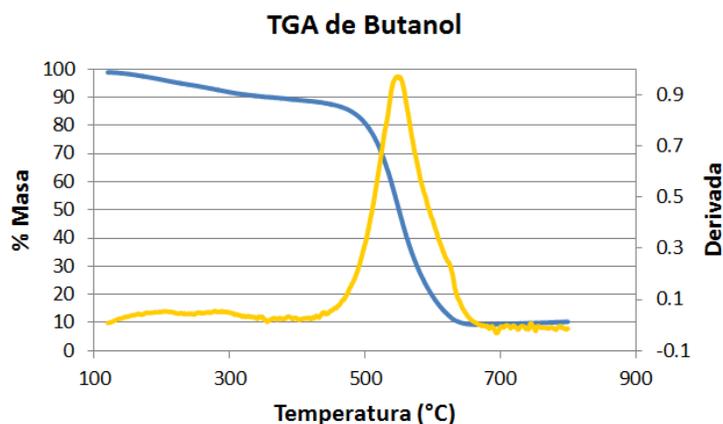


Figura 83 Análisis TGA de CNT sintetizados con butanol.

La figura 83 muestra el análisis termogravimétrico de la muestra fabricada con butanol, en amarillo se aprecia la derivada, el pico de la misma se encuentra a 554°C.

Conductividad

La conductividad de las muestras hechas con butanol fue medida utilizando la técnica de 2 puntas, la cuál consiste en medir la intensidad de corriente “I” y el voltaje “V” sobre una muestra de dimensiones conocidas, en este caso es una longitud de 3cm y un diámetro de 10µm, posteriormente se calcula la conductividad por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{IL}{VA}$$

Donde “A” es la sección transversal y “L” es la longitud del filamento. Estos filamentos fueron soldados con soldadura tipo “C” de marca Goodfellow a las puntas del equipo. Este es una fuente Keithley. La medida obtenida fue de $(2.68 \pm 0.24) \times 10^4$ S/m.

5.1.2 Fibra de nanotubos hecha con tolueno

A continuación se muestran los resultados y distintos análisis hechos para las muestras hechas con tolueno, los que serán comparados con los análisis hechos a las muestras fabricadas con butanol en la sección de análisis.

Análisis SEM

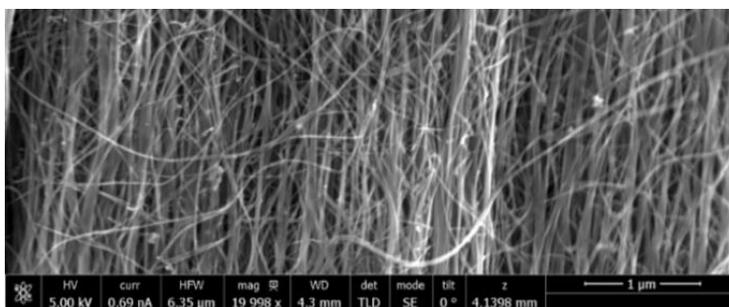


Figura 84 Análisis SEM de CNT sintetizados con tolueno.

La figura 84 muestra el análisis **SEM** de la muestra hecha con tolueno y el grado de ordenamiento que esta posee. Se sabe que los nanotubos están alineados en la dirección axial del **aerogel** extraído.

Análisis TEM

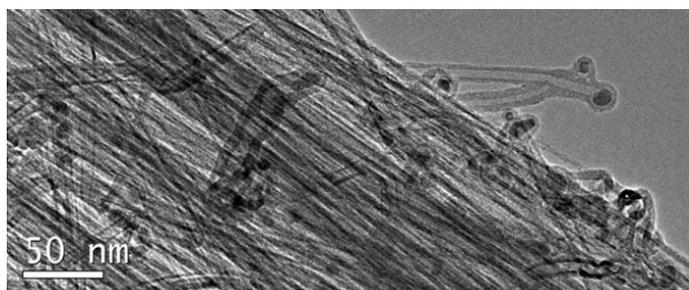


Figura 85 Análisis TEM de CNT sintetizado con tolueno.

La figura 85 muestra el análisis **TEM** de la muestra fabricada con tolueno, donde se aprecian las nanopartículas en la base de los nanotubos y las impurezas en otras zonas de los mismos. También se puede apreciar que los nanotubos tienen un diámetro aproximado de 6.5 nm.

Espectroscopía Raman

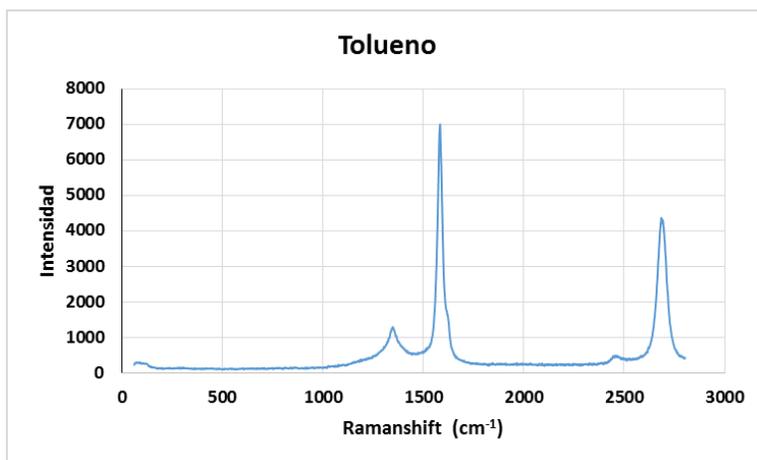


Figura 86 Espectroscopía Raman de CNT sintetizados con tolueno.

La figura 86 muestra la espectroscopía Raman de los nanotubos fabricados con tolueno, donde se aprecian las bandas D (1350 cm⁻¹), G (1585cm⁻¹) y G' (2690cm⁻¹). La proporción D/G es de 0.26 para este material.

Análisis termogravimétrico

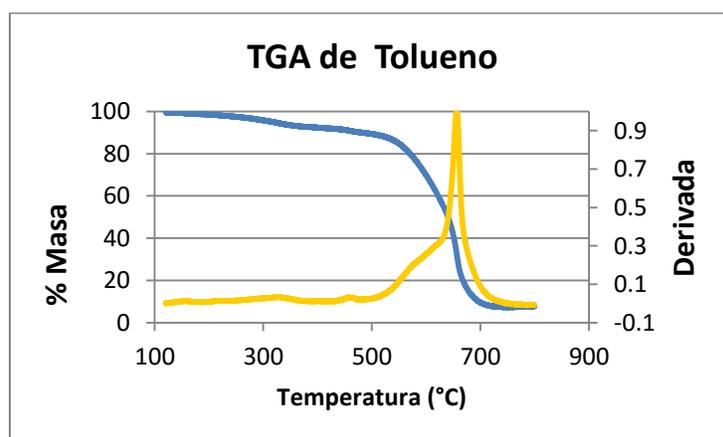


Figura 87 Análisis TGA de CNT sintetizados con tolueno.

La figura 87 muestra el análisis termogravimétrico de la muestra fabricada con tolueno, la pérdida de masa está en color azul y la derivada en amarillo, el pico se encuentra a 657°C.

Conductividad

La prueba de conductividad de la muestra fabricada con tolueno fue medida sobre un filamento de **aerogel** utilizando la técnica de 2 puntas, la cuál consiste en medir la intensidad de corriente “I” y el voltaje “V” sobre una muestra de dimensiones conocidas, en este caso es una longitud de 3cm y un diámetro de 10µm, posteriormente se calcula la conductividad por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{IL}{VA}$$

Donde “A” es la sección transversal y “L” es la longitud del filamento. Estos filamentos fueron soldados con soldadura tipo “C” de marca Goodfellow a las puntas del equipo. Este es una fuente Keithley. La medida obtenida fue de $(2.0 \pm 0.4) \times 10^5$ S/m (medido por IMDEA).

5.2 Análisis de los dieléctricos

En esta sección se analizará la fabricación y análisis de las propiedades de los dieléctricos que se fabricaron con distinta concentración de óxido de grafeno.

Espectroscopía de impedancias

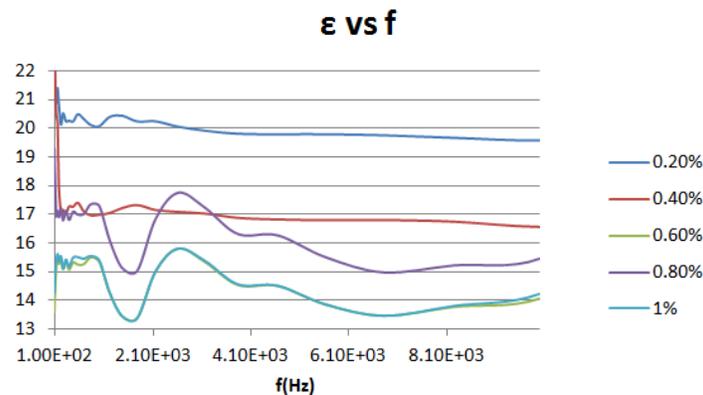


Figura 88 Permitividad real vs frecuencia (de 10²Hz a 10⁴Hz) a distintas concentraciones de GO.

La figura 88 muestra la permitividad en función de la frecuencia evaluado a distintas concentraciones, donde hay un pico en la frecuencia de 2000HZ para las concentraciones 0.6, 0.8 y 1% de GO. El método de cálculo de la permitividad partiendo de los datos obtenidos de la espectroscopía de impedancias fue utilizar la ecuación $C = \frac{1}{Z' \omega}$ para calcular la capacitancia, la cual se considera la capacitancia total del capacitor y no será desglosada en sus distintas contribuciones puesto que la única contribución a la capacitancia que se puede definir en este sistema es la del propio capacitor. Posteriormente esta se utiliza para obtener la permitividad del dieléctrico por medio de la ecuación del capacitor $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$ (el área del capacitor es 8 cm² y la

distancia entre placas fue de 0.3mm), finalmente esto se realiza para cada frecuencia y así se obtuvo esta gráfica.

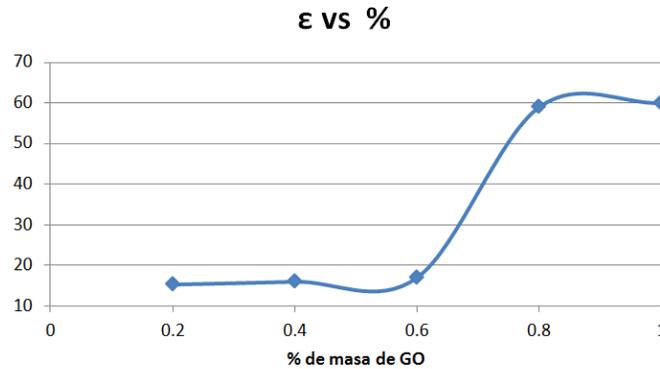


Figura 89 Permitividad real en función de la concentración medido a 50 HZ.

La figura 89 muestra el cambio de permitividad en función de la concentración de óxido de grafeno, se puede apreciar una tendencia creciente. Esta permitividad fue calculada a un valor de 50Hz debido a que el almacenamiento de energía eléctrica se lleva a cabo usando corriente directa, es decir, que la frecuencia es cero y es por eso que esta gráfica utiliza los valores de permitividad a la frecuencia más baja que fue posible medir.

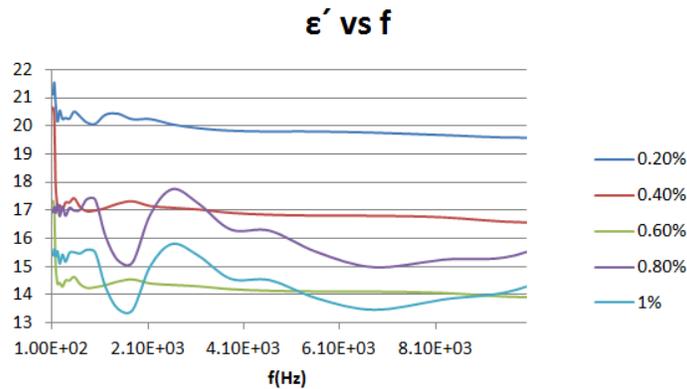


Figura 90 Permitividad imaginaria en función de la frecuencia (10^2 Hz a 10^4 Hz).

La figura 90 muestra la permitividad imaginaria en función de la frecuencia a distintas concentraciones, donde se aprecia que para las concentraciones de 0.8 y 1% hay un pico a 2000Hz. El método de cálculo de la permitividad partiendo de los datos obtenidos de la espectroscopía de impedancias fue utilizar la ecuación $C' = \frac{1}{iZ'\omega}$ para calcular la capacitancia, la cual se considera la capacitancia total del capacitor y no será desglosada en sus distintas contribuciones ya que la

única contribución a la capacitancia que se puede definir en este sistema es la del propio capacitor. Posteriormente esta se utiliza para obtener la permitividad del dieléctrico por medio de la ecuación del capacitor $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$ (el área del capacitor es 8 cm^2 y la distancia entre placas fue de 0.3 mm), finalmente esto se realiza para cada frecuencia y así se obtuvo esta gráfica.

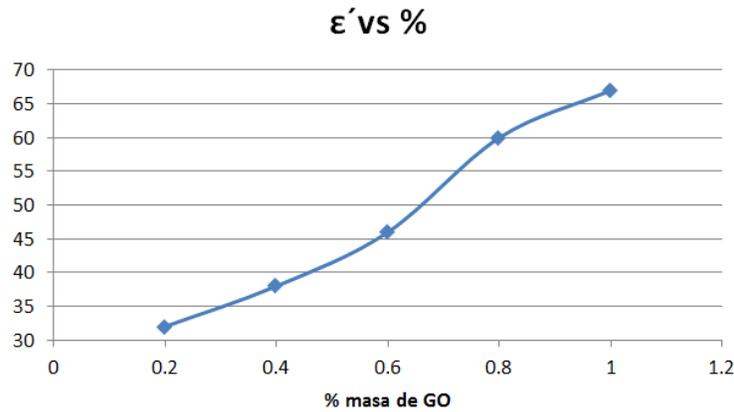


Figura 91 Permitividad imaginaria en función de la concentración de GO, medido a 50 Hz.

La figura 91 muestra la permitividad imaginaria en función de la concentración de óxido de grafeno, en esta se puede apreciar que la tendencia es creciente. Esta permitividad fue calculada a un valor de 50Hz debido a que el almacenamiento de energía eléctrica se lleva a cabo usando corriente directa, es decir, que la frecuencia es cero y es por eso que esta gráfica utiliza los valores de permitividad a la frecuencia más baja que fue posible medir.

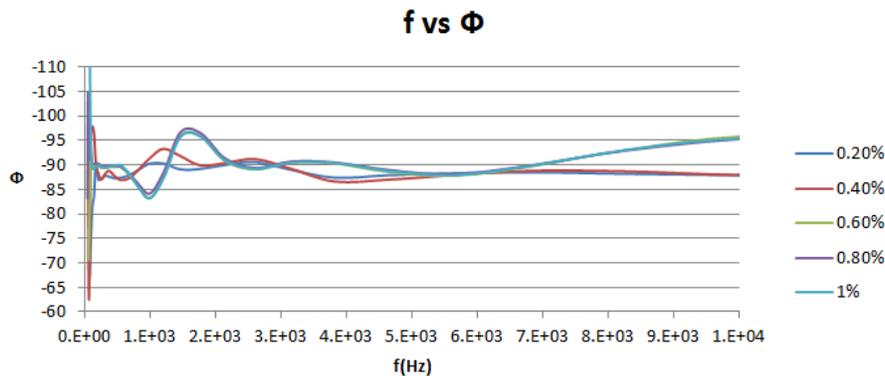


Figura 92 Pérdida dieléctrica en función de la frecuencia a distintas concentraciones de GO.

La figura 92 muestra la pérdida dieléctrica del capacitor en función de la frecuencia a distintas concentraciones de óxido de grafeno, en esta se aprecia que las concentraciones de 0.8 y 1% tienen un pico a una frecuencia que ronda los 2000 Hz.

Capacitancia vs Voltaje de Bias

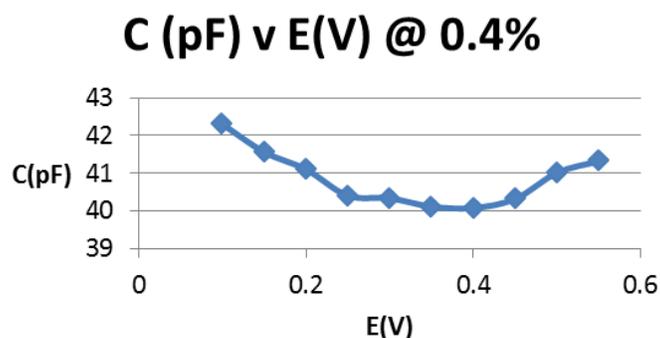


Figura 93 Capacitancia en función del voltaje de bias.

La figura 94 muestra la capacitancia en picofaradios en función del voltaje aplicado, se aprecia que tiene un mínimo en torno a 0.4V. La capacitancia fue calculada a partir de la impedancia utilizando la ecuación $C = \frac{1}{Z'\omega}$ y esta capacitancia se asumió como la total puesto que no se conocen otras contribuciones a la capacitancia, además de que el objetivo de esta gráfica es evaluar la variación de la capacitancia con el voltaje.

5.3 Capacitor estructural

Espectroscopía de impedancias

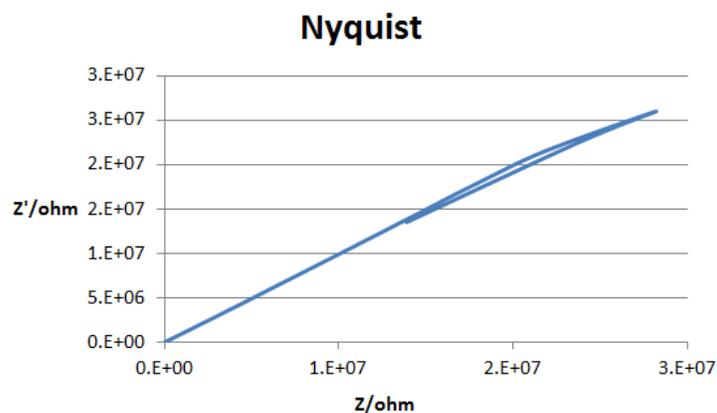


Figura 94 Diagrama de Nyquist del capacitor estructural.

La figura 94 muestra el diagrama de Nyquist del capacitor estructural, en el cual no se puede apreciar una región semicircular, la pérdida dieléctrica es 44° ($\tan^{-1}(z'/z)$).

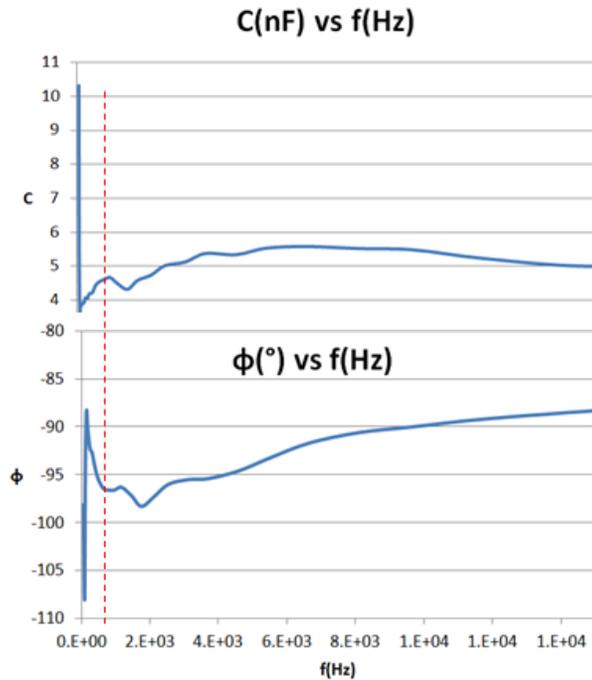


Figura 95 Diagrama de bode del capacitor estructural.

La figura 95 muestra el diagrama de bode del capacitor estructural, se aprecia que este capacitor tiene 10 nF, el peso del capacitor fue de 0.5g y por lo tanto su capacitancia específica es de 20nF/g. El diagrama presenta un pico donde coinciden ambas gráficas y se encuentra a 650Hz.

Pruebas mecánicas



Figura 96 capacitores estructurales para pruebas mecánicas.

La figura 96 muestra los capacitores estructurales que se utilizaron para las pruebas mecánicas, estos no poseen el alambre de cobre ya que no se realizaron pruebas eléctricas en ellos, estos pesaron 0.5g.



Figura 97 Mediciones de esfuerzo realizadas con máquina marca Shimadzu.

Las mediciones se realizaron con una máquina neumática marca Shimadzu, como ilustra la figura 97.

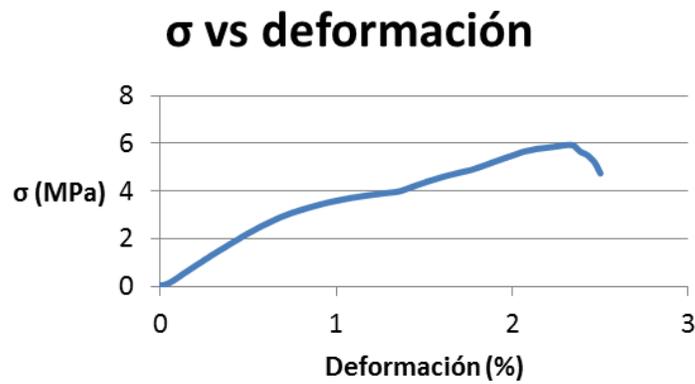


Figura 98 Esfuerzo vs deformación del capacitor estructural.

La gráfica de esfuerzo deformación muestra una tensión máxima de 6 MPa a una deformación del 2.5% y un módulo de Young de 2.1 MPa, como se aprecia en la figura 98.

Análisis de resultados

5.4 Análisis de los electrodos

Visto que se usó butanol y tolueno para fabricar los electrodos de nanotubos y las diferencias son significativas. Al comparar los análisis de **SEM** (figura 80 para butanol y figura 84 para tolueno) se puede apreciar que la morfología de los nanotubos hechos con tolueno está mucho más ordenada y tiene mayor empaquetamiento, esto hace que la fibra de tolueno tenga mayor contacto entre los nanotubos, lo cual contribuye que este material una mejor conductividad y mayor resistencia mecánica que el que fue sintetizado con butanol.

Por otra parte, al comparar el análisis **TEM** de ambas muestras (figura 81 para el butanol y 85 para el tolueno) se puede apreciar que ambos materiales poseen paredes delgadas pero sin llegar a ser nanotubos monopared (**SWCNT**), lo cual se confirma con mayor detalle debido al análisis con espectroscopía Raman, como se explicará posteriormente. También los diámetros de los nanotubos son muy distintos, como resultado aquellos que se sintetizan con butanol poseen un diámetro de 20 nm y para los que se sintetizaron con tolueno es de 6.5nm. Una razón para esto puede ser la diferencia en la temperatura de síntesis (1250°C para butanol y 1300°C para tolueno) ya que la mezcla de ferroceno/tiofeno produce nanopartículas de distinto diámetro en función de la temperatura del entorno en el que se descomponen estos precursores. También las proporciones entre ferroceno/ tiofeno son diferentes para cada precursor (0.8%:0.8% para butanol y 1.2%:2.1% para tolueno) y esto afecta porque a mayor cantidad de tiofeno disminuye el diámetro de las nanopartículas. En el sistema del tolueno es posible que comience a experimentar cambios en el punto de fusión y presión de vapor por efecto del diámetro de la nanopartícula, debido a que el sulfuro de hierro en estés tiene un punto de fusión macroscópico de 1194°C y cualquier diámetro por debajo del promedio (6.5nm aproximadamente) podría presentar evaporación, sin embargo se desconoce el efecto del carbono en este sistema y por tanto la evaporación solo se expresa como una posibilidad.

Al analizar la espectroscopía Raman (figura 82 para butanol y figura 86 para tolueno) se puede observar que en el intervalo de Raman Shift que se halla entre 300cm^{-1} y 1000cm^{-1} no hay presencia de la señal que corresponde al módulo de respiración radial (**RBM**), lo cual indica que ninguna de las 2 muestras contiene nanotubos monopared (**SWCNT**). Por otra parte, la muestra de butanol tiene una banda D (1350cm^{-1}) mucho más pronunciada que la de tolueno, El cociente D/G en la muestra de butanol es de 0.63 y para tolueno es de 0.26. Esto indica que este tiene mayor contenido de vacancias, heteroátomos y carbono amorfo, sin embargo, esta información por sí sola no permite la contribución de cada una, por lo que la información provista por el análisis **TGA** ayudará a evaluar mejor estas contribuciones, como se muestra a continuación.

El análisis **TGA** muestra por medio de la derivada de la función (gráfica amarilla de la figura 83) que la temperatura de descomposición de la muestra elaborada con tolueno (figura 87) es de 657°C, mientras que para el butanol es de 554°C (figura 83). Esto indica que la cantidad de vacancias y defectos estructurales de esta última es mayor, lo cuál quiere decir que la calidad estructural de los nanotubos elaborados con tolueno es mejor que aquellos elaborados con butanol.

Una posible razón para que los nanotubos sintetizados con tolueno tengan menos defectos es que los anillos aromáticos se integran directamente en la red cristalina, haciendo que esta tenga menos vacancias, lo cual se ilustra en la sección de descomposición de hidrocarburos, particularmente en la formación de polifenilos. Por otra parte se puede observar que el pico de la derivada también es mucho más ancho en la muestra de butanol, es decir, que la distribución normal es más grande, lo que implica una mayor cantidad de especies (nanotubos de distintos diámetros). Debido a que lo que se busca de manera ideal es que una muestra contenga nanotubos de un mismo diámetro para que sus propiedades sean lo más uniformes posibles entonces la muestra elaborada con tolueno también demuestra tener mayor calidad en este sentido. Para evaluar las impurezas se puede observar que la muestra de tolueno pierde 11% de masa antes de llegar a la descomposición de los nanotubos, mientras que la muestra de butanol pierde 12.4%, esta diferencia no es significativa y es un indicador de la cantidad de impurezas en la muestra como carbono amorfo, heteroátomos y grupos funcionales. Es posible que el tolueno presente menos descomposición en carbono amorfo debido a que su anillo aromático lo vuelve más estable que el butanol, esto se expresa en la sección de descomposición de hidrocarburos, por lo tanto esta es una explicación para esta diferencia en este tipo de impurezas. Para este caso ambas muestras se comportan de forma muy similar. Finalmente, la cantidad de masa residual en las muestras se debe al hierro de las nanopartículas que formaron los nanotubos, en la muestra de butanol es de 9.4% y para la de tolueno es de 7.4%, esta puede parecer una diferencia pequeña, sin embargo, es importante señalar que este es el catalizador y una diferencia del 23% (9.4 es 23% mayor que 7.4) es significativa. Esto indica que el tolueno es un reactivo que requiere menor cantidad de catalizador para producir un nanotubo.

Por otra parte el análisis de conductividad muestra que la conductividad de la muestra de tolueno es casi un orden de magnitud mayor que la muestra hecha con butanol, mostrando $(2.0 \pm 0.4) \times 10^5$ S/m y $(2.68 \pm 0.24) \times 10^4$ S/m respectivamente. Esto muestra que la calidad de las propiedades de la muestra fabricada con tolueno es mucho mejor que la que fue fabricada con butanol.

La principal causa a la que se puede atribuir a la diferencia de morfología y empaquetamiento de los nanotubos, es decir, que la muestra de tolueno tiene mucho mayor empaquetamiento y ordenamiento que la muestra hecha con butanol. Esto se puede apreciar al comparar las muestras de **TEM**. También hay una diferencia de calidad estructural entre ambos nanotubos, la cuál se demostró por medio de los análisis **TGA** y muestra que una mayor temperatura de descomposición implica una menor cantidad de defectos, sin embargo, una menor cantidad de defectos en los nanotubos sintetizados con tolueno también contribuye a que estos tengan mayor conductividad que aquellos que fueron fabricados con butanol.

5.5 Análisis sobre el dieléctrico

El análisis de espectroscopía de impedancias refleja principalmente la variación de las propiedades dieléctricas en función de la concentración de óxido de grafeno. Como muestran las figuras 84 (permitividad real) y 86 (permitividad imaginaria), hay una tendencia creciente en la permitividad a medida que aumenta la concentración, lo que concuerda con lo que señala el marco teórico, que mayor concentración de **nanofiller** produce una mayor cantidad de pequeños capacitores, por tanto mayor capacitancia.

Por otra parte, los valores de permitividad real de la figura 89 (medición a 50Hz) son casi el triple que los valores a 100Hz que se muestran en la figura 88 y esto muestra que la permitividad decrece rápidamente, cosa que también ocurre al comparar los valores de permitividad imaginaria a 50Hz de la figura 90 con los valores a 100Hz en la figura 91. Esta disminución drástica en la permitividad es característica de la polarización Maxwell Wagner Sillars y se debe a que la separación entre nanoflakes es de escala micro o nano y una perturbación en el campo eléctrico hace que estas se recombinen fácilmente y disminuya la capacitancia. Debido a este cambio de permitividad es que las figuras 88 y 90 no se graficaron de 50Hz a 10^4 Hz directamente, era imposible visualizar las tendencias de los sistemas. Sin embargo, al graficar los valores a 50Hz por separado se muestra que la permitividad real e imaginaria aumenta con la concentración (figuras 89 y 91), pero también es posible apreciar los picos que aparecen a 2000Hz en las gráficas 88 y 90. Estos picos en la permitividad real e imaginaria muestran que existe un segundo mecanismo de polarización, también en la gráfica de desfaseamiento (figura 92). Adicionalmente, se debe señalar que estos picos solamente se presentan en las muestras de mayor concentración, 0.6, 0.8 y 1%, lo que indica que este mecanismo posiblemente tiene relación con la concentración de óxido de grafeno.

Para hallar una explicación que relacione un mecanismo de polarización con la concentración de óxido de grafeno se exploran 2 posibilidades, las polarizaciones α y β . La polarización se debe descartar debido a que esta ocurre a una frecuencia en el orden de los GHz, por lo tanto, si este mecanismo ocurre a una frecuencia mucho más baja (2000 Hz) entonces significa que la masa que se desplaza este mecanismo debe ser varios órdenes de magnitud mayor que los grupos funcionales del polímero o del óxido de grafeno. Por este motivo es más probable este mecanismo de polarización α , el cuál se asocia a la polarización de las cadenas un polímero, sin embargo, la resina utilizada en este trabajo también contiene nanoflakes de óxido de grafeno y estos, al igual que las cadenas de un polímero se pueden definir como una agrupación de cientos, miles o millones de átomos, los cuales también podrían polarizarse de forma similar. Esto implica que si la cadena de un polímero se puede polarizar entonces un nanoflake también, entonces decir que se están polarizando los nanoflakes de óxido de grafeno en vez de las cadenas poliméricas de la resina permitiría explicar porque este mecanismo solo aparece en las muestras que contienen más **GO**.

Finalmente, es posible mostrar que este tipo de dieléctricos tiene una variación de capacitancia con el voltaje de bias aplicado, además de presentar una forma parabólica con punto mínimo ubicado en 0.4V, como se ilustra en la figura 93.

La variación de la capacitancia con el voltaje de bias indica que la capacitancia tiene relación con el bandgap del óxido de grafeno (al menos es lo único en este sistema que podría producir esta variación) y es por esto que se sugiere que hay una relación con la capacitancia cuántica. Sin embargo, la gráfica en vez de tener forma de “V” tuvo una forma parabólica y esto posiblemente significa que existe capacitancia cuántica pero con una desviación de la idealidad. Una posible razón para esto es que la teoría predice lo que debe observarse en la gráfica al medir un capacitor (solo uno), pero en la polarización de Maxwell Wagner Sillars se tiene una red de capacitores que tienen distinto tamaño (debido a que los nanoflakes no son monodispersos y no tienen mismo **bandgap**), además están conectados de forma aleatoria. Lo anterior puede causar que estos pequeños capacitores no se carguen y descarguen de manera simultánea, por lo tanto una red de capacitores puede presentar una gráfica muy diferente a la gráfica que se espera de un solo capacitor que tiene capacitancia cuántica.

5.6 Análisis sobre el capacitor estructural

En este análisis primero se valorará la compatibilidad de los materiales, esto significa que electrodos de nanotubos de carbono fueron compatibles con la mezcla entre resina epóxica/óxido de grafeno. Como se puede apreciar en la figura 79, la superficie del capacitor luce uniforme y esto indica que el mojado de la resina sobre los electrodos es bueno, por lo tanto es posible formar un material **material compuesto**. Por otra parte, se debe mencionar que en esta imagen se aprecian imperfecciones en la superficie pero estas se deben al desmoldante que se usó durante su fabricación.

Espectroscopía de impedancias del capacitor estructural.

Las pruebas de espectroscopía de impedancias (figura95) mostraron que tiene una capacitancia de 10nF a una frecuencia de 50 Hz, debido a que su peso es de 0.5g su capacitancia específica es de 20nF/g. A diferencia de los capacitores con electrodo de cobre este capacitor no presenta el pico a 2000Hz, en vez de eso el diagrama de bode presenta un pico en 650 Hz y debido a que en este sistema lo único que cambió fue la adición de nanotubos al sistema, por esto es posible que el mecanismo que más contribuye en el capacitor estructural sea la polarización de los electrodos de nanotubos de carbono y debido a que el pico a 2000 Hz no aparece entonces es posible que esta contribución sea despreciable en comparación con el mecanismo hallado a 650Hz.

El diagrama de Nyquist muestra una línea recta sin sección semicircular, la cuál parece ser una línea doble y tiene una pendiente de 44°, lo cuál indica una polarización tipo Warburg. que es común en muchos sistemas, pero en este caso también apunta a la polarización farádica, como lo es la polarización de Maxwell Wagner Sillars, pero para confirmar la existencia de la misma se requiere información de la permitividad en función de la frecuencia, cosa que ya se analizó previamente. Por otro lado, la doble línea puede deberse a que la polarización Maxwell Wagner Sillars tiene muchos capacitores que probablemente no se cargan ni descargan al mismo tiempo, como ya se mencionó anteriormente y posiblemente esto haga que aparezcan mediciones que se desvían de una línea de tendencia.

Pruebas mecánicas del capacitor estructural

Las pruebas mecánicas (figura 98) mostraron que el material tiene una tensión máxima promedio de 6 MPa a una elongación de 2.5 % y un módulo de Young de 2.1 MPa, sin embargo, la falta de uniformidad en la superficie de las muestras no permite que este valor sea 100% confiable y debe considerarse una medición cuantitativa. Por otra parte, da un panorama de que orden de magnitud es la resistencia de este material. Otra posible causa para obtener una resistencia mecánica por debajo del orden de magnitud esperado es que el proceso de curado tuvo algunas fluctuaciones de temperatura causadas por el controlador de temperatura del horno, las cuales en ocasiones eran hasta de 30°C para cada etapa de curado y esto afecta la resina ya que sus propiedades mecánicas son muy sensibles al proceso de curado, como se explica en la sección que habla sobre este proceso.

En resumen, fue posible demostrar que el **material compuesto** tiene la propiedad de almacenar energía, mostrando que el capacitor no presenta corto circuitos y que tiene una capacitancia de 10nF. En resumen, se demostró que la fabricación de un **material compuesto** que almacena energía fue exitosa.

Conclusiones

*Se agregaron propiedades mecánicas a un dispositivo de almacenamiento de energía, porque este capacitor se fabricó como un **material compuesto** a partir de materiales multifuncionales, que son la fibra de nanotubos de carbono separada por fibra de vidrio y utilizar una resina epóxica modificada con un **nanofiller** para unir las fibras. Esto se debe a que los electrodos de nanotubos poseen las propiedades de alta superficie específica (aproximadamente 300m²/g, según la bibliografía, sin embargo, en este caso no se pudo medir), alta resistencia mecánica y buena conductividad (6x10⁵ S/m), es decir que sirve como material de refuerzo en un **material compuesto**. En el caso de la resina se encontró que esta puede aumentar su permitividad y resistencia mecánica de manera simultánea si se agrega un **nanofiller**, además de servir como matriz para las fibras.

*Se definió que la forma más efectiva de fabricar un electrodo de alto desempeño es utilizar nanotubos de carbono sintetizados a partir de la técnica de hilado directo, esto se debe a que esta técnica produce una fibra macroscópica en un solo paso, en contraste, las otras técnicas producen los nanotubos y después producen una fibra macroscópica, por lo que este paso adicional dificulta el proceso.

*Se encontró que los precursores adecuados para la resina epóxica son bisfenol A diglicidil éter (**DGEBA**) y 4,4' diaminodimetilsulfona (**DDS**) debido a que es un sistema cuya cinética y condiciones de curado está muy bien estudiadas y eso permite evaluar la influencia del **nanofiller** en la resina sin interferencia de otros factores. También se seleccionaron estos precursores debido a que un sistema binarios tiene menos reacciones secundarias por definir que un sistema ternario, además, estas 2 sustancias tienen reacciones químicas compatibles con los grupos funcionales del óxido de grafeno.

*Se encontró que el **nanofiller** adecuado para la resina epóxica es el óxido de grafeno, debido a que este aumenta la resistencia mecánica de la resina y produce una alta permitividad al combinarse con la misma, por lo que cumple con el criterio de material multifuncional por ambas partes. Además, este **nanofiller** es perfectamente compatible con la resina epóxica ya que después de dispersarse este no se sedimenta.

*Se demostró que los nanotubos sintetizados con tolueno tienen una morfología más ordenada que aquellos que fueron sintetizados con butanol, de acuerdo con las pruebas **TEM** y **SEM**. Esto se aprecia principalmente por el mejor alineamiento y empaquetamiento observados.

*Se comprobó que los nanotubos fabricados con tolueno tienen una conductividad superior a los que se han fabricado con butanol, casi por un orden de magnitud. Con valores de $(2.0\pm 0.4)\times 10^5$ S/m para tolueno y $(2.68\pm 0.24)\times 10^4$ S/m para butanol. Esto se debe al mayor ordenamiento y menor cantidad de defectos en los nanotubos fabricados con tolueno.

*El análisis de espectroscopía Raman mostró que ambas muestras están formadas por nanotubos multipared (**MWCNT**) debido a la ausencia de picos en la banda RBM (entre 300 cm^{-1} y 1000 cm^{-1}) y que los nanotubos sintetizados con tolueno tienen menor cantidad de defectos, esto debido a la menor proporción D/G, siendo 0.26 para este material y 0.63 para la muestra elaborada con butanol.

*Los análisis TGA hallaron que los nanotubos sintetizados con tolueno tienen mejor calidad estructural, debido a que su temperatura de descomposición es 103°C mayor que aquellos fabricados con butanol y esto indicó menor cantidad de vacancias y heteroátomos principalmente.

*Los análisis TGA comprobaron que el porcentaje másico de impurezas es de 12.4% para butanol y 11% para tolueno, mostrando que en este sentido ambos materiales tienen una pureza similar. Esto se atribuye a que el tolueno contiene un anillo aromático y este es mucho más estable que un hidrocarburo lineal, como es el butanol y por lo tanto es más difícil descomponerlo en carbono.

*Los análisis **TGA** mostraron que los nanotubos sintetizados con tolueno contienen una menor proporción de catalizador que aquellos sintetizados con butanol, teniendo 7.4% y 9.4% respectivamente, es decir que el butanol necesita 23% de catalizador adicional comparado con el tolueno.

*Se demostró que los electrodos fabricados con fibra de nanotubos de carbono es compatible con la resina epóxica mejorada con óxido de grafeno, lo cual se pudo observar debido a la uniformidad del **material compuesto** terminado, es decir que el mojado de la resina en el electrodo fue total.

*La espectroscopía de impedancias reveló que la permitividad de los dieléctricos una tendencia creciente al aumentar la concentración de óxido de grafeno.

*Se encontró que el mecanismo predominante en los dieléctricos es la polarización Maxwell Wagner Sillars debido a la disminución de la permitividad desde bajas frecuencias en las gráficas de permitividad real e imaginaria (decrece rápidamente desde 50 o 100 Hz).

*Se identificó un mecanismo de polarización a 2000 Hz y que una posible explicación sea polarización α en los **nanoflakes** de óxido de grafeno y que este mecanismo solo tiene una contribución importante en muestras concentradas (0.8% y 1%).

*Se encontró que los dieléctricos posiblemente presentan capacitancia cuántica pero con pequeñas desviaciones de la idealidad y se encontró que la capacitancia mínima se encuentra con un voltaje de Bias de 0.4V.

*Se observó que el capacitor estructural muestra contribuciones distintas al capacitor elaborado con electrodos de cobre, esto debido a que muestra un mecanismo a 650Hz en vez del mecanismo de polarización a 2000 Hz y que esto se debe a la contribución de los electrodos de nanotubos de carbono.

*Se midió la resistencia mecánica del capacitor estructural y se encontró un esfuerzo máximo de 6 MPa, con un módulo de Young de 2.1 MPa y con una deformación de 2.5%

*El diagrama de Nyquist presentó una pérdida dieléctrica de 44° , eso se debe a una polarización de Warburg, posiblemente este se debe a la polarización interfacial de tipo Maxwell Wagner Sillars.

*Se demostró que el material **material compuesto** funciona como capacitor (debido a esto se comprueba que este almacena energía), que los electrodos de **CNT** son compatibles con la mezcla de resina/**GO** y sin hacer corto circuito, con una capacitancia específica de 20 nF/g. Es decir, se consiguió fabricar un capacitor utilizando materiales multifuncionales.

Bibliografía

- A Javaid, K. H. (2014). Multifunctional Structural Supercapacitors For Electrical Energy Storage Applications. *Journal of Composite Materials*, 48, 1409-1416.
- A Jorio, M. A. (2003). Characterizing Carbon Nanotube Samples With Resonance Raman Scattering. *New Journal of Physics*, 5, 1-139.
- A. Jorio, R. S. (2001). Structural (n,m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering. *Physical Review Letters*, 86, 1118.
- Agboola, A. E. (2005). *Development and Model Formulation of Scalable Carbon Nanotube Processes: HiPCO and CoMoCAT Process Models*. Louisiana: Louisiana State University.
- Ahmed M. El-Khatib, M. S. (2018). Synthesize of Silver Nanoparticles by Arc Discharge Method Using Two Different Rotational Electrode Shapes. *Journal of Cluster Science*, 29, 1169-1175.
- Albert G. Nasibulin, A. M. (2006). Carbon Nanotube Synthesis from Alcohols by a Novel Aerosol Method. *Journal of Nanoparticle Research*, 8, 465–475.
- Alexander Kossiakoff, F. O. (1943). Thermal Decomposition of Hydrocarbons, Resonance Stabilization and Isomerization of Free Radicals. *Journal Of The American Chemical Society*, 65, 590-595.
- Amin TermehYousefi, N. A. (2016). Morphology Optimization of Highly Oriented Carbon Nanotubes for Bioengineering Applications. *Materials Research Innovations*, 20, 268-271.
- Andreas Landlein, R. S. (2018). Multifunctional Materials: Concepts, Function-Structure Relationships, Knowledge-Based Design, Translational Materials Research. *Multifunctional Materials*, 1, 010201.
- Andrej Mianowski, Z. R. (2012). The Boudard-Bell Reaction Analysis Under High Pressure Conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110, 93-102.
- Anis Allagui, T. j. (2016). Reevaluation of Performance of Electric Double Layer Capacitors from Constant-Current Charge/Discharge and Cyclic Voltammetry. *Scientific Reports*, 6, 1-8.
- Anna Moisala, A. G. (2003). The Role of Metal Nanoparticles in the Catalytic Production of Single-Walled Carbon Nanotubes—a Review. *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*, 15, S3011–S3035.
- Anto Godwin. M, A. B. (2018). An Efficient Method to Completely Remove Catalyst Particles from Hipco Single Walled Carbon Nanotubes. *Nano Research*, 53, 64-75.

- Atif Javaid, M. I. (2018). Multifunctional Structural Supercapacitors Based on Graphene Nanopalets/Carbon Aerogel Composite Coated Carbon Fiber Electrodes. *Materials Research Express*, 6, 016310.
- Avetik R. Harutyunyan, G. C. (2009). Preferential Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes With Metallic Conductivity. *SCIENCE*, 326, 116-120.
- B. 4 . MIN, J. H. (1993). The Dependence of Fracture Properties on Cure Temperature in a DGEBA/DDS Epoxy System. *Journal of Applied Polymer Science*, 48, 1303-1312.
- Baoushuai Han, E. G. (2018). Enhancement of the twisted carbon nanotube fibers properties by drawing processing and acid treatment. *Materials and Design*, 143, 238-247.
- Barbero, E. J. (1998). *Introduction to Composite Materials Design* (Segunda ed.). Taylor & Francis Group.
- Bernhart, W. (2014). The Lithium Battery Value Chain-Status, Trends and Implications. En W. Bernhart, *The Lithium Battery Value Chain-Status, Trends and Implications* (págs. 553-565). Alemania: Roland Berger Strategy Consultants GMBH.
- Bing Yu, C. L. (2011). Bulk Synthesis of Large Diameter Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by Oxygen-Assisted Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 137, 5232–5235.
- Bo Wang, C. H. (2007). (n,m) Selectivity of Single-Walled Carbon Nanotubes by Different Carbon Precursors on Co-Mo Catalysts. *Journal of American Chemical Society*, 129, 9014-9019.
- Bonanos, N. S. (2018). Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. En J. M. Evgenij Barsoukov, *Applications of Impedance Spectroscopy* (third ed., págs. 175-478). John Wiley & Sons.
- Boya Zhang, W. G. (2018). Trap Modulated Carrier Transport Tailors the Dielectric Properties of Alumina/ Epoxy Nanocomposites. *J Matter Sci: Matter Electron*, 1964-1974.
- C. Branca, F. F. (2004). Characterization of Carbon Nanotubes by TEM and Infrared Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 3469-3473.
- C. Terrence Brooks, S. J. (1979). Pyrolysis of Benzene. *Journal of the Chemical Society*, 75, 652-662.
- Calingaert, G. (1923). The Mechanism of Thermal Decomposition of the Pentanes. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 45, 130-135.
- Carlos González, H. B. (1989). An Improved Algorithm for Reaction Path Following. *The Journal of Chemical Physics*, 90, 2154-2161.
- Catharina Paukner, K. K. (2014). Ultra-pure Single Wall Carbon Nanotube Fibres Continuously Spun Without Promoter. *Scientific Reports*, 1-7.

- Charles K. Alexander, M. N. (2013). *Fundamentos de Circuitos Ectrónicos* (5ta ed.). México: Mc Graw Hill Education.
- Chen, G. Z. (2013). Understanding Supercapacitors Based on Nano-Hybrid Materials With Interfacial Conjugation. *Chinese Materials Research Society*, 23, 245-255.
- Cristina Alvarez, V. L. (2005). Relaxation Response of Polymers Containing Highly Flexible Side Groups Monitored by Broadband Dielectric Spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 122, 194905-1, 194905-9.
- D Sitko, W. B. (2013). Dielectric Properties of BaTiO₃ Based Materials With Addition of Transition Metal Ions With Variable Valence. *Materials Science and Engineering*, 49, 012050.
- D. Selbmann, B. B. (2008). A Parametric Study of The Synthesis and Purification of Single Walled Carbon Nanotubes Using the High Pressure Carbon Monoxide Process. *Materials Science & Procesing*, 90, 637-643.
- Daniel Hedman, J. A. (2017). Lenght Dependent Stability of Single-Walled Carbon Nanotubes and How it Affects their Growth. *Carbon*, 116, 443-447.
- Daniel R. Dreyer, A. D. (2014). Harnessing the Chemistry of Graphene Oxide. *Royal Society of Chemistry*(43), 5288.
- Daniel T. Robb, V. P. (2008). Model of Nanocrystal Formation in Solution by Burst Nucleation and Diffusional Growth. *Langmuir*, 24, 26-35.
- Danielle Beatty, X. F. (2019). Cobalt Criticality and Availability in theWake of Increased Electric Vehicle Demand: A Short-Term Scenario Analysis. En X. F. Danielle Beatty, *Computer-Based Analysis of the Stochastic Stability of Mechanical Structures Driven by White and Colored Noise* (págs. 355-357). Springer.
- David Bom, R. A. (2002). Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry. *Nano Letters*, 6(2), 615-619.
- Dawid Janasa, K. K. (2016). Carbon Nanotube Fibers and Films: Synthesis, Applications and Perspectives of the Direct-Spinning Method. *Nanoscale*, 8, 19475-19490.
- Deepak S. Patil, M. K. (2019). Percolation Behavior of Ag in Ge₁₆Sb₁₂Se₇₂ Glassy Matrix and its Impact on Corresponding Ionic Conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*, 375-383.
- Dong Seok Shin, H. G. (2017). Harnessing the Chemistry of Graphene Oxide. *Royal Society of Chemistry*, 7, 13979.
- Dongju Fu, Q. M. (2013). Synthesis and Magnetic Properties of Aligned Carbon Nanotubes by Microwave-Assisted Pyrolysis of Acetylene. *Physica E*, 54, 185-190.

- Elsa G. Ordoñez, H. A. (2019). Microscopy and Spectroscopy Characterization of Carbon Nanotubes Growth at Different Temperatures Using Cyclohexanol as Carbon Source. *Journal of Spectroscopy*, 1-6.
- Evaluating the characteristics of multiwall carbon. (s.f.).
- Evgeny Senokos, Y. O. (2018). Energy Storage in Structural Composites by Introducing CNT Fiber/Polymer Electrolyte Interleaves. *Scientific Reports*, 8, 3407.
- Ezekiel Dixon Dikio, N. D. (2013). Raman and TGA Study of Carbon Nanotubes Synthesized Over Mo/Fe Catalyst on Aluminium Oxide, Calcium Carbonate and Magnesium Support. *Chemical Science Transitions*, 2, 1160-1173.
- F.O. Rice, K. H. (1934). The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals. VI. The Mechanism of Some Chain Reactions. *Journal Of The American Chemical Society*, 56, 284-289.
- Feng Dinga, A. R. (2009). Dislocation Theory of Chirality-Controlled. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106, 2506-2509.
- Feng Yang, X. W. (2014). Chirality-Specific Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Solid Alloy Catalysts. *Nature*, 510, 522-524.
- Feng Yang, X. W. (2015). Growing Zigzag (16,0) Carbon Nanotubes With Structure-Defined Catalysts. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 137, 8688-8691.
- Feng Yang, X. W. (2016). Templated Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes with Specific Structure. *Accounts of Chemical Research*, 49, 606–615.
- Fritz Ullmann, W. G. (1985). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. En W. G. Fritz Ullmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (págs. 97-145). Alemania: Weinheim.
- Gang Ning, B. N. (2004). Cycle life Modeling of Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 151, 1584-1591.
- Gerald Franky Malgas, C. J. (2008). Effect of Mixture Ratios and Nitrogen Carrier Gas Flow Rates on the Morphology of Carbon Nanotube Structures Grown by CVD. *Journal of Materials Science*, 43, 1020-1025.
- Goodhew, P. (2011). *Aberration-Corrected Analytical Transmission Electron Microscopy* (Primera ed.). London, UK: John Wiley & Sons.
- Graciela Goizueta, T. C. (1993). Phase Morphology of Polymer Blends: 2. SEM Observation by Secondary and Backscattered Electrons from Microtomed and Stained Surface. *Polymer*, 34(2), 253-256.

- H. Jantoljak, J.-P. S. (1998). Low-Energy Raman-Active Phonons of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Applied Physics*, 67, 113-116.
- Haipeng Li, N. Z. (2008). Thermogravimetric Analysis and TEM Characterization of the Oxidation and Defect Sites of Carbon Nanotubes Synthesized by CVD of Methane. *Materials Science and Engineering*, 473, 355-359.
- Hamzeh Kashani, Y. I. (2019). Extraordinary Tensile Strength and Ductility of Scalable Nanoporous Graphene. *Science Advances*, 5, eaat6951.
- Hans C. Ohanian, J. T. (2007). *Physics for Engineers and Scientists* (3 ed., Vol. 2). W.W. Norton & Company.
- Hongfeng Tang, G.-X. C. (2016). Epoxy-Based High-k Composites with low Dielectric Loss Caused by Reactive Core-Shell Structured Carbon Nanotube Hybrids. *Materials Letters*, 143-147.
- Hongwei Zhu, K. S. (2008). A Strategy to Control the Chirality of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Crystal Growth*, 310, 5473–5476.
- Hubert Valencia, A. G. (2010). Trends in the Adsorption of 3d Transition Metal Atoms onto Graphene and Nanotube Surfaces: A DFT Study and Molecular Orbital Analysis. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 14141–14153 .
- Hun Park, R. B. (2019). Porous Graphene-Carbon Nanotube Scaffolds for Fiber Supercapacitors. *Applied Materials & Interfaces*.
- Imre Safarik, O. P. (1996). THE THERMAL DECOMPOSITION OF HYDROCARBONS. PART 1. n-ALKANES (C_n ≥ 5). *Research in Chemical Intermediates*, 22, 275-314.
- International, A. (2002). *Atlas of Stress-Strain Curves* (segunda ed.). Unites States of America: ASTM International.
- J. Poirier, N. B. (2016). Some Good News: Inhibition of the Boudard Reaction in Refractory Materials Subjected TO CO and H₂ Reducing Atmosphere. *International Colloquium on Refractories*, (págs. 187-190). Aachen, Allemagne.
- J. Wang, Y. (2018). Electrical Conductivity, Dielectric Permittivity and Dynamic Mechanical Properties of Graphene/Epoxy Nanocomposites. *Digest Journal of Nanomaterials*, 13, 959-967.
- J.M. Aguilar Hugalde, Y. M. (2017). Probing the Role of Carbon Solubility in Transition Metal Catalyzing Single-Walled Carbon Nanotubes Growth. *Carbon*, 120, 226-232.
- Jan-Eric Ehlers, N. G. (2007). Theoretical Study on Mechanisms of the Epoxy-Amine Curing Reaction. *Macromolecules*, 40, 4370-4377.

- Javad Foroughi, G. M. (2016). Electrothermally Driven Carbon-Based Materials as EAPs: Fundamentals and Device Configurations.
- Jean-Philippe Tessonier, D. S. (2011). Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review. *ChemSusChem*, 4, 824 – 847.
- Jilin Xia, F. C. (2009). Measurement of the Quantum Capacitance of Graphene. *Nature Nanotechnology*, 4, 505-509.
- Jing Li, X. H. (2016). Preparation and Supercapacitor Performance of Assembled Graphene Fiber and Foam. *Progress in Natural Science: Materials International*, 26, 1-8.
- John D. McCoy, W. B. (2016). Cure Mechanisms of Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) Epoxy with Siethanolamine. *Polymer*, 105, 243-254.
- John H. Lehman, M. T. (2011). Evaluating the Characteristics of Multiwall Carbon Nanotubes. *C A R B ON*, 49, 2581-2602.
- John Keyte, K. P. (2019). Recent Developments in Graphene Oxide/Epoxy Carbon Fiber-Reinforced Composites. *Frontiers in Materials*, 6, artículo 224.
- Jose Garcia Torres, A. J. (2019). One-Step Wet-Spinning Process of CB/CNT/MnO₂ Nanotubes Hybrid Flexible Fibres as Electrodes for Wearable Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 296, 481-490.
- Jose Garcia Torres, C. C. (2018). Ternary Composite Solid-State Flexible Supercapacitor Based on Nanocarbons/Manganese Dioxide/PEDOT:PSS Fibres. *Materials And Design*, 155, 194-202.
- Josua P. Pender, G. J. (2020). Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries. *ACS NANO*, 14, 1243-1295.
- Justyna Chrzanowska, J. H. (2015). Synthesis of Carbon Nanotubes by the Laser Ablation Method.: *PSS-B*, 1860-1867.
- Kazi Haniun Maria, T. M. (2015). Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Low-Frequency Bipolar Pulsed Arc Discharge Method. *Vacuum*, 11-18.
- Kharlamova, M. V. (2017). Investigation of Growth Dynamics of Carbon Nanotubes. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8, 826-856.
- Konstantinos Salonitis, J. P. (2010). Multifunctional Materials: Engineering Applications and Processing Challenges. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 49, 803-826.
- Kustov, E. F. (2016). Energies of π^* - and π -States of the Conduction Band and Valence Band of Chiral Carbon Nanotubes. *Physical Chemistry*, 469, 441–446.

- LEON SHECHTER, J. W. (1956). Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 87-93.
- Liu, J. (2015). (Tesis Doctoral) Charge and Discharge Characterization of Lithium-ion Electrode Materials Through Coin Cell Testing. The Ohio State University.
- Louis S. K. Pang, J. D. (1993). Thermogravimetric Analysis of Carbon Nanotubes and Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(27), 6942.
- IT.Arai. (2015). *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing.
- M G Donato¹, G. M. (2017). Aid of Raman Spectroscopy in Diagnostics of MWCNT Synthesised by Fe-catalysed CVD. *Journal of Physics*, 61, 185.
- M I Shahzad, M. G. (2013). Growth of Vertically Aligned Multiwall Carbon Nanotubes Columns. *Journal of Physics*, 439, 012008.
- M. Eileen Birch, T. A.-E. (2013). Properties that Influence the specific Surface Areas of Carbon Nanotubes and Nanofibers. *The Annals of Occupational Hygiene*, 57, 1148-1166.
- M. Samet, A. (2019). Polymer Bilayers with Enhanced Dielectric Permittivity and Low Dielectric Losses by Maxwell-Wagner-Sillars Interfacial Polarization: Characteristic Frequencies and Scaling Laws. *Journal of Applied Polymer Science*, 136, 47551.
- M.F. C. Fiawoo, A. B. (2012). Evidence of Correlation between Catalyst Particles and the Single-Wall Carbon Nanotube Diameter: A First Step towards Chirality Control. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 108, 195503.
- M.M. Kabir, D. E. (2017). Degradation Mechanisms in Li-Ion Batteries: a State-of-the-Art Review. *International Journal Of Energy Research*, 41, 1963-1986.
- M.S. Dresselhaus, G. D. (2005). Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. *Physics Reports*, 409, 47-99.
- Malli Mohan Ganesh Babu, J. S. (2011). Global Transcriptome Analysis of Bacillus Cereus ATCC 14579 in Response to Silver Nitrate Stress. *Journal of Nanobiotechnology*, 49(9), 1-12.
- Maoshuai He, P. V. (2016). Chiral-Selective Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Fe-Based Catalysts Using CO as Carbon Source. *Carbon*, 108, 521-528.
- Maoshuai He, T. Y. (2018). High Temperature Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Narrow Chirality Distribution by Tip-Growth Model. *Chemical Engineering Journal*, 341, 344-350.
- Marianna V. Kharlamova, C. K. (2018). Chiral Vector and Metal Catalysts-Dependent Growth Kinetics of Single Wall Carbon Nanotubes. *Carbon*, 133, 283-292.

- Martin Fouquet, B. C. (2014). Effect of Catalyst Pretreatment on Chirality-Selective Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes. *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 118, 5773-5781.
- Maxwell, J. (1892). *Electricity And Magnetism*. Londres: Oxford.
- Md. Abul Kalam, T. M. (2018). Pressure and Discharge Current Dependence of Production Rate of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Bipolar Pulsed Arc Discharge Method. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 26:7, 458-464.
- Medjo, R. E. (2013). *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes* (Primera ed.). Intech Open.
- Michael Fisher, J. A. (2019). Can Flow Batteries Scale in the Behind-the-Meter Commercial and Industrial Market? A Techno-Economic Comparison of Storage Technologies in California. *Journal of Power Sources*, 420, 1-8.
- Michael J. Bronikowski, P. A. (2001). Gas-Phase Production of Carbon Single-Walled Nanotubes from Carbon Monoxide Via the Hipco Process: A Parametric Study. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*, 19, 1800-1805.
- Mimi Zhan, G. P. (2017). Ultrafast Carbon Nanotube Growth by Microwave Irradiation. *Diamond & Related Materials*, 77, 65-71.
- Mitsuo Murata, S. S. (1974). Prediction of Initial Product Distribution FROM n-Parafin Pyrolysis at Higher Temperatures by Considering Ethyl Radical Decomposition. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 7, 389-391.
- Mochamad Asrofi, D. D. (2019). Tensile, Thermal and Moisture Absorption Properties of Polyvinyl Alcohol (PVA)/Bengkang (Pachyrhizus erosus) Sarch Blend Films. *Material Science Research India*, 16, 70-75.
- Mukul Kumar, Y. A. (2010). Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 3739-3758.
- N. Saba, M. J. (2019). *An Overview of Mechanical and Physical Testing of Composite Materials* (primera ed.). Woodhead Publishing.
- Nehika Mathur, S. D. (2019). Evaluating the Environmental Benefits of Implementing Industrial Symbiosis to Used Electric Vehicle Batteries. *26th CIRP Life Cycle Engineering (LCE) Conference* (págs. 661-666). Procedia.
- Ofelia Valdés, T. A. (2014). Determinación de las Curvas Esfuerzo-Deformación sobre Cargas Axiales de una Raíz Tropical. *Congreso Internacional en Ingeniería Eléctronica*. vol 36, págs. 82-85. Chihuahua: Researchgate.

- Peter Atkins, R. F. (2005). *Molecular Quantum Mechanics*. New York: Oxford University.
- Pham, M.-P. (2011). (Tesis PHD) Theoretical Studies of Mechanisms of Epoxy Curing Systems. The University of Utah.
- Ping Yu, B. N. (1999). Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite. *Journal of The Electrochemical Society*, 146, 8-14.
- Pravin Bari, S. K. (2017). Elaboration of Properties of Graphene Oxide Reinforced Epoxy Nanocomposites. *International Journal of Plastics Technology*, 21, 194-208.
- Qian, H. (2013). Multifunctional Structural Supercapacitor Composites Based on Carbon Aerogel Modified High Performance Carbon Fiber Fabric. *Applied Materials & Interfaces*, 3, 6113-6122.
- Qiang Li, Y. Q. (2018). Structural Supercapacitors Using a Solid Resin Electrolyte With Carbonized Electrospun Cellulose/Carbon Nanotube Electrodes. *Journal of Material Science*, 53, 14598-14607.
- Qiuchen Zhao, Z. X. (2016). Chemical vapor deposition synthesis of near zigzag single-walled carbon nanotubes with stable tube-catalyst interface. *NANOMATERIALS*, 2, e1501729-e1501729.
- Qiuchen Zhao, Z. X. (2016). Chemical Vapor Deposition Synthesis of Near-Zigzag Single-Walled Carbon Nanotubes with Stable Tube-Catalyst Interface. *Nanomaterials*, 2, e1501729.
- Quian Zhao, K. Z. (2019). Review on the Electrical Resistance/Conductivity of Carbon Fiber Reinforced Polymer. *Applied Sciences*, 9, 2390.
- R Karthik, V. T. (2017). Voltage Dependent Maxwell-Wagner Polarization in Dielectric Heterostructures. *Materials Today*, 8, 8751-8757.
- R. Hausbrand, G. C. (2015). Fundamental Degradation Mechanisms of Layered Oxide Li-Ion Battery Cathode Materials: Methodology, Insights and Novel Approches. *Materials Science and Engineering B*, 192, 3-25.
- Rahul Rao, D. L. (2012). In Situ Evidence For Chirality-Dependent Growth Rates of Individual Carbon Nanotubes. *Nature Materials*, 11, 213-216.
- Raid A. Ismail, M. I. (2018). Preparation of Multi-Walled Carbon Nanotubes/n-Si Heterojunction Photodetector by Arc Discharge Technique. *Optik*, 395-401.
- Rajyashee M. Sundaram, K. K. (2011). Continuous Direct Spinning of Fibers of Single-Walled Carbon Nanotubes with Metallic Chirality. *MaterialsViews*, 23, 5064–5068.
- rajyashree m sundaram, K. k. (2011). Continuous Direct Spinning of Fibers of Single-Walled Carbon Nanotubes with Metallic Chirality. *Advanced Materials*, 23, 5064–5068.

- Ratna, D. (2009). *Handbook of Thermoset Resins* (primera ed.). UK: Smithers Rapra.
- Renata Hack, C. H. (2018). Characterization of Graphene Nanosheets Obtained by a Modified Hummer's Method. *Rvista Materia*, 23.
- Research, G. V. (2015). *Carbon Nanotubes Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (SWCNT, MWCNT), By Application (Polymers, Energy & Electronics), And Segment Forecasts, 2015-2022*. Pune, India: Grand View Research.
- Roberta A. DiLeo, B. J. (2007). Purity Assessment of Multiwalled Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 101, 064307.
- ROMÁN, W. S. (2009). Películas Delgadas de Nitruro de Boro. *Scientia et Technica Año XV*, 43, 216-221.
- Rujian Fu, S.-Y. C. (2014). Modeling of Degradation Effects Considering Side Reactions for a Pouch Type Li-ion Polymer Battery with Carbon Anode. *Journal of Power Sources*, 261, 120-135.
- Ryo HASHIMOTO, Y. S. (2011). Estimation of Solid-liquid Interfacial Energy from Gibbs-Thomson Effect: A Molecular Dynamics Study. *ISIJ International*, 51, 1664–1667.
- S. COSTA, E. B.-P. (2008). Characterization of Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Materials Science-Poland*, 26, 433-441.
- S. R. WHITE, P. T. (2002). Characterization of the Cure-State of DGEBA-DDS Epoxy Using Ultrasonic, Dynamic Mechanical, and Thermal Probes. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, 42, 51-67.
- S. Reich, L. L. (2005). Structure and Formation Energy of Carbon Nanotube Caps. *Physical Review*, 72, 165423.
- S. Shukrullaha, M. N. (2019). Production of Bundled CNTs by Floating a Compound Catalyst in an Atmospheric Pressure Horizontal CVD Reacto. *Results in Physics*, 12, 1163-1171.
- S.T Assar, H. A. (2020). Preparation and Investigation of Epoxy/Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O₄ Nanocomposites for Electronic Packing Applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 821.
- Sabina Alessi, E. C. (2015). Study of the Curing Process of DGEBA Epoxy Resin Through Structural Investigation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216, 538–546.
- Sebastian Heeg, L. S. (2018). Carbon Nanotube Chirality Determines Propeties of Encapsulated Linear Carbon Chain. *Nano Letters*, 18, 1-22.
- Senokos, E. (2018). *(Tesis doctoral) Development of Multifunctional Flexible and Structural Supercapacitors Based on Carbon Nanotube Fibers*. Madrid: Universidad politécnica de madrid.

- Shanju Zhang, K. K. (2008). Macroscopic Fibers of Well-Aligned Carbon Nanotubes by Wet Spinning. *Nano Micro Small*, 4, 1217-1222.
- Shivian Ismael Abdullah, M. A. (2015). Mechanical Properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites. *Housing and Building National Reaserch Center Journal*, 11, 151-156.
- Shuchen Zhang, L. T. (2015). Diameter-Specific Growth of Semiconducting SWNT Arrays Using Uniform Mo₂C Solid Catalyst. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 137, 8904-8907.
- Si Wu, Y. Y. (2019). Chiral -Graphyne Nanotubes with Almost Equivalent Bandgaps. *The Journal of Chemical Physics*, 150, 054706.
- Sillars, R. (1937). *Inst. Elec. Eng.*
- Silverman, J. (1980). Energy Storage. En JSilverman, *Energy Storage: a vital element in mankind's quest for survival and progress* (págs. 8-34). Pergamon.
- Siny Paul, T. S. (2016). Effect of Filler Particle on Electric Energy Density of Epoxy- Aluminium Nanocomposites. *Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2786-2794.
- Smita Gohil, S. G. (2010). Surface Enhanced Raman Scattering from Multiwalled Carbon Nanotubes at Low Temperatures. *Applied Physics Letters*, 96, 143108.
- Stefania Sandoval, M. K. (2018). Determinación of the Lenght of Single-Walled Carbon Nanotubes by Scanning Electron Microscopy. *MethodsX*, 5, 1465-1472.
- Stig Helveg, C. L.-C. (2004). Atomic-Acale Imaging of Carbon Nanofibre Growth. *Nature*, 427, 426-429.
- Sutton, A. p. (1993). *Electronic Estructure Of Materials*. Londres: Oxford.
- T. Arunkumar, R. K. (2018). Synthesis and Characterization of Mulyiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT). *International Journal of Ambient Energy*, 41(4), 452-456.
- T. Iijima, Y. H. (2011). Electrical Property of Carbon Nanotube Fiber Spun From Vertically Aligned Carbon Nanotube Forest. *The 4th IEEE International NanoElectronics Conference*, (págs. 1-2). Tao-Yuan, Taiwan.
- Tang, M. H.-M. (2012). *Tesis Side Reactions in Lithium-Ion Batteries*. UC Berkley.
- Tapas Kuila, A. K. (2013). Recent Advances on the Efficient Reduction of Graphene Oxide and its Application as Energy Storage Electrode Materials. *Nanoscale*, 5, 52-71.
- Tatsuo Takada, Y. H. (2008). Space Charge Trapping in Electrical Potential well Caused by Permanent and Induced Dipoles For LDPE/MgO Nanocomposite. *Transactions on Dielectrics and Electrica Insulation*, 152-160.

- Tayyebbeh Soltani, B. K. (2017). A Benign Ultrasonic Route to Reduced Graphene Oxide from Pristine Graphite. *Journal of Colloid and Interphase Science*, 486, 337-343.
- Tendeloo Gustaaf Van, D. V. (2012). *Handbook of Nanoscopy* (Primera ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Thomas C. Allison, Y. J. (2011). Evaluation of Methods to Predict Reactivity of Gold Nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 12858-12864.
- Thompson, C. B. (2015). (Tesis) Analysis of the Mechanical Properties of DGEBF/4,4'-DDS Thermoset Systems as a Function of Cure Rate. The University of Southern Mississippi.
- Tim Maitland, S. S. (2006). Electron Backscatter Diffraction EBSD Technique and Materials Characterization Examples. En Z. L. Weillie Zhou, *Nanomaterials Characterization Scanning Microscopy for Nanotechnology* (Primera ed., págs. 41-75). Springer.
- Tomasz Trzepiecinski, M. G. (2018). Characterization of Mechanical Properties of Barium Titanate Ceramics with Different Grain Sizes. *Materials Science-Poland*(36), 151-156.
- Tomaz Trzepiecinski, M. G. (2018). Characterization of Mechanical Properties of Barium Titanate Ceramics with Diferent Grain Sizes. *Materials Science Poland*, 36, 151-156.
- Tony Pereira, Z. G. (2012). Energy Atorage Structural Composites: A Review. *Journal of Composite Materials*, 43, 549-560.
- Uyen Q. Ly, M.-P. P. (2017). Density Functional Theory Study of Mechanism of Epoxy-Carboxylic Acid Curing Reaction. *Journal of Computational Chemistry*, 38, 1093–1102.
- Vladár, A. E. (julio de 2015). Nist Special Publication 1200-17. *Strategies for scanning electron microscopy sample preparation and characterization of multiwall carbon nanotube polymer composites*. NIST.
- Wagner, K. (1914). *Arch Electrotech*.
- Wei Shen, F. L. (2013). Changing the Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes During Epitaxial Growth : A Density Functional Theory Study. *New Carbon Materials*, 31, 525 - 531.
- Wei Wan, J. L. (2017). Calcium Copper Titanate/Polyurethane Composite Films with High Dielectric Constant, Low Dielectric Loss and Super Flexibility. *Ceramics International*, 5086-5092.
- Wei-Hung, R. S. (2009). Linking Catalyst Composition to Chirality Distributions of As-Grown Single-Walled Carbon Nanotubes by Tuning NixFe1-x Nanoparticles. *Nature Materials*, 8, 882-886.
- Weillie Zhou, Z. L. (2006). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy. En R. P. Weillie Zhou, *Scanning Microscopy for Nanotechnology* (primera ed., págs. 1-40). Springer.

- Weiyuan Ma, D. Z. (2018). Multifunctional Structural Supercapacitor Based on Graphene and Magnesium Phosphate Cement. *Journal of Composite Materials*, 53, 1-12.
- Werner J. Blank, Z. A. (2002). Catalysis of the Epoxy-Carbonyl Reaction. *Journal of Coatings Technology*, 74, 33-41.
- Xiaoxin Lu, J. Y. (2018). Low Electrical Percolation Thresholds and Nonlinear Effects in Graphene-Reinforced Nanocomposites: A Numerical Analysis. *Journal Of Composite Materials*, 2767-2775.
- Xin Shen, H. L. (2018). Beyond Lithium Ion Batteries: Higher Energy Density Battery Systems Based on Lithium Metal Anodes. *Energy Storage Materials*, 12, 161-175.
- Xinghui Wang, C. W. (2017). Colossal Permittivity of Carbon Nanotubes Grafted Carbon Fiberreinforced Epoxy Composites. *Materials Letters*, 273–276.
- Y. Hernández, G. H. (2004). Síntesis de Nanotubos de Carbono por el Método de Arco de Descarga Eléctrica. *Revista Colombiana de Física*, 36, 296-299.
- Ya-Li Li, I. A. (2004). Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis. *Science*, 304, 276-278.
- Yasin, N. H. (2019). Growth Region Characterization of Carbon Nanotubes Synthesis in Heterogeneous Flame Environment with Image-Based Macro-Image Analysis. *Diamond & Related Materials*, 99, 107500.
- Yasuhiko Hayashi, T. I. (2015). Improved Properties of Carbon Nanotube Yarn Spun From Dense and Long Carbon Nanotube Forest. *2015 International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO)*, (págs. 5-9). Changchun, Japón.
- Yeonsu Jung, Y. S. (2018). How can We Make Carbon Nanotube Yarn Stronger? *Composites Science and Technology*, 166, 95-108.
- Young-Han Shin, S. H. (2004). Effect of Hydrogen on Carbon Diffusion on Ni (111). *Japanese Journal of Applied Physics*, 43, 773-774.
- Yuanwu Chen, J. W. (2016). Investigation on Relationship Between Breakdown Strength Enhancement of Composites and Dielectric Characteristics of Nanoparticles. *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*, 927-934.
- Yuefeng Liu, H. B. (2013). Synthesis of Porous Carbon Nanotubes Foam Composites with a High Accessible Surface Area and Tunable Porosity. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 9508-9516.

- Yuhei Miyauchi, S. C. (2004). Fluorescence Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized from Alcohol. *Chemical Physics Letters*, 287, 198-203.
- yuranaan hanlummyuang, p. s. (2014). Quantum Capacitance: A perspective from Physics to Nanoelectronics. *The minerals, Metals & Materials Society*, 68(4), 660-663.
- Z.Valdez Nava, S. G. (2009). Colossal Dielectric Permittivity of BaTiO₃-Based Nanocrystalline Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering. *Journal of Electronics*, 22, 238-244.
- Zeyu Lu, A. H. (2017). Thermal, Mechanical, and Surface Properties of Polyvinyl Alcohol (PVA) Polymer Modified Cementitious Composites for Sustainable Development. *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 46177.
- Zhen Zhu, H. J. (2011). The Use of NH₃ to Promote the Production of Large-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes with a Narrow (n,m) Distribution. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 133, 1224–1227.
- Zhuo Li, K. S. (2011). Enhancement of dielectric strength and processability of high dielectric constant Al nanocomposite by organic molecule treatment. *Proceedings- Electronic Components and Technology Conference* (págs. 2073-2078). Lake Buena Vista, FL, USA: IEEE.
- Zilong Liu, T. R.-C. (2019). Nanoscale Chemical Mapping of Oxygen Functional Groups on Graphene Oxide Using Atomic Force Microscopy-Coupled Infrared Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 556, 458–465.

Anexo

Adsorción del grafeno en metales y su influencia en la cinética y quiralidad

Como se acaba de mencionar, analizar la adsorción del grafeno tiene una gran relevancia para la cinética y la quiralidad, ya que el tiempo que tarda en el nanotubo en desprenderse de la nanopartícula para permitir que el grafeno continúe agregándose depende del metal del cual está formada la misma. La razón de esto es que la energía de adsorción depende de la configuración electrónica del metal y su capacidad para modificarla, como lo plantea (Hubert Valencia, 2010), quién analizó la adsorción de distintos metales de transición (Sc, Ti, Cr, V, Fe, Co, Ni, Cu) sobre grafeno y nanotubos de carbono de pared simple **SWCNT** y quiralidad (4,0), utilizando cálculos computacionales con **DFT**. Este autor encontró la energía de adsorción es mayor en los nanotubos en general es mayor debido a la curvatura que tienen estos, la figura 99 muestra la energía de adsorción en estos elementos.

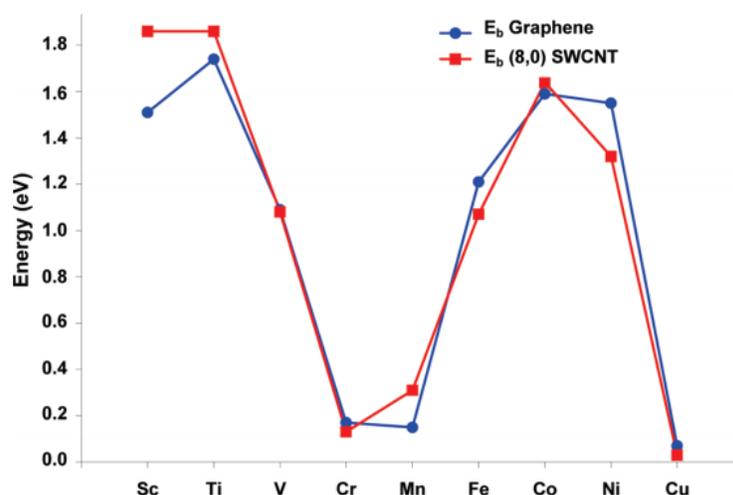
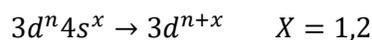


Figura 99 Energía de enlace de carbono (grafeno y SWCNT) en distintos metales, provista por (Hubert Valencia, 2010).

Esta variación se debe a 2 razones. La primera es que si las interacciones son menores a 0.17 eV se debe completamente a interacciones de tipo coulomb. En el segundo tipo de interacción los metales presentan un cambio en su configuración electrónica, para ser más precisos, se sabe que electrones 4s se desplazarán hacia el orbital 3d para permitir que los electrones de valencia del carbono ocupen el orbital 4s del metal. Este cambio se expresa de la siguiente manera:



Como se puede observar, hay distintas posibilidades para cambiar la configuración de un metal y esto influye sobre cual de los metales tiene mayor energía de adsorción, pero cabe señalar que la mayor energía de adsorción se tiene cuando se requiere más energía para promover el o los electrones del orbital 4s, esta relación se aprecia en la figura 100.

Sistema	M en grafeno	M en "M en grafeno"	Aislado
Sc	$2a_1(s)^1 1e_2(x^2-y^2,xy)^1$ [2.24]	$s^1 d^1$ [2]	$d^1 s^2$ [1]
Ti	$2a_1(z^2)^1 1e_2(x^2-y^2,xy)^2$ [3.32]	d^3 [3]	$d^2 s^2$ [2]
V	$1e_2(x^2-y^2,xy)^2 2a_1(z^2)^1 2e_1(xz,yz)^1$ [4.41]	d^4 [4]	$d^3 s^2$ [3]
Cr	$1e_2(x^2-y^2,xy)^2 2a_1(z^2)^1 2e_1(xz,yz)^2 3a_1(s)^{0.5}$ [5.55]	$d^5 s^1$ [6]	$d^5 s^1$ [6]
Mn	$1e_2(x^2-y^2,xy)^2 2a_1(z^2)^1 2e_1(xz,yz)^2 3a_1(s)^1$ [5.40]	$d^5 s^2$ [5]	$d^5 s^2$ [5]
Fe	$2a_1(z^2)^2 1e_2(x^2-y^2,xy)^4 2e_1(xz,yz)^2$ [2.00]	d^8 [2]	$d^6 s^2$ [4]
Co	$2a_1(z^2)^2 1e_2(x^2-y^2,xy)^4 2e_1(xz,yz)^3$ [1.03]	d^9 [1]	$d^7 s^2$ [3]
Ni	$1e_2(x^2-y^2,xy)^4 2a_1(z^2)^1 2e_1(xz,yz)^4$ [0.00]	d^{10} [0]	$d^8 s^2$ [2]
Cu	$1e_2(x^2-y^2,xy)^4 2a_1(z^2)^2 2e_1(xz,yz)^4 3a_1(s)^1$ [0.87]	$d^{10} s^1$ [1]	$d^{10} s^1$ [1]

El momento magnético total se reporta en los brackets cuadrados (correspondientes a 2S)

Figura 100 Cambio en la configuración electrónica de distintos elementos durante la grafitización de acuerdo con (Hubert Valencia, 2010).

La información presentada indica que Cr, Mn y Cu no presentan cambios en la configuración electrónica y es por eso que el carbono no traslada sus electrones de valencia a los orbitales de estos metales, haciendo que su energía de adsorción sean las más bajas. Por otra parte, los elementos que sí presentan cambio en la configuración electrónica mostraron una distancia de enlace cercana a la del enlace covalente, con una diferencia de solo un 10 o 20%, lo que indica que esta adsorción es bastante intensa. Lo anterior es posible extrapolarlo a los elementos de la tabla periódica que son de la misma familia, por ejemplo, es posible saber que Cr tendrá un comportamiento similar a Mo y W. Otro factor importante que analizó el autor fue la difusión de grafeno en distintos metales, encontrando que la energía de difusión es proporcional a la energía de adsorción. Lo anterior significa que si la etapa de desorción de grafeno durante el crecimiento del nanotubo es rápida entonces la difusión de carbono sobre este metal también será rápida, por el contrario, un metal con una etapa de desorción lenta también tendrá difusión lenta. Las energías de difusión se muestran en la tabla 14.

Tabla 14 Energías de enlace entre un metal y el grafeno en función de la posición

η_6 es posición Hollow, η_2 es posición Bridge y η_1 es posición top

metal	η^6	η^2	η^1	E_{diff}
Sc	1.51	1.00	1.02	0.49
Ti	1.74	1.15	1.15	0.59
V	1.09	0.87	0.81	0.22
Cr	0.17	0.18	0.17	0.01
Mn	0.15	0.12	0.13	0.02
Fe	1.21	0.58	0.59	0.62
Co	1.59	1.09	0.99	0.50
Ni	1.55	1.34	1.26	0.21
Cu	0.07	0.24	0.24	0.00

También, los cálculos teóricos muestran que cada metal podría tener preferencia por adsorberse en distintas posiciones del grafeno, las cuales son sobre el enlace c-c (bridge), directamente sobre un átomo (top) y en medio del anillo hexagonal (hollow), lo que podría ayudar a explicar porque sobre el plano de un metal es más favorable que comience la formación de un nanotubo con quiralidad en especial.

Todo lo anterior permite inferir que seleccionar un metal o una combinación de metales permitirá favorecer una quiralidad determinada. Por ejemplo, combinar Fe, Ni o Co puede producir un catalizador que disminuirá la energía de adsorción y favorecerá la formación de nanotubos **armchair** y que además, estas combinaciones de metales tienen mayor punto de fusión que Fe, Ni o Co por sí solos, favoreciendo también un mecanismo de tipo vapor-sólido-sólido (**vss**) si esto es lo que se desea. Es decir, conocer las propiedades de los metales que formarán la nanopartícula en la que crecerá un nanotubo de carbono permitirá escoger la quiralidad y mecanismo que se desea favorecer. Sin embargo, es muy importante señalar que la diferencia entre distintos metales (que estén en la misma fase) solo será apreciable en condiciones cercanas al equilibrio, como lo plantean (Marianna V. Kharlamova, 2018), quienes hallaron la influencia del metal en la tasa de cambio β del proceso **CVD** mientras estudiaban la cinética de formación. Esto implica que escoger entre Fe, Co y Ni tendrá poca importancia cuando se trate de hacer nanotubos de tipo armchair, pero tendrá mayor influencia al hacer nanotubos tipo zigzag.

Gases de arrastre y su influencia en la quiralidad

Otro factor de vital importancia es la selección del gas de arrastre, porque este puede alterar la morfología, como lo señala (Martin Fouquet, 2014), quien estudió la relación entre la quiralidad y el gas de arrastre y halló que el cobalto tiene a aumentar la proporción de nanotubos metálicos (34.5% de nanotubos con vector quiral (6,5)) si las nanopartículas de este metal se tratan con NH_3 antes de ser expuestas al hidrocarburo (C_2H_2). La razón de esta mejora es que se encontró que el NH_3 reacciona con el cobalto y reduce CoO a Co metálico por medio de CoN metaestable. Posteriormente se realizaron estudios más detallados que indicaron la relación entre el gas de arrastre y la morfología de la partícula, como es el análisis realizado por (Avetik R. Harutyunyan, 2009), el cual consistió en identificar que un catalizador de Si/SiO_2 con un precursor de CH_4 y variando los gases de arrastre. Donde se probaron 3 mezclas, que son:

Ar/ H_2O en proporción (9:1) aumenta la proporción de nanotubos tipo semiconductor.

He/ H_2O en proporción (9:1) aumenta la proporción de nanotubos de metálico.

$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (9:1) no aumentó significativamente la proporción de algún tipo de nanotubo comparado con las otras mezclas.

La explicación se halló analizando el cambio en la morfología de la partícula en presencia de estos gases a las condiciones de temperatura del proceso **CVD** ($T=500^\circ\text{C}$), sin agregar hidrocarburos u otras cosas a la mezcla. El resultado fue que la mezcla He/ H_2O hace crecer la partícula ligeramente y contiene una serie de facetas afiladas, la mezcla $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ presentó un efecto similar a la mezcla anterior pero el cambio fue menos pronunciado, pero en la mezcla de Ar/ H_2O la partícula tiende a redondear los bordes de la familia $\{111\}$ y a crecer más que con la primera mezcla. Lo anterior tiene relación con que la parte afilada de una nanopartícula es la más reactiva (insertar teorema) y muestra relación con que las energías de adsorción dependen de los índices de miller (**hkl**), de la saturación de la misma (θ), temperatura (**T**), presión parcial (**P**), constante de adsorción (**K**) y un factor de probabilidad (**S**), como se muestra a continuación.

$$\Delta E_{hkl} = \Delta E_{hkl}(P, T, K_{des}, \theta_0, S)$$

Por otra parte, la reconstitución de la superficie de la nanopartícula se atribuye a la adsorción de H₂O, la cual está influenciada por el cambio que Ar y He tienen en la energía de adsorción. Esto último tiene gran relevancia para la producción de nanotubos de carbono ya que comprueba que en los procesos de fabricación de este material no existen gases “inertes” y que cualquier gas de arrastre o reactivo que se adicione a la mezcla tendrá un efecto en los mecanismos de formación del material.

Otra influencia estudiada a detalle fue el uso de H₂ como gas de arrastre y su influencia en la difusión de precursores en la superficie de una nanopartícula, de acuerdo con la simulación de DFT y utilizando potencial ultrasuave, el autor (Young-Han Shin, 2004) afirma que la difusión superficial de carbono en una nanopartícula de Ni está influenciada por la cantidad de hidrógeno en el carbono, es decir CH_x, donde x=0,1,2,3. Lo que se encontró fue que entre más hidrógenos hay enlazados en un carbono mayor es su difusión, por tanto entre más enlazado está este elemento menor será su capacidad para enlazarse al metal. Por eso utilizar H₂ como gas de arrastre favorece la obtención del producto que está favorecido por la cinética, es decir los nanotubos de tipo metálico.

Presión de vapor en la nanopartícula

Otro efecto importante producido por la curvatura, de acuerdo con (Anna Moisala, 2003), es el cambio de la presión de vapor de la presión de vapor del metal, precursores, carbono, oxígeno o cualquier sustancia en la nanopartícula que se encuentre en la fase líquida. Este fenómeno se conoce como efecto Kelvin y se debe a que los átomos de la superficie pasan a la fase vapor con mayor facilidad debido a que están enlazados con menos vecinos que los átomos del bulto y esto se expresa con la siguiente ecuación.

$$P_{vap} = P_0 e^{\frac{2\sigma V_p}{K_B T r_p}}$$

Donde σ es la tensión superficial, K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, V_p y r_p son el volumen y el radio de la nanopartícula, respectivamente. Como indica la tendencia de la ecuación, la presión de vapor será mayor a medida que disminuya el radio, es decir, que la presión con la que el precursor se “escapará de la superficie” será mayor, por lo que saturar una nanopartícula muy pequeña con precursor necesitará mayor presión en el reactor que saturar una partícula de mayor tamaño.

Reactividad en la nanopartícula en función de su forma

Como ya se analizó, la reactividad depende del diámetro, pero un factor muy importante es la forma que adopta la nanopartícula, ya que de acuerdo con análisis realizado por (Thomas C. Allison, 2011) con funciones de Fukui y **DFT** indicó que distintas zonas de la partícula tienen distinta reactividad. Es posible clasificar los átomos superficiales en 3 tipos, estos son los que se

hallan en el plano, los que se hallan en una arista y los que se hallan en el vértice, siendo estos últimos los más reactivos, seguidos por los átomos en las aristas.

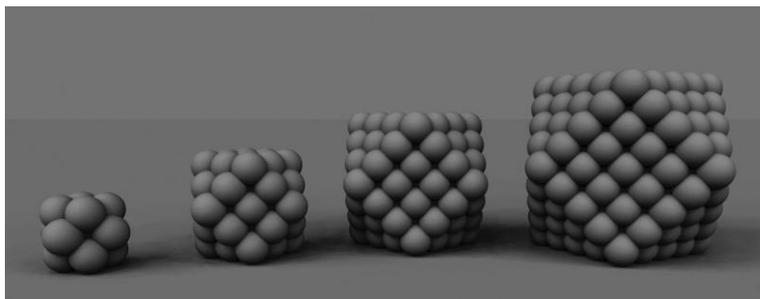


Figura 101 Au₁₃, Au₅₅, Au₁₄₇, Au₃₀₉ Superficies convergentes son los planos (100) y (111) Thomas C. Allison Yuya J. Tong.

Como se puede apreciar en la figura 101, la forma que adopta una nanopartícula durante su formación expone claramente los planos cristalinos y la convergencia entre estos genera las aristas y vértices, lo que implica que los ángulos de las aristas están bien definidos y se puede determinar su reactividad de manera definida.

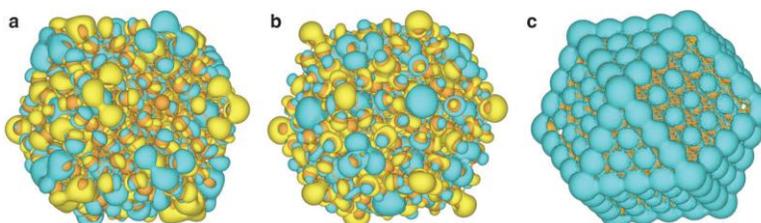


Figura 102 Thomas C. Allison, Yuya J. Tong ilustra la densidad electrónica de una nanopartícula en distintas zonas.

La importancia de este fenómeno se ve reflejada en la cinética de los nanotubos de carbono, puesto que en las zonas más reactivas se promueve la reacción química de mayor rapidez, es decir, que ahí se favorecerá el producto cinético (nanotubos **armchair**). En la figura 102 se ilustra en color azul la reactividad de la nanopartícula, en la misma forma que se ilustraría la densidad electrónica. También es posible observar que la reactividad de un plano cristalino es diferente a la de otro, debido a que distintos planos tienen distinta densidad planar y por lo tanto densidad electrónica distinta.

Prueba de carga y descarga del capacitor

Esta técnica trata acerca de llenar y vaciar el capacitor durante un gran número de veces, lo cual puede ser útil para extraer mucha información. Según (Chen, 2013), esta técnica mide el voltaje en función del tiempo a una corriente constante, es decir que se grafica voltaje vs tiempo, como muestra la imagen 103. Esta gráfica permita extraer mucha información del capacitor, como el tiempo que este tarda en cargarse y descargarse, la capacitancia, de acuerdo con la ecuación que calcula $V(t)$, como muestra (Senokos, 2018) es posible extraer la resistencia por medio de la ley de ohm. Por otra parte es posible calcular la energía que almacena el capacitor evaluando una porción del área bajo la curva, como muestra (Anis Allagui, 2016) en la ecuación que calcula $E(t)$. También es importante mencionar que de acuerdo con (Liu, 2015) esta técnica permite evaluar la durabilidad del capacitor, ya que al calcularse la cantidad de energía almacenada durante cada ciclo entonces es posible evaluar la disminución de esta en función de cuántos ciclos ha funcionado el dispositivo, es decir que se grafica energía vs número de ciclo. Esta técnica no pudo realizarse en los capacitores de este trabajo debido a que el voltaje máximo del capacitor excedió los límites de detección que había disponibles.

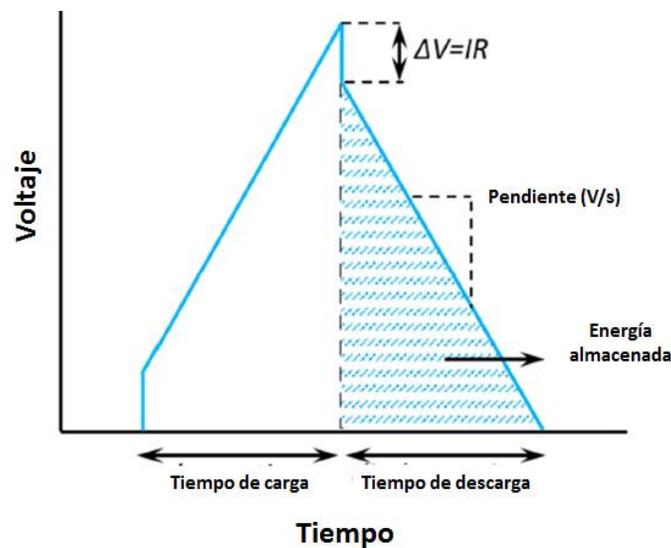


Figura 103 Carga/descarga galvánica, imagen provista por (Senokos, 2018).

$$E(t) = I \int_0^t V(t) dt$$

$$V(t) = \frac{I}{C} t$$

Donde $V(t)$ es la diferencia de potencial en función del tiempo, I es la intensidad de corriente, C es la capacitancia y t es el tiempo.