

### 3. Detalles experimentales.

#### 3.1 Tinta conductiva compuesta por nanotubos de carbono.

##### 3.1.1 Tintas compuestas con nanomateriales.

Debido a la dificultad de trabajar con materiales de escala nanométrica como los nanotubos de carbono se han desarrollado distintas técnicas para fabricar y manipular estructuras macroscópicas como arreglos, fibras o películas de nanotubos. Estas técnicas van desde el crecimiento directo en donde van a ser utilizados <sup>[3.1]</sup>, la transferencia física de arreglos por medio de adhesivos <sup>[3.2]</sup> o la impregnación de un material con una tinta <sup>[3.3]</sup>.

La utilización de una tinta presenta ventajas como la posibilidad de utilizar cualquier técnica para el crecimiento de los nanotubos y el utilizar un método de fabricación sencillo y de bajo costo. La fabricación de películas por medio de tintas generalmente conserva las propiedades únicas de los materiales <sup>[3.3]</sup>.

Una tinta es un líquido complejo, en su composición generalmente se utilizan solventes, materiales activos, resinas, lubricantes y surfactantes. Cuando se trabaja con materiales activos nano estructurados, éstos generalmente son mezclados con un agente surfactante para que se dispersen uniformemente en el solvente y en ocasiones se añade un agente adherente, aunque también se puede utilizar solamente el material activo y el solvente <sup>[3.4]</sup>, ya que la utilización de adhesivos y otros aditivos reduce la conductividad de la películas. Después de ser impregnada la tinta (y evaporado el solvente), a la película formada se le puede someter a procesos para la remoción del surfactante y otros componentes no deseados en caso de que hayan sido utilizados.

La utilización de agentes adherentes mejora la flexibilidad de la película resultante y su adherencia a otros materiales. Estos agentes adherentes deben de tener buena resistencia química y estabilidad térmica.

Para el presente trabajo se utilizó una tinta compuesta por MWCNT (especificados con un diámetro de entre 13 y 16 nm, entre 3 y 15 paredes, longitud de entre 1 y 10  $\mu\text{m}$  y adquiridos a través de MUTR.co.uk) disueltos en etanol con polivinilpirrolidona (PVP) como agente adherente.

##### 3.1.2 Caracterización de los MWCNT.

Para caracterizar el material utilizado se recurrió a micrografías por medio de un microscopio electrónico de transmisión (TEM – Transmission Electron Microscope) JEOL 1200EX y un microscopio electrónico de barrido (SEM – Scanning Electron Microscope) Leica-Cambridge Stereoscan 440, además de espectroscopia por

dispersión de energía de rayos X (EDS, Energy Dispersive x-ray Spectroscopy) utilizando un detector Oxford Pentafet ISIS.

Las muestras fueron preparadas depositando una suspensión de MWCNT y etanol sobre papel aluminio (en el caso de SEM y EDS) y sobre rejillas para TEM.

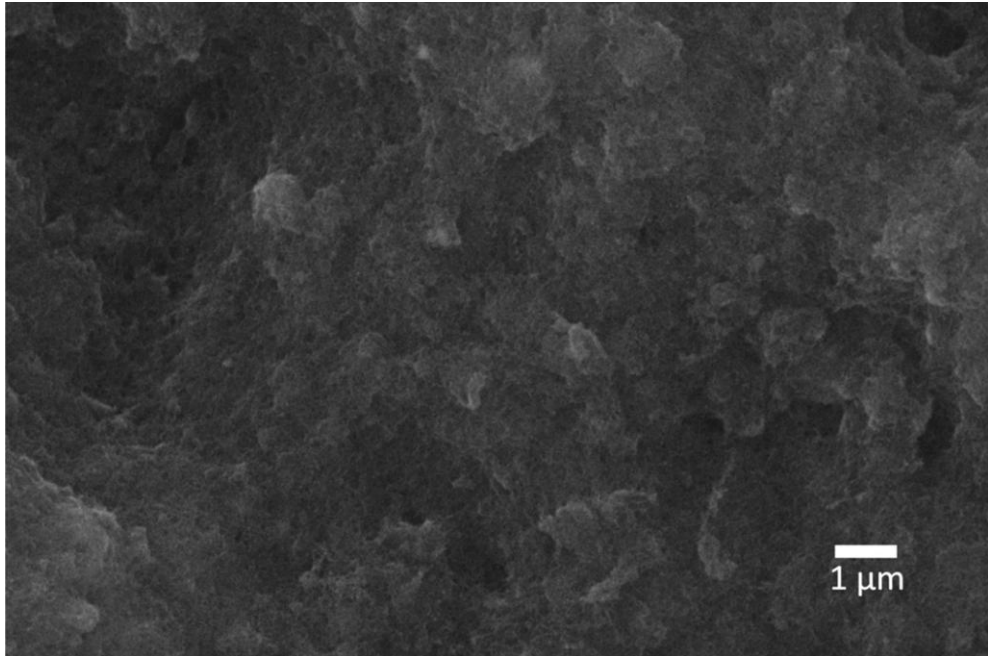


Figura 3.1 Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 10,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.

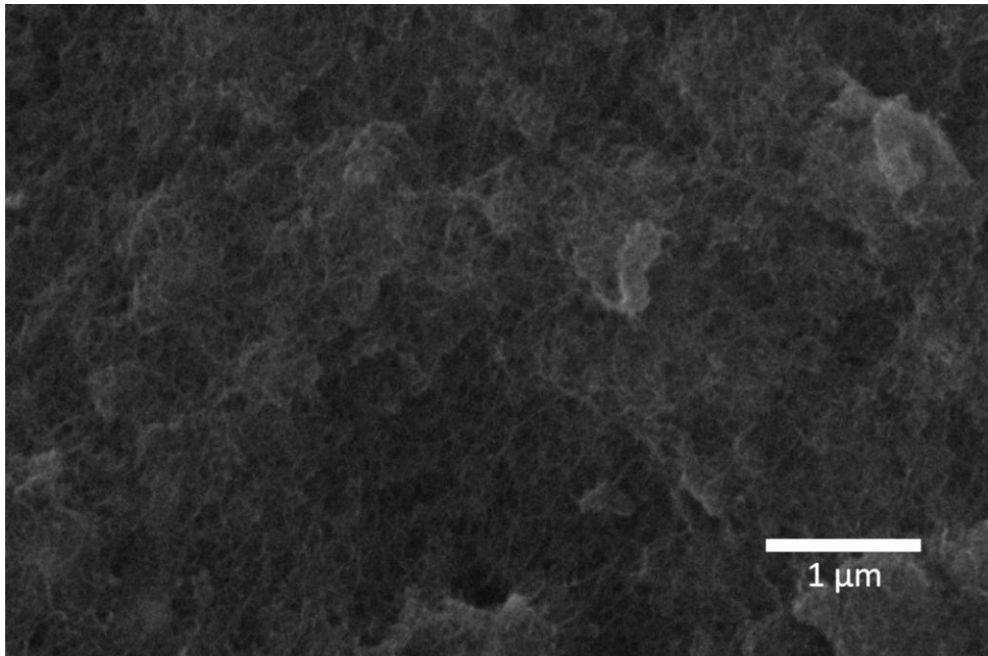


Figura 3.2 Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 25,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.

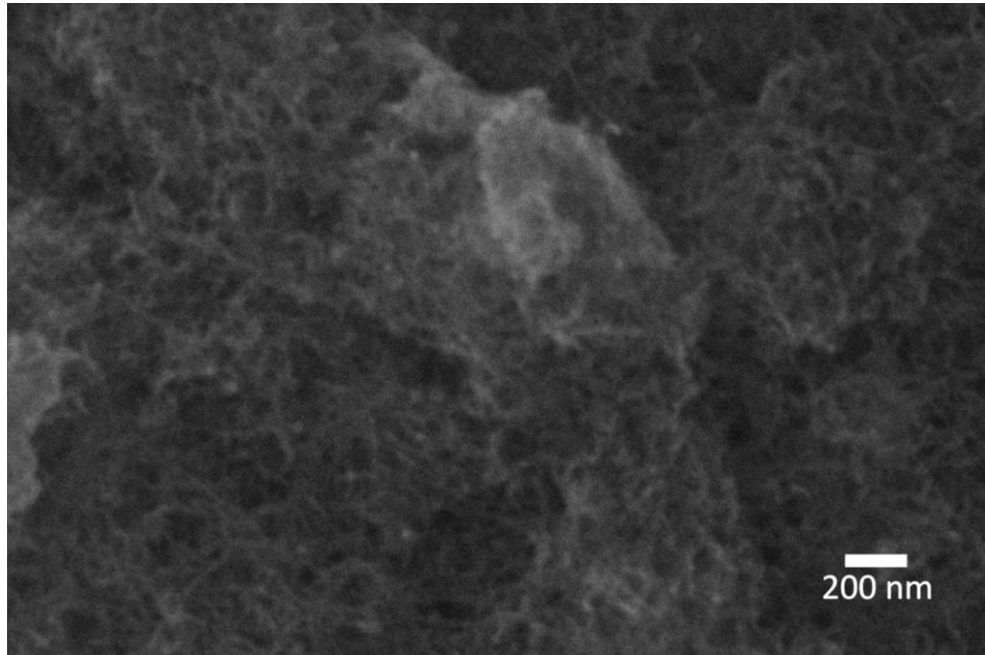


Figura 3.3 Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 50,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.

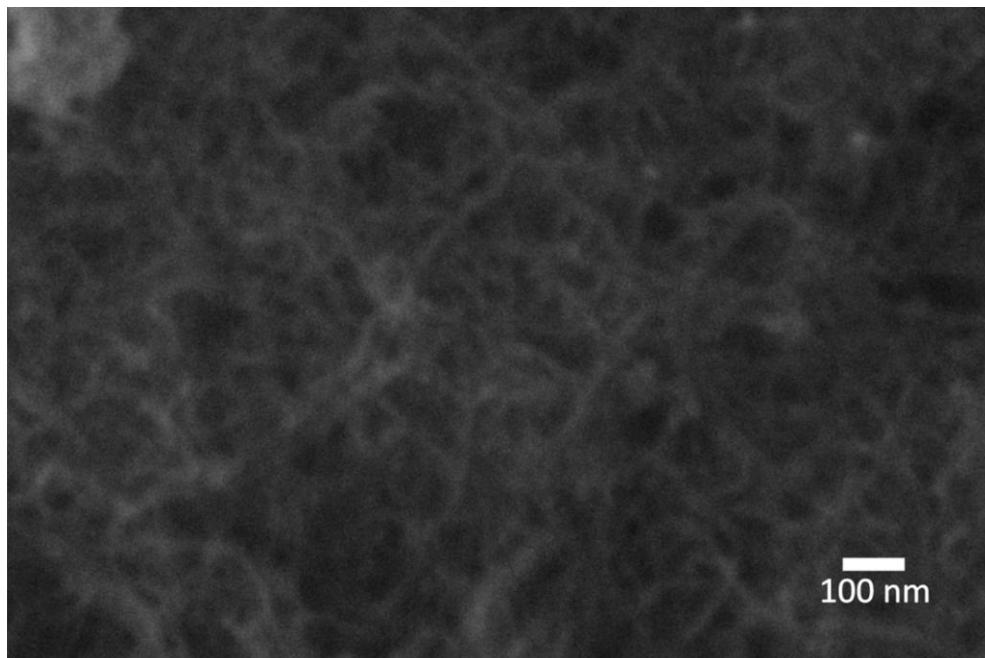


Figura 3.4 Micrografía por SEM de una película de MWCNT – Magnificación 100,000 X @ 20 kV – Detector de electrones secundarios.

En las Figuras 3.1 y 3.2 se observa una estructura rugosa compuesta por MWCNT, en las figuras 3.3 y 3.4 se pueden observar nanotubos individuales pero con poco detalle. Para comprobar las especificaciones del material se recurrió a micrografías por TEM (Figuras 3.5, 3.6 y 3.7).

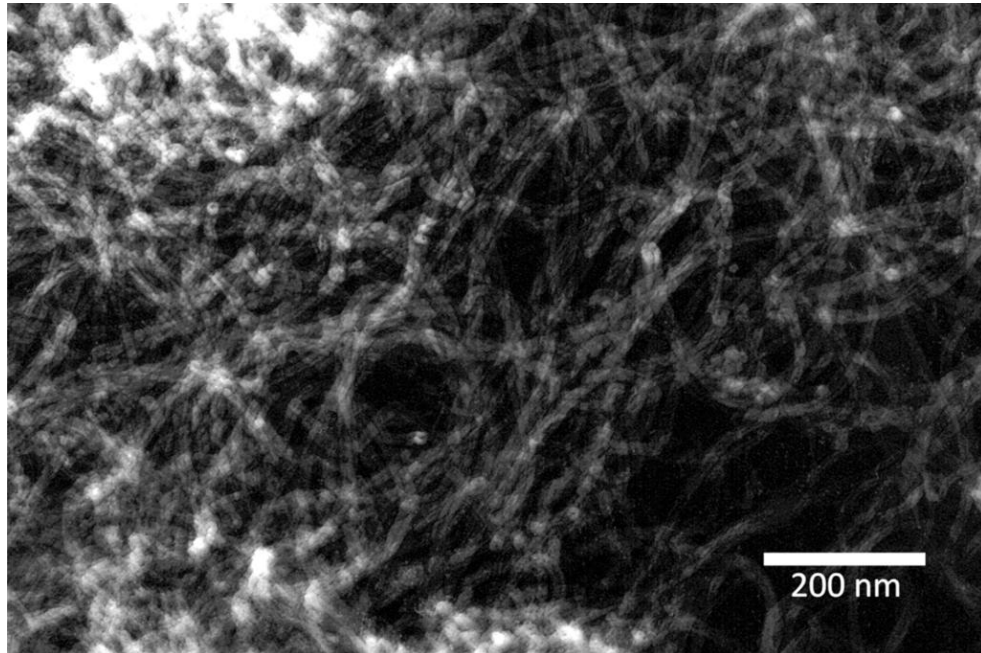


Figura 3.5 Micrografía por TEM de una película de MWCNT – Magnificación 30,000 X @ 120 kV.

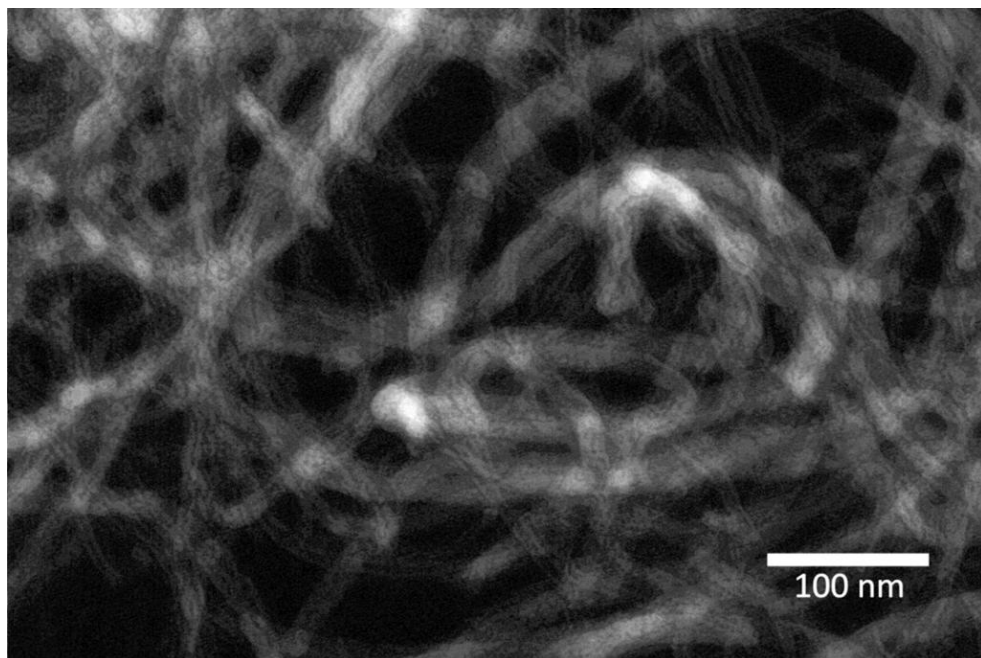


Figura 3.6 Micrografía por TEM de una película de MWCNT – Magnificación 60,000 X @ 120 kV.

En las figuras 3.5 y 3.6 se puede observar claramente la estructura del material, la cual se presenta como una estructura porosa con tubos alineados aleatoriamente, en la figura 3.7 se puede observar que el diámetro exterior de los tubos es de entre 10 y 20 nm, mientras el diámetro interior es de cerca de 5 nm.

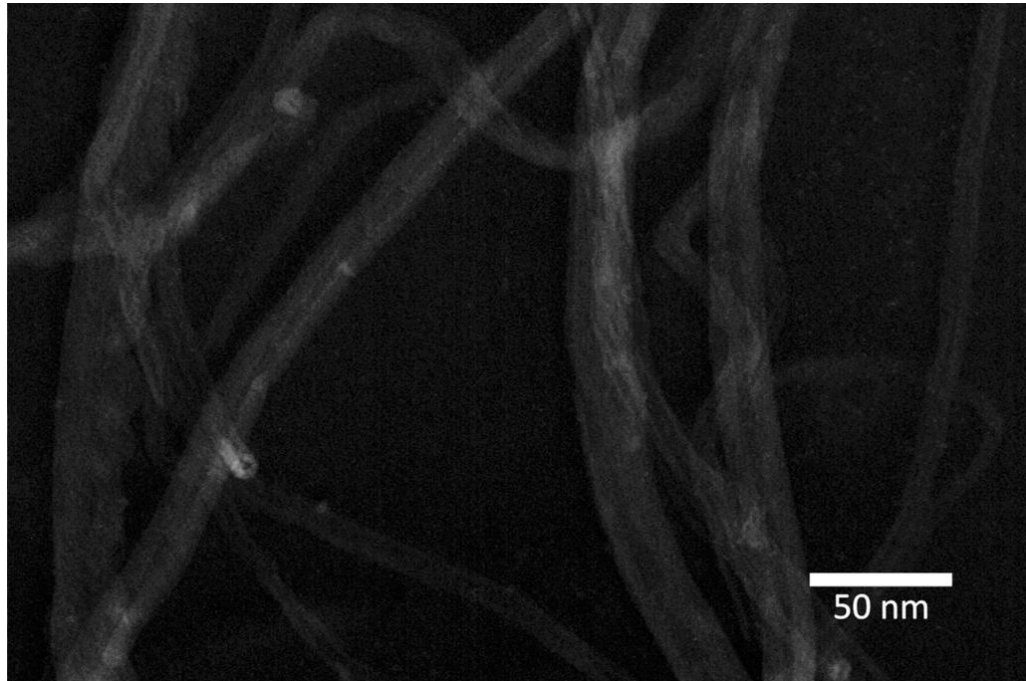


Figura 3.7 Micrografía por TEM de una película de MWCNT – Magnificación 100,000 X @ 120 kV.

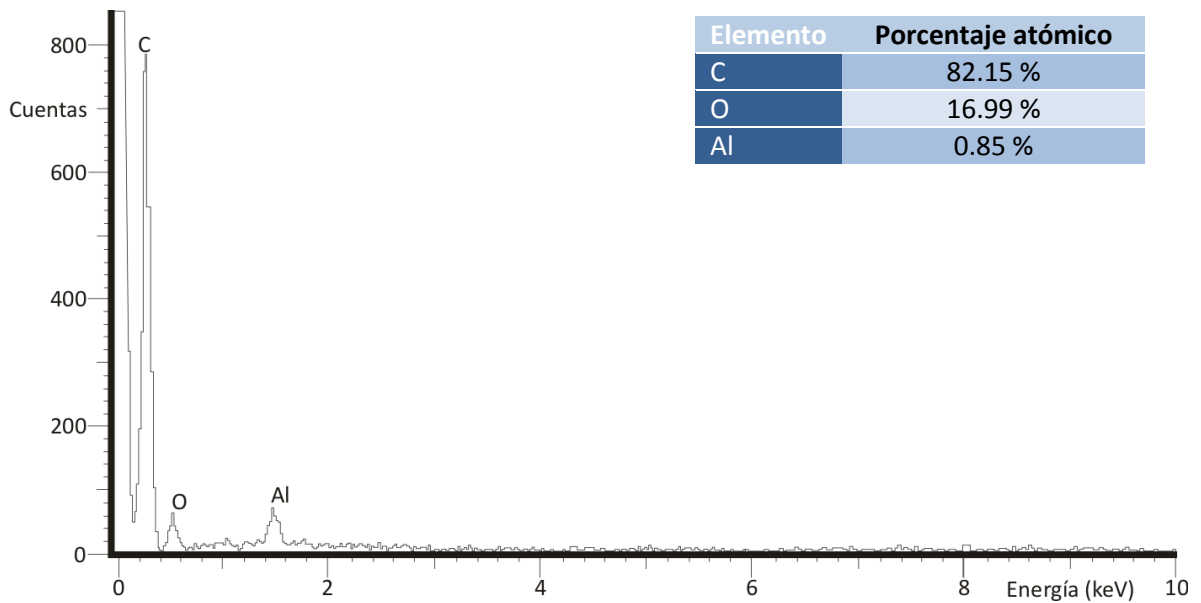


Figura 3.8 EDS del material.

En la figura 3.8 se presenta el análisis por EDS del material. Se puede observar que el material está compuesto mayoritariamente por carbono, con cantidades menores de oxígeno y aluminio, posiblemente residuos del proceso de síntesis del material o contaminantes adquiridos al preparar las muestras (recuérdese que la película de MWCNT se depositó sobre papel aluminio).

### 3.1.3 Preparación de la tinta.

Para la tinta se preparó una suspensión de 500 mg de MWCNT con 50 mg de PVP en 100 ml de etanol, para homogenizar la tinta se utilizó un mezclador ultrasónico Cole Parmer 8891 de 100 W a 42 kHz durante 3 horas. La PVP es de grado K-30 y fue adquirida a través de Droguería Cosmopolita.

### 3.1.4 Impregnación de los electrodos.

Como colectores de corriente se utilizó segmentos de papel aluminio de 16  $\mu\text{m}$  de espesor. Después de limpiarlos con acetona, se depositó una pequeña cantidad de la tinta y se esparció uniformemente utilizando una espátula. La remoción del solvente se realizó dejando que éste se evaporara al ambiente y posteriormente se colocaron en una campana de vacío durante 1 día.

Para determinar el peso del recubrimiento se comparó el peso de segmentos rectangulares antes y después de aplicar la tinta.

## 3.2 Circuito de prueba.

Para simplificar el análisis de los EDLC fabricados, se decidió caracterizarlos por medio de curvas de carga y descarga; para lo cual se construyó un circuito para automatizar el proceso (figura 3.9). La carga se efectúa a corriente constante mientras que la descarga se realiza a través de un resistor en paralelo ( $R_d$ ).

Para el subcircuito de carga se utilizó el clásico LM317 (U2) en modo de regulador de corriente<sup>[3.5]</sup>; cuando el LM317 está operando genera un voltaje de 1.25 V entre las terminales ADJ y  $V_o$ , aprovechando esto se coloca un resistor ( $R_i$ ) entre estas terminales, lo que ocasiona que la corriente a través del resistor sea de:

$$i = 1.25/R_i$$

Siendo  $i$  la corriente de salida del subcircuito. La alimentación del LM317 está regulada por medio de un regulador de voltaje 7805 (U1), esto tiene el objetivo de reducir el ruido en el subcircuito de regulación de corriente y de impedir que el voltaje en el capacitor llegue a más de 2.5 V. El voltaje máximo en el capacitor es:

$$V_{EDLC}^{MAX} = 5 - V_{Dropout} - i \cdot R_i$$

$V_{Dropout}$  es el voltaje entre las terminales  $V_i$  y  $V_o$  del LM317<sup>[3.5]</sup> y 5 el voltaje de salida del 7805. Por ejemplo con  $i = 10 \text{ mA}$ ,  $V_{Dropout} = 1.5$  y se tiene:

$$V_{EDLC}^{MAX} = 5 - 1.5 - 1.25 = 2.25 \text{ V}$$

La conmutación entre el circuito de carga y de descarga se realiza a través de un relevador electromecánico (SW1) controlado por medio de un circuito externo, por

ejemplo un generador de señales. El transistor bipolar (Q1) tienen la función de acoplar al relevador con el circuito de control externo y el diodo (D1) la de proteger contra picos de voltaje originados por el colapso del campo magnético del relevador, C1 y C2 tienen como objetivo estabilizar el regulador 7805.

Para capturar los datos de voltaje y corriente en el EDLC se utilizó un osciloscopio HP 54600A y dos multímetros Unitrend UT60E.

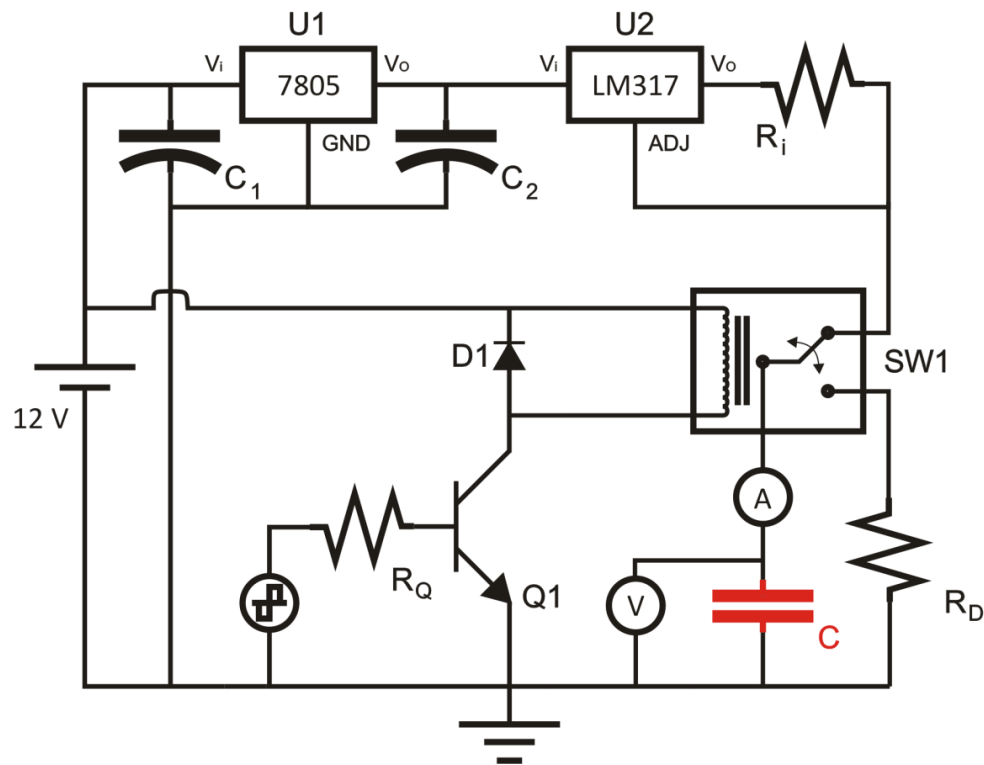


Figura 3.9 Diagrama del circuito para carga y descarga.

### 3.3 Celda de prueba.

Utilizando una topología de EDLC basada en el diseño de Boos<sup>[3,6]</sup>, se construyó una celda de prueba consistente en 2 placas de bronce que presionan un arreglo multicapas (figura 3.10) que consiste en dos soportes (placas para la fabricación de circuitos impresos, compuestas por una capa de resina epóxica y una capa de cobre) que facilitan la conexión de los electrodos con el circuito de carga y descarga, dos electrodos recubiertos con MWCNT y un separador de papel (75 g/m<sup>2</sup> marca Fotobond de Kimberly-Clark). Encapsulando a los electrodos y al separador, se encuentra una placa de poliestireno (sello) que tiene como objetivo impedir la evaporación del electrolito y el contacto eléctrico directo entre el ánodo y el cátodo.

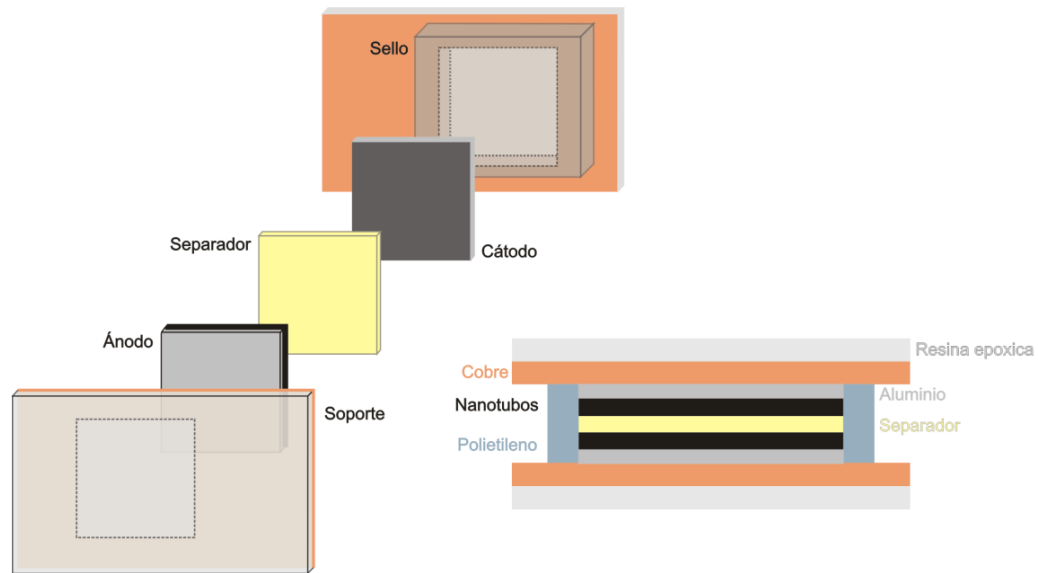


Figura 3.10 Diagrama de la celda de prueba.

La celda de prueba se construyó con el objetivo de hacer prototipos rápidos de combinaciones de tintas, electrolitos y separadores de distintas características (ver anexo). Una vez seleccionada la alternativa con mayor potencial se construyeron capacitores cilíndricos compuestos por un separador y 2 electrodos enrollados y encapsulados en una lata para capacitor convencional o en un empaque de polipropileno. Para simplificar el ensamble, al separador se le impregna con el electrolito después de realizar el enrollado. En la figura 3.11 se muestra un diagrama de esta configuración y un detalle de la conexión entre los electrodos y las terminales del dispositivo, la conexión entre las terminales de cobre y los colectores de corriente de aluminio se realizó con tinta de plata.

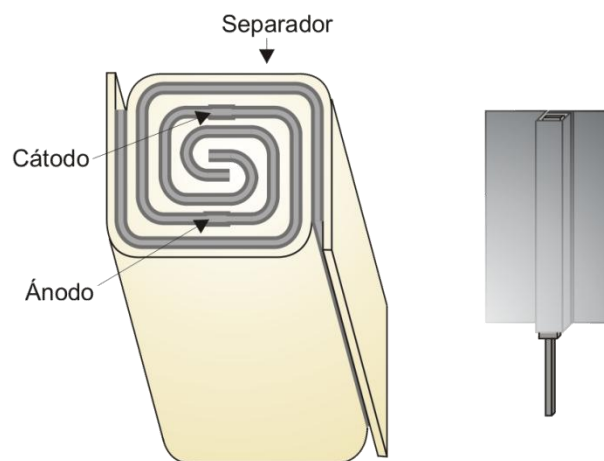


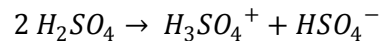
Figura 3.11 Diagrama del EDLC con electrodos enrollados.



### 3.4 Selección del electrolito.

Como electrolito se utilizó una solución de ácido sulfúrico anhídrido ( $H_2SO_4$ ) en etanol anhídrido ( $CH_3CH_2OH$ ) en proporción 1:9 por volumen. Se empleó etanol como solvente debido a que en pruebas empíricas se encontró que los MWCNT utilizados absorbían al menos 3 veces más etanol que agua, esto puede deberse a daños que sufren los nanotubos después del proceso de refinación que efectúa el fabricante. Se han reportado arreglos de nanotubos con mayor capacidad de absorción de etanol, gasolina, diesel y otros compuestos orgánicos que de agua <sup>[3.7]</sup>.

Se considera que el ácido sulfúrico no reacciona con el solvente para formar otros compuestos debido a que la energía liberada al hacer la mezcla es similar a la liberada al utilizar agua deionizada (tomando en cuenta el calor específico y densidad del agua de  $4.18 \text{ J/gK}$ ,  $1 \text{ g/cm}^3$  y del etanol de  $2.438 \text{ J/gK}$ ,  $0.789 \text{ g/cm}^3$ , se compararon mezclas de 10 ml a la misma proporción por volumen a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  en probetas de vidrio con aislamiento térmico externo, alcanzando después de 2 minutos en el caso del agua una temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  y en el caso del etanol después de 5 minutos  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo que equivale a una energía liberada por la reacción de cerca de 600 J en ambos casos), por lo tanto se considera que las especies que participan como iones provienen de la auto protólisis del ácido sulfúrico y éstas son las siguientes:



Debido a la utilización de etanol como solvente, la temperatura de operación del dispositivo se limita a las regiones del diagrama de fases (figura 3.12) del etanol en las cuales sigue siendo líquido.

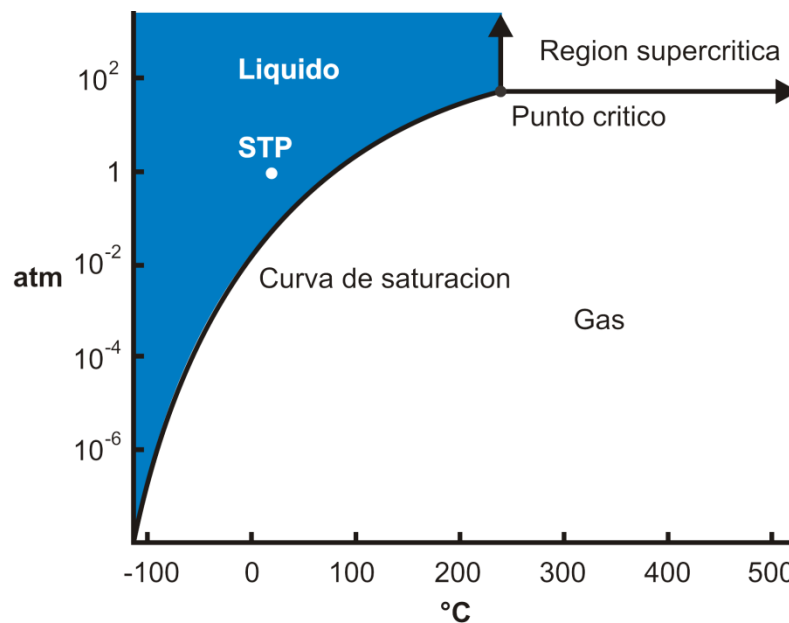


Figura 3.12 Diagrama de fases para el etanol.

Adicionalmente se probaron electrolitos alternativos como soluciones de hidróxido de potasio (KOH) y electrolitos soportados en copolimero de poliacrilamida ( $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ ) y en alcohol polivinílico ( $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$ ), pero fueron descartados por su bajo desempeño, para mayor información ver el anexo.

### 3.5 Referencias.

- [3.1] Signorelli, R. *et al.* "Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures". *Proceedings of the IEEE, 2009*. Volumen 97 1837pp. DOI: [10.1109/JPROC.2009.2030240](https://doi.org/10.1109/JPROC.2009.2030240)
- [3.2] Kang S.J, *et al.* "Printed Multilayer Superstructures of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronic Applications" *Nano Letters, 2007*. Volumen 7 3343pp. DOI: [10.1021/nl071596s](https://doi.org/10.1021/nl071596s)
- [3.3] Hu, L. *et al.* "Highly conductive paper for energy-storage devices". *Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009*. Volumen 106 21490pp. DOI: [10.1073/pnas.0908858106](https://doi.org/10.1073/pnas.0908858106)
- [3.4] Kaempgen, M. *et al.* "Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes". *Nano Letters, 2009*. Volumen 9 1872pp. DOI: [10.1021/nl8038579](https://doi.org/10.1021/nl8038579)
- [3.5] National Semiconductor. "LM117/LM317A/LM317 3-Terminal Adjustable Regulator". <<http://www.national.com/ds/LM/LM117.pdf>>
- [3.6] Boos, D.L. "Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes". US Patent: [3,536,963](https://patents.google.com/patent/3536963)
- [3.7] Gui, X. *et al.* "Carbon Nanotube Sponges". *Advanced Materials, 2009*. Volumen 22 617pp. DOI: [10.1002/adma.200902986](https://doi.org/10.1002/adma.200902986)