

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“ESTUDIO Y CONSTRUCCIÓN DE CONDENSADORES PLANARES
BASADOS EN GRAFENO PARA APLICACIONES EN SENSORES”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADO POR:

LUCILA ALICIA MENACHO RODRIGUEZ

ASESOR:

DR. ENER ORLANDO SALINAS FLORES

LIMA – PERÚ

2021

A Lucero, Carlos, Palmira y Génesis

AGRADECIMIENTOS

Primero agradezco al rey de reyes el Señor Jesucristo por ayudarme en esta tesis y en toda mi vida.

A ti Lucero, que cuando crezcas podrás leer estas líneas, gracias por ser una fuerza inconmensurable en mi vida. Gracias por enseñarme grandes cosas y crecer junto a ti. Agradezco a mi querido padre Carlos Menacho, que desde pequeña me llevó al camino de la ciencia, que con su curiosidad encontraba la manera de resolver problemas de ingeniería. Que descanses en la gloria del Señor, también a ti mamita Alicia desde el cielo. A mi querida madre Palmira, que sin su apoyo incondicional nada hubiera funcionado, gracias por enseñarme a ser una madre coraje y con resiliencia. Eres grande y mi ejemplo a seguir. A mi hermana Génesis, que con su apoyo incondicional grandes cosas se logran en la familia para el bien común, tu labor de servicio a los demás te abren el camino a grandes oportunidades, eres grande.

Agradezco al coordinador del programa de maestría Dr Héctor Loro por apostar por mi capacidad, por su apoyo constante y los buenos ánimos. Por acogerme en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Agradezco a mi asesor el Dr. Ener Salinas por su paciencia y dedicación en la realización y culminación de esta tesis. He tenido el honor de recibir su experiencia y conocimientos en física e ingeniería que siempre estaré agradecida. Gracias por invitarme a la compañía ABB Corporate Research en donde tuve la oportunidad de tener otra perspectiva de hacer ciencia aplicada para grandes compañías. Lo que marcó mi vida para siempre.

A la Dra Carmen Izaguirre, Dra María Quintana y todos los profesores de la UNI, compañeros de la maestría, administrativos, amigos de la compañía MTLab, que hicieron posible la realización de esta tesis.

Finalmente, esta tesis no hubiese sido posible sin el financiamiento del Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología – FONDECYT, a través del cual fue posible mi estancia en Vasteras-Suecia, en el cual fueron hechas parte de las medidas presentadas en esta Tesis. Así como al laboratorio de electromagnetismo de la compañía ABB Corporate Research- Suecia, por las facilidades en la realización y culminación de esta Tesis. Gracias a la compañía GraphMatech por las conversaciones técnicas sobre las líneas de frontera de las aplicaciones del grafeno.

ÍNDICE	Página
Lista de figuras.....	7
Lista de tablas	12
RESUMEN.....	13
INTRODUCCIÓN.....	14
CAPÍTULO 1.....	18
ASPECTOS GENERALES.....	18
1.1 Antecedentes	18
Planteamiento del problema	22
1.2 Problema general.....	22
1.2.1 Problema específico	22
1.3 Formulación de los objetivos.....	22
1.3.1 Objetivo general	22
1.3.2 Objetivos específicos	22
CAPÍTULO 2.....	24
CONDENSADORES PLANARES.....	24
2.1 Principios físicos.....	25
2.2 Fabricación del condensador planar	27
2.2.1 Sustrato	27
2.2.2 Electrodo s	27
2.2.3 Electrodo s basados en grafeno:.....	28
2.3 Modelamiento	28
2.3.1 Capacitancia: Cálculo en elementos finitos	28
CAPÍTULO 3.....	30
MANERAS PRÁCTICAS Y SENCILLAS DE CONSTRUIR UN CONDENSADOR PLANAR.....	30
3.1 Preparación del electrolito.....	30
3.1.1 Electrolito de Hidróxido de Potasio	30
3.1.2 Electrolito de un condensador comercial	31
3.2 Electrodos de cobre	32
3.2.1 Grabado en cobre (etching)	32
3.2.2 Construcción manual del condensador de Cu sin electrolito	33
3.3 Electrodos de aluminio	34
3.3.1 Construcción manual del condensador de Al sin electrolito	34
3.3.2 Construcción manual del condensador de Al con electrolito	35
3.4 Electrodos basados en grafeno.....	36
3.4.1 Técnicas de depósito de la solución basada en grafeno sobre el sustrato (mica o pet)	36
3.4.2 Construcción manual del condensador sin electrolito para M1	38
CAPÍTULO 4.....	41
MEDICIÓN DE PROPIEDADES DE CONDENSADORES PLANARES	41
4.1 Propiedades de condensadores planares de cobre obtenidos mediante la técnica del planchado y la malla.....	41
1) Longitud del airgap	41

2)	Separación dieléctrica	41
3)	Ancho del electrodo	41
4.2	Valores de capacitancia obtenidos con electrodos de cobre	46
4.3	Valores de capacitancia obtenidos con electrodos de aluminio.....	47
4.4	Valores de capacitancia obtenidos con electrodos basados en grafeno	51
CAPÍTULO 5.....		53
SIMULACIONES EN ELEMENTOS FINITOS – COMSOL MULTIPHYSICS		53
5.1	Definición del modelo.....	53
5.2	Validando nuestra Simulación	54
5.3	Curvas de validación.....	54
5.4	Condensador interdigital.....	57
5.4.1	Medidas experimentales	58
5.4.2	Resultados de medidas experimentales	58
5.4.3	Diseño de la geometría interdigital en Comsol	59
CAPÍTULO 6.....		61
TÉCNICA PARA LA OBTENCIÓN DE UNA FORMA DE GRAFENO PARA USARLO COMO ELECTRODO		61
6.1	Construcción de condensadores basados en grafeno usando litografía láser: CNC 3018.....	61
6.1.1	6.1.1 Mas geometrías interdigitales usando CNC3018	65
CAPÍTULO 7.....		69
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN		69
7.1	Espectroscopía Raman.....	69
7.2	Microscopía electrónica de barrido	70
CAPÍTULO 8.....		72
CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE LOS ELECTRODOS EN LA UNI.....		72
8.1	Espectroscopía Raman para el electrodo LLG-MSM.....	72
8.1.1	Resultados de los espectros Raman para LLG-MSM	72
8.2	Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	75
8.2.1	Preparación de las muestras para los microscopios Hitachi y Zeiss	76
8.2.2	Resultado para el electrodo M19-2 (Óxido de grafeno reducido)	77
8.2.3	Resultado para los electrodos de grafeno Aldrich	81
CAPÍTULO 9.....		86
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....		86
9.1	Resultados de la medición de propiedades de condensadores planares – construcción de condensadores artesanales	86
9.2	Resultado de las simulaciones en elementos finitos – COMSOL Multiphysics.....	91
9.3	Resultados de la caracterización para materiales de los electrodos basados en grafeno	92
9.3.1	Espectroscopía Raman	92
9.3.2	Microscopía electrónica de barrido	94
CAPÍTULO 10.....		98
POSIBLES APLICACIONES DE CONDENSADORES PLANARES A SENSORES		98
CAPÍTULO 11.....		102
CONCLUSIONES Y TRABAJOS A FUTURO		102

BIBLIOGRAFÍA	104
APÉNDICE.....	109
A1. PASOS PARA SIMULAR UN CONDENSADOR EN COMSOL MULTIPHYSICS 5.4.....	109

Lista de figuras

Figura I: Diferentes tipos de condensadores y sus símbolos

Figura II: Funciones y aplicaciones de condensadores. Adaptado de (1).

Figura 1: Características de la geometría interdigital en un condensador planar. El término interdigital refiere al termino “dedos” que se asemeja a la forma y posición de los electrodos. Adaptado de la referencia (2).

Figura 2.1: Distribución de campo eléctricos (Fringing field) para a) Condensador vertical b) Condensador en cono c) condensador planar con un solo acceso a MUT. Adaptado de la referencia (3).

Figura 3.1: Procedimiento para obtener el electrolito de hidróxido de potasio (KOH) a 6M.

Figura 3.2: Desarmando un condensador comercial de 100uF.

Figura 3.3: Proceso de grabado en cobre mediante la técnica del planchado

Figura 3.4: Construcción de condensadores planares en diferentes sustratos

Figura 3.5: Construcción de un condensador de aluminio.

Figura 3.6: Procedimiento de adición de electrolito al condensador con electrodos de aluminio.

Figura 3.7: Procedimiento para depositar uniformemente la película fina de una solución basada en grafeno por la técnica de spin coating a temperatura ambiente. a) Solución basada en grafeno, b) Ultrasonido, c) Equipo de spin coating y d) Electrodo basados en grafeno obtenidos a temperatura ambiente.

Figura 3.8: Procedimiento para depositar uniformemente la muestra de óxido de grafeno por medio de un horno a 67°C por 40 minutos.

Figura 3.9: Construcción de un condensador con electrodos de grafeno M1 sin adición de electrolito.

Figura 3.10: Figura en donde se muestra la adición de electrolito al condensador de electrodos M.

Figura 4.1: a) Diseño en Corell draw b) Etching impreso con la técnica del planchado.

Figura 4.2 a: Dependencia de la capacitancia vs el área en la geometría de bandas

Figura 4.2 b: Dependencia de la capacitancia vs el área en la geometría de bandas.

Figura 4.3 a: Etching de geometría de bandas a diferentes airgaps de 0.5 a 0.1 mm.

Figura 4.3 b: Dependencia de la capacitancia vs el airgap en la geometría de bandas.

Figura 4.4 a: Etching de cobre de geometría interdigital con airgap variando desde 0.5 a 0.25mm

Figura 4.4 b: Dependencia de la capacitancia vs el airgap en la geometría interdigital

Figura 4.5 a: Etching de cobre de geometría modular con airgap de 0.1,0.15,0.2,0.25 y 0.3 mm

Figura 4.5 b: Dependencia de la capacitancia vs el airgap en la geometría modular.

Figura 4.6: Construcción de condensadores a) planares y b) horizontales.

Figura 4.7: Diferentes construcciones de condensadores con electrodos de aluminio de diferentes espesores, aun sin colocar ningun tipo de electrolito.

Figura 4.8: a) C12 sin electrolito b) Diferentes formas de colocar el KOH, c) C12-3 con E.C.

Figura 4.9: Construcción de condensadores planares con electrodos de óxido de grafeno reducido (r-GO) a) Sin electrolito, b) Con adición de electrolito (KOH).

Figura 5.1: Condensador planar formado por dos electrodos de cobre (copper band) color gris, todo ello sobre vidrio como dieléctrico (color púrpura). Dimensiones del condensador en mm.

Figure 5.2: Condensador planar en contacto con el aire como dieléctrico. Resultando un valor de capacitancia de 2pF.

Figura 5.2 a: Parámetros de largo ancho y separación dieléctrica a considerar para las siguientes curvas.

Figura 5.3: Capacitancia versus largo, manteniendo un ancho constante de 10mm. Conductores de aluminio de 0.024mm.

Figura 5.4: Capacitancia versus ancho manteniendo un largo constante de 100mm. Conductores de aluminio de 0.024mm de espesor.

Figura 5.5: Capacitancia versus ancho manteniendo un largo constante de 100 mm. Conductores de cobre de 0.05 de espesor.

Figura 5.6: Capacitancia versus separación dieléctrica manteniendo un área constante de 120mm x 30mm. Conductores de aluminio de 0.024mm de espesor.

Figura 5.7: Capacitancia versus separación dieléctrica manteniendo un área constante de 10mm x 10mm. Conductores de cobre de 0.05mm de espesor.

Figura 5.8: Diseño de un condensador interdigital de aluminio con 4, 6, y 8 “dedos” respectivamente.

Figura 5.9: Condensador planar de 4 dedos sobre sustrato de vidrio.

Figura 5.10: Condensador planar de 8 dedos sobre sustrato de vidrio.

Figura 6.1: Procedimiento para el recubrimiento de la superficie del DVD con óxido de grafito (GO). a) Solución de GO b) secado en la estufa a temperatura ambiente b) GO depositado sobre el DVD.

Figura 6.2: Equipo CNC 3018 de la empresa MTLAB: laboratorio mecatrónico.

Figura 6.3: Procedimiento para la obtención de un condensador interdigital al cual llamaremos LLG-MS (Lithography-laser graphene- micro supercapacitor).

Figura 6.4: b) LLG-MS₄ a diferentes potencias del láser del equipo CNC 3018.

Figura 6.4: Procedimiento para el lavado de un sustrato.

Figura 6.5: Procedimiento para obtener varias geometrías interdigitales en el sustrato PET

Figura 6.6: Líneas discontinuas presentes en los electrodos de óxido de grafeno reducido (GO-R)

Figura 7.1: Efecto Raman (izquierda) y los tres procesos de dispersión (derecha). Adaptado de la referencia (4).

Figura 7.2: Espectros Raman para el perfecto cristalito de grafito y el grafeno. Evolución del espectro Raman a 514 nm y a 633 nm con el número de capas. Figura extraída de la referencia (5).

Figura 7.3. Esquema de la interacción de electrón-materia en un SEM.

Figura 7.4. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Figura 8.1: Equipo de espectroscopia Raman del laboratorio de electroquímica en la Facultad de ciencias de la Universidad Nacional de ingeniería (UNI).

Figura 8.2: Espectros Raman pertenecientes al óxido de grafito (espectro de color rojo) y al LLG-MS u óxido de grafeno reducido (espectro de color celeste) obtenida a una potencia de 825mW.

Figura 8.3: Espectros de la referencia (6), en donde utilizaron la técnica de light Scribe drive de laser de longitud de onda de 788nm a una potencia de salida de 5mW.

Figura 8.4: Espectros Raman del Litography Laser Graphene (LLG) a diferentes potencias del equipo CNC 3018.

Figura 8.5: a) Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo del CEMAT de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. b) Vista lateral del equipo por donde se introduce la muestra. c) El montado de la muestra (color negro) sobre la porta-muestra.

Figura 8.6: Muestras para el análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB). a) M19-2, b) muestra de grafeno, c) M1 12h, d) M2 40s 3000 rpm spin-coating y e) M3 40s 2500 rpm spin-coating.

Figura 8.7: Imagen MEB a baja magnificación de un condensador de óxido de grafeno reducido (Electrodo OG 1/Mica PVC/ Electrodo OG 2).

Figura 8.8: Imagen MEB de alta resolución de un electrodo de óxido de grafeno reducido.

Figura 8.9: Imagen MEB de baja resolución del electrodo r-GO. Diez diferentes formas de flakes de grafeno han sido identificados y remarcados con rectángulos blancos. Además, se muestra imágenes ampliadas de Los flakes 1, 2 y 3.

Figura 8.10: Distribución de longitud de los flakes de un electrodo de óxido de grafeno reducido de la tabla 8.1.

Figura 8.11: Tres imágenes MEB de la muestra de grafeno, al lado derecho de cada una de estas imágenes se adjunta el zoom de las regiones encerradas en rectángulo de color granate.

Figura 8.12: Imágenes MEB de la muestra de grafeno a baja y alta magnificación. La imagen inferior derecha presenta poros de aprox. 500nm.

Figura 8.13: Imágenes SEM de la muestra de grafeno a) M1 12h, b) M2 40s 3000 rpm spin-coating, c) M3 40s 2500 rpm spin-coating a diferentes magnificaciones.

Figura 9.1: a) Parámetros a considerar para el mejoramiento de valores de capacitancia en condensadores planares. planchado.

Figura 9.2: Resultados de la tendencia de valores de capacitancia en función de los parámetros para un condensador planar de diferentes geometrías.

Figura 9.3: Diversas construcciones de condensadores planares de aluminio con cinta Kapton. C10 y C11 mostraron mejores valores que el resto.

Figura 9.4: Formas de añadir electrolito a condensadores planares a) C12 sin electrolito b) Diferentes formas de colocar el KOH, c) C12-3 con electrolito comercial (E.C).

Figura 9.5: Comparación de espectros Raman pertenecientes al óxido de grafito (espectro de color rojo) y al LLG-MS u óxido de grafeno reducido (espectro de color celeste) obtenida a una potencia de 825mW, con los espectros de la referencia [19].

Figura 9.6: Espectros Raman del Litography Laser Graphene (LLG) a diferentes potencias del equipo CNC 3018.

Figura 9.7: Imagen SEM para un condensador planar de r-GO como electrodos (Izquierda). Diez flakes identificados en uno de los electrodos de r-GO.

Figura 9.8: Imágenes MEB de la muestra de grafeno Aldrich a baja y alta magnificación.

Figura 9.9: a) Diferentes muestras de grafeno Aldrich. b) M1 12h, c) M2 40s 3000 rpm spin-coating, d) M3 40s 2500 rpm spin-coating a diferentes magnificaciones.

Figura 10.1: Determinación de la propiedad o parámetro requerido de la muestra en prueba. El sensor es básicamente el condensador planar + dieléctrico.

Figura 10.2: Generación de un condensador planar no-interdigital e “invariante de escala”.

Figura 10.3: Un condensador planar interdigital y 3 condensadores (no-interdigitales) invariantes de escala.

Figure A1: Ground and Terminal boundaries in our planar capacitor.

Figure A2 Our results. a) 3D Plot Group 1 of Electric potential surface, electric field norm and arrow volume. b) 2D Plot Group 2 of electric potential contour.

Lista de tablas

Tabla 1.1: Estudio bibliográfico de investigaciones en condensadores interdigitales de materiales basados en grafeno para aplicaciones en sensores y más.

Tabla 4.1: Valores de capacitancias de condensadores horizontales y verticales con electrodos de cobre.

Tabla 4.2: Valores de capacitancias de condensadores horizontales con electrodos de aluminio.

Tabla 4.3: Valores de capacitancia de condensadores de aluminio con dos tipos de electrolitos. Con dimension de electrodos 30 x 5 mm y separación dieléctrica de 0.2 mm.

Tabla 4.4: Valores de capacitancia de condensadores de aluminio con dos tipos de electrolitos.

Tabla 4.5: Valores de capacitancia de condensadores planares de electrodos de r-GO.

Tabla 5.1: Resultados experimentales de capacitancias para el condensador interdigital.

Tabla 5.2: Comparación de capacitancias experimentales y simuladas.

Tabla 6.1: Especificaciones del producto CNC 3018.

Tabla 8.1: Longitudes para diez diferentes formas de flakes de óxido de grafeno reducido.

Tabla 8.2. Resumen estadístico después del tratamiento de datos de la Figura 8.10.

Tabla 9.1: Valores de capacitancias de condensadores planares con tres tipos de electrodos.

Tabla 9.2: Mejores valores de capacitancia para condensadores de aluminio C12-1, C12-2 y C12-3.

Tabla 9.3: Comparación de capacitancias experimentales y simuladas.

Tabla 10.1: Posibilidades de emplear condensadores planares, estimaciones cualitativas.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se presentan diversas formas de incrementar la capacitancia de condensadores planares. El enfoque es en su geometría y materiales con la intención de mejorar sensores basados en grafeno. En la primera parte de la tesis se mostrarán diferentes construcciones de condensadores planares con tres materiales diferentes para los electrodos: aluminio, cobre y óxido de grafeno reducido (r-GO). También se experimentan con varios materiales dieléctricos. Se mide y comparan los parámetros que determinan las propiedades de estos condensadores planares. En la segunda parte se presentan resultados de simulaciones numéricas en elementos finitos usando el software COMSOL Multiphysics; con lo cual se crea un modelo para predecir propiedades de condensadores planares. En la parte final de la tesis, se caracteriza electrodos de r-GO mediante técnicas espectroscópicas y microscópicas. Adicionalmente se muestran posibles aplicaciones para varios tipos de sensores, por ejemplo, sensores de humedad y biosensores.

ABSTRACT

In this work, various ways of increasing the capacitance of planar capacitors are presented, focusing on their geometry and materials with the intention of improving graphene-based sensors. In the first part, different constructions of planar capacitors with different electrode materials are shown: aluminum, copper and reduced graphene oxide (r-GO). Different dielectric materials are also studied and tested. Properties of these planar capacitor are measured and compared. In the second part, finite element simulations are done in COMSOL Multiphysics and a model is created to predict planar capacitors characteristics. Finally, r-GO electrodes are characterized by spectroscopic and microscopic techniques. Additionally, applications for improved graphene-based capacitor sensors are shown.

INTRODUCCIÓN

Los condensadores son fundamentales en la electrónica, ya que éstos se encuentran como componentes de sistemas; por ejemplo, filtros, osciladores, sintonizadores de frecuencia, sensores, solo para mencionar algunos. Sin embargo, tal vez su uso más importante esté aun en camino. Nos referimos al almacenamiento de energía en base a supercondensadores donde pueden llegar a ser fuertes competidores e incluso tal vez superar a las pilas o baterías al menos en aplicaciones donde se requiera rapidez en la carga y descarga. Imaginemos por un momento un futuro –no muy lejano– en el cual podamos cargar y descargar nuestros celulares en cuestión de 10 segundos. Todo esto es un reto en la actualidad (7). En la figura I observamos los diferentes tipos de condensadores más comunes que encontramos hoy en la actualidad con su respectivo símbolo, todos ellos son condensadores verticales. Observamos que para el caso de los condensadores planares no está en el marco general de esta representación gráfica que se puede encontrar en los libros de física, a pesar de ser muy útiles no están aún categorizados.

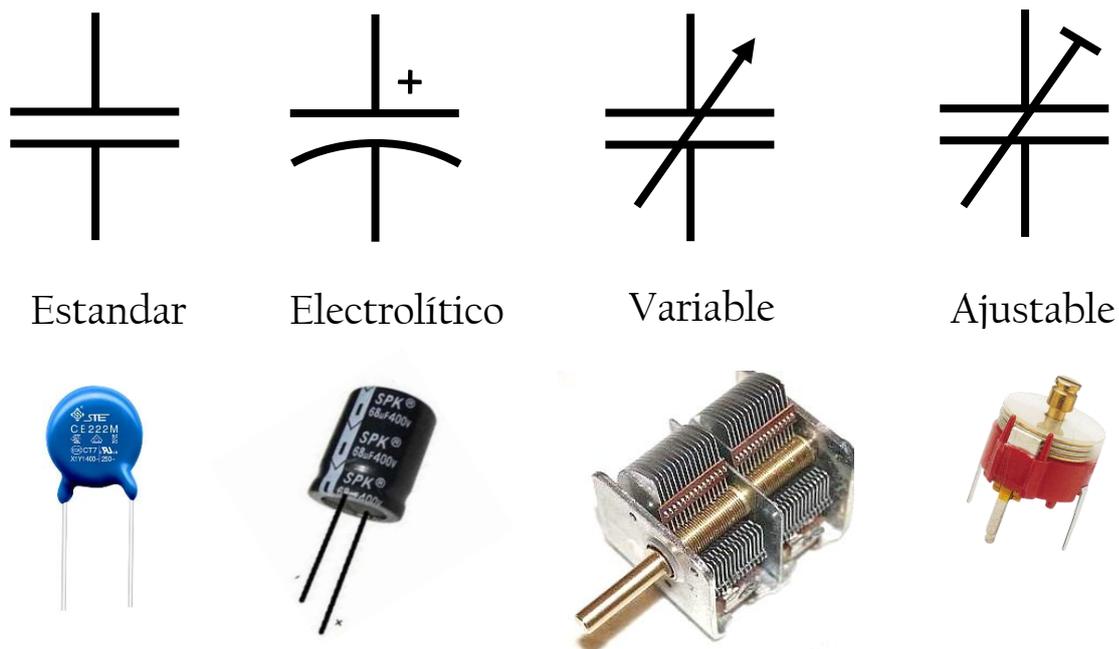


Figura I: Diferentes tipos de condensadores y sus símbolos

En la figura II se observa las características importantes del funcionamiento de los condensadores de placas paralelas, así como sus aplicaciones. Sin embargo, falta detallar las

afectará que parámetros se va a utilizar, por ejemplo, para sensores de humedad se necesita un cierto tipo de materiales en el dieléctrico como una cinta Kapton que, por ejemplo, por ser hidrofílico, ayuda a sensar mejor la humedad de un material. También, la referencia (9) usó un condensador interdigital para medir la cantidad de humedad en la piel, esto es debido al incremento en la capacitancia debido a las propiedades del dieléctrico, en este caso, el agua (9). Ahora bien, cuando hablamos del tipo de geometría del sensor, la mayoría de éstos utilizan geometría interdigital por ser la que más hasta ahora da valores altos de capacitancias. EL uso extensivo de los electrodos interdigitales para aplicaciones en sensores empezó en el año de 1960, cambiando el área del sensor, el número de electrodos o “fingers”, y el espaciamiento entre ellos, se puede controlar la amplitud de la señal de salida (10).

Para el cálculo de la capacitancia cuando un campo eléctrico es aplicado a estos condensadores planares; existe el método de Elementos finitos (FEM) el cual se usa en un software de modelado llamado COMSOL Multiphysics. Una de las características importantes de este método es que se basa en particiones de cuadrículas no estructuradas, lo cual hace que FEM sea más flexible con respecto a la geometría. En el post procesamiento de esta simulación, se observará superficies en 3D de la geometría en donde se muestra la distribución de campo eléctrico, superficies equipotenciales además del valor de capacitancia obtenida mediante las ecuaciones de Maxwell.

Existen diversos parámetros que caracterizan a un condensador planar, desde las dimensiones de los electrodos, la separación entre ellos, el tipo de geometría del condensador, hasta el tipo de material a utilizar (tanto en los electrodos como en el sustrato, el dieléctrico). Otro parámetro importante es la técnica de fabricación de estos condensadores, existen diversas técnicas como los llamados “Etching”: grabado, también tenemos litografía láser, spin coating para la deposición del material en capas delgadas en sustratos y más. En esta tesis se utilizará la técnica de Etching y también de spin coating, con ésta última técnica obtendremos electrodos basados en grafeno. Se abre una nueva era con los electrodos basados en grafeno el cual tiene un gran potencial para el almacenamiento de energía, ya que el grafeno tiene una alta área de superficie teórica de $2230 \text{ m}^2/\text{g}$, con una excelente conductividad eléctrica produciendo así los llamados supercondensadores de alta potencia (7), sin embargo, la convencional estructura “sándwich” de estos capacitores limita su integración en circuitos electrónicos. Es por ello que en el presente trabajo buscamos construir un condensador con otras geometrías planares que den mejores resultados en las propiedades. Por otro lado, el grafeno es un material con características muy importantes para el estudio de la física de la materia condensada, es considerado un material muy importante en nano electrónica (11). También permite el estudio

de fonones y espectroscopia Raman (5) (12) (13). La dificultad hasta antes del 2004 era detectar una monocapa de grafeno; pero fue en ese año en que Geim y Novoselov, pudieron obtener grafeno por medio de la técnica de exfoliación micromecánica. Esta técnica se ha ido desarrollando arduamente desde entonces, con la ayuda de un instrumento sencillo, como es el microscopio óptico, y espectroscopia Raman. La espectroscopia Raman es una herramienta muy valiosa para el estudio de las propiedades de los materiales (13), y poder obtener información acerca del grado de desorden de la red así como el orden de apilamiento (14) (15), es también una técnica no destructiva y no requiere una preparación especial de la muestra a analizar, es ideal para estudios de dispositivos que serán hechos a partir de muestras de grafito (16).

Ahora nos enfocaremos en una geometría en particular; el llamado “interdigital”, pero ¿Por qué esta geometría? Nos remontamos al año de 1891 en donde Nicola Tesla ya había hecho el primer condensador con electrodos interdigitales, hizo un arreglo de placas rectangulares inmerso en un líquido aislante. La capacitancia total del “electrical condenser” se incrementa aproximadamente en forma lineal con el número de placas (10). Las expresiones teóricas para calcular la capacitancia entre bandas coplanares aparecieron en 1920 (10). Una de las razones del por qué se usa electrodos interdigitales en los condensadores, es para incrementar la longitud efectiva y por lo tanto la capacitancia entre los electrodos (10). Ahora bien, el diseño de los condensadores no puede estar limitado a solo la estructura interdigital (10), ya que lo que se busca es mejorar las propiedades del capacitor cambiando el material conductor, el dieléctrico, y la geometría de los electrodos planares. El orden de importancia de estos parámetros se verá durante el desarrollo de esta tesis.

CAPÍTULO 1

ASPECTOS GENERALES

1.1 Antecedentes

Al inicio de esta tesis partimos de un artículo muy interesante publicado en el 2014 de la revista Nature Communications (7), el cual describe el proceso de realizar supercondensadores de óxido de grafeno reducido a partir de óxido de grafito al hacer incidir un láser compuesto en un quemador de DVD (LightScribe DVD burner). Presentaron una manera ventajosa de producir supercondensadores escalables. Sin embargo, encontramos una desventaja, el quemador de CDs en la actualidad es un equipo difícil de encontrar por ser discontinuado, entonces buscamos la manera de obtener electrodos basados en grafeno a partir de un equipo CNC3018 con el mismo principio de incidencia del láser. Recordar que el objetivo general de esta tesis es obtener condensadores planares con capacitancias altas para aplicarlos en sensores. En el 2011 el artículo (17) obtuvo electrodos de grafeno de una, dos y tres capas a partir de técnicas químicas como CVD y físicas como la incidencia de un láser, obteniendo condensadores planares de 1cmx1cm con capacitancias obtenidas de 3.33 μ F y 35 μ F respectivamente, utilizaron un sustrato de cuarzo y un electrolito de ácido fosfórico (H₃PO₄). En ese mismo año el artículo (18) obtuvo condensadores planares con electrodos de óxido de grafeno reducido pero esta vez con geometría circular, de bandas simples e interdigitales, obteniendo capacitancia del orden de mF. Otro artículo reciente publicado este año 2021 (19) también obtiene supercondensadores de óxido de grafeno reducido de geometría interdigital mediante la incidencia de un láser obteniendo una capacitancia de 13.8mF/cm², estos electrodos fueron caracterizados mediante técnicas microscópicas y espectroscópicas. En otro artículo interesante (20), utilizan la técnica de Ablación laser para obtener electrodos de grafeno impregnando con partículas de Ti, Ni y Sn y obtienen una capacitancia de 18.58mF/cm². Esta técnica la apliqué para mi tesis de licenciatura para producir nanopartículas de plata. El método de producción de otros supercondensadores se puede producir a gran escala según [18]. Con respecto a la aplicación de sensores, el artículo de Scott Truong (9) , en donde usa un condensador interdigital para sensar la humedad en la piel, esta cantidad de humedad es proporcional al incremento de capacitancia debido a las propiedades dieléctricas que tiene el agua (9). Otro artículo (21) utiliza también condensadores interdigitales para determinación de cantidad de

azúcar presente en soluciones azucaradas, el artículo (22) utiliza geometría interdigital para sensor dulzura (glucosa), la salinidad (NaCl), acidez (HCl), amargura (quinina-HCl) y umami (glutamato monosódico). El artículo (23) es un review el cual presenta un estudio comparativo de sensores de humedad con tres materiales de electrodos, keratin, óxido de grafeno, fibras de carbono Otro artículo interesante es el (24), publicado en 2021 ya que se aproxima al estudio de esta tesis, aquí realizan micro supercondensadores con nanocables de óxido de cobre (copper oxide nanowire) con geometría interdigital obteniendo valores de capacitancias de 257mFcm^{-2} y cuando agrega una solución de electrolito de KOH aumenta la capacitancia a 659mFcm^{-2} . En esta tesis también se hizo experimentos con cobre y se agregó electrolito de KOH con nuestra propia metodología y observamos como también aumenta la capacitancia en el orden de mili faradios. El artículo (25) publicado en 2020 es de suma importancia también, ya que es un review de las aplicaciones de condensadores interdigitales para sensores. Muestra tablas de todos los condensadores investigados hasta la fecha, con sus respectivos tipos de material de electrodos, sustrato y para que campo es aplicado: biomédico, remediación ambiental o en la industria.

En la tabla 1 vemos que varios de los artículos y tesis de los últimos años (incluidos estos tiempos de pandemia) se han enfocado en el estudio y construcción supercondensadores basados en grafeno con geometría interdigital para la aplicación en sensores. También existen reviews, de estudios anteriores en donde varían el tipo de electrodo con materiales dopados de grafeno, hidrogeles conductores, etc. En la presente tesis se ha hecho otras geometrías de condensadores que superarían a las actuales geometrías interdigitales. Sin duda alguna estamos en un campo de investigación innovadora para solucionar un problema específico de la sociedad. En la tabla 1 se observa las referencias publicadas por año que se tomaron en cuenta en esta tesis:

Tabla 1: Estudio bibliográfico de investigaciones en condensadores interdigitales de materiales basados en grafeno para aplicaciones en sensores y más.

Año	Autor Principal	Geometría del condensador planar	Aplicación en Sensores y dispositivos microelectrónicos	Referencia
2021	Ronggang Han	Interdigital	Sensores de temperatura en la piel. Utilizan electrodos de r-GO debido a la incidencia de láser	(26)
2021	Shuyang	Interdigital	Detección de gases de NO ₂	(27)
2021	Daniel Matatagui	Interdigital	Sensores ultrasensibles para detección de gases de NO ₂	(28)
2021	BalwantKr Singh	Interdigital	Dispositivos microelectrónicos.	(24)
2021	Chenguang Zhu	Interdigital	Dispositivos microelectrónicos. EL método de construcción es por ablacion láser, con particulas impregnadas de TI, Ni y Sn	(20)
2021	Laura Fornasini	Interdigital	Dispositivos microelectrónicos a gran escala y menor costo de producción. Utilizan electrodos de TiO ₂ - grafeno con H ₃ PO ₄ y H ₂ SO ₄ como electrolitos. Obtienen capacitancia de 9.9mF/cm ⁻²	(29)
2021	Shahid Bashir	Variado	Supercondensadores flexibles basados en hidrogeles conductores. Industria electrónica de dispositivos a escala micro.	(3)
2021	Md Tanvir Uddin Malik	Variado	Review. Estudio de los artículos que estudiaron supercondensadores basados	(30)

			en grafeno.	
2020	H. Hammouche a	Interdigital	Estudio comparativo de las características para sensores de humedad.	(23)
2020	NasrinAfsari manesh	Interdigital	Review. Historia de las aplicaciones en sensores para sectores en biomedicina, medio ambiente e industrial.	(25)
2020	HuilongLiu	Bandas	Componentes electrónicos flexibles funcionalizados. (electrodos de Fe ₃ O ₄)	(31)
2020	Congcong Zhu	Interdigital	Sensores de humedad. Dispositivos de control de la salud.	(32)
2020	Xiang Yu	Interdigital	Sensor de gas de amonico	(33)
2020	Yongyong Zhuang	Interdigital	Sensores pizeoeléctricos a nanoescala para dispositivos biológicos implantables	(34)
2018	Yalei Zhao	Interdigital	Sensores de humedad	(35)
2016	Md. Rajibur Rahaman Khan	Interdigital	Determina sabores: dulce, salado, ácido, amargo, etc.	(22).
2016	Chia-MingYang	Interdigital	Detección de gas de acetona. Utilizaron una monocapa de grafeno como electrodo (Técnica CVD)	(36)
2016	GengzhiSun	Interdigital	Electrónica flexible. Usan electrodos basados en grafeno y H ₂ SO ₄ como electrolito.	(37)
2013	Mohd SyaifudinAbdul Rahman	Interdigital	Sensores. Detección de endotoxinas presentes en alimentos producidas por bacterias.	(38)

2012	N. Angkawisittpan	interdigital	Determina la cantidad de azúcar contenida en soluciones azucaradas	(21).
2009	Scott Truong	interdigital	Mide la cantidad de humedad en la piel.	(9).

Planteamiento del problema

1.2 Problema general

Existen sensores que utilizan condensadores para poder sensar diversas sustancias, por ejemplo, están los sensores de humedad, sensores de humo, sensores bilógicos, etc. En la actualidad se presentan condensadores verticales, tipo sándwich, que ha tenido muchas desventajas a la hora de sensar diversas sustancias. Pero también se sabe que la geometría planar de un condensador puede dar mejores respuestas a la hora de sensar. Entonces ¿Cómo podemos mejorar estos condensadores planares?

1.2.1 Problema específico

- ¿Cuáles son los parámetros que condicionan el valor de capacitancia de estos condensadores planares?
- ¿Qué metodología se utiliza para entender estas propiedades a nivel teórico, experimental y de simulación?
- ¿Qué tan fácil será construir un condensador planar de electrodos de óxido de grafeno reducido (r-GO)?
- ¿Qué distribución tendrá la muestra en solución del material basado en grafeno sobre el sustrato? ¿Será homogéneo?

1.3 Formulación de los objetivos

1.3.1 Objetivo general

Investigar formas de incrementar la capacitancia de condensadores planares, enfocando en su geometría y materiales, con la intención de mejorar varios tipos de sensores basados en estos dispositivos.

1.3.2 Objetivos específicos

- Construir condensadores planares utilizando diferentes materiales y sugerir nuevas geometrías.
- Medir las propiedades de estos condensadores y compararlas.
- Hacer simulaciones en elementos finitos (en COMSOL) y crear un modelo para predecir propiedades de los condensadores planares.

- Aplicar técnicas para la creación de formas de grafeno para utilizarlos como materiales para electrodos de condensadores planares.
- Caracterizar el óxido de grafeno reducido (R-GO) mediante la técnica de espectroscopía RAMAN y la técnica microscópica de microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Averiguar qué aplicaciones pueden tener estos nuevos condensadores. Mejorar los sensores que emplean condensadores interdigitales que usualmente están hechos de oro o platino.

CAPÍTULO 2

CONDENSADORES PLANARES

El condensador se encarga de almacenar la energía suministrada en una forma que puede ser devuelta al sistema. En esta tesis nos enfocamos en las aplicaciones de estos condensadores en sensores. Los avances en los campos de ensayos no destructivos (non destructive testing - NDT), sistemas microelectromecánicos (MEMS), telecomunicaciones, detección química, biotecnología (3), se emplean condensadores planares con geometría interdigital y más aún en el campo de los sensores. Existen diversos parámetros a tener en cuenta en un sensor planar, por ejemplo, su diseño geométrico, el tipo de material de los electrodos, el tipo de dieléctrico, la metodología para su fabricación, diseño de optimización, modelamiento numérico, analítico, etc. (3). La geometría interdigital, es una geometría basada en patrones periódicos en forma de “dedos” paralelos, (ver figura 2.1) el cual es usado para acumular capacitancia asociada a los campos eléctricos que penetran en la muestra del material a sensor o en el revestimiento sensible. Básicamente estos condensadores están compuestos por electrodos, el material dieléctrico y el electrolito. Por ejemplo; para los supercondensadores, llámase así a los condensadores que tienen altas capacitancias en el orden de Faradios, se han estudiado como electrodos de estos supercondensadores materiales carbonosos, óxido de metales de transición, polímeros conductores, y materiales basados en grafeno. Como se ha visto en otras publicaciones, el grafeno posee características extraordinarias como alta conductividad, excelente flexibilidad mecánica, estabilidad térmica, alta área superficial, etc. (3), el electrodo de grafeno también permite absorber la solución de electrolito en la matriz para permitir el contacto con electrolitos a nivel molecular. Además, por ser la superficie del grafeno nanoporosa proporciona canales adecuados para el transporte de iones (3).

Un sensor es un dispositivo cuya salida se puede cuantificar y cambiar con uno o más fenómenos físicos. Esta salida se puede utilizar para el control de diversos procesos. Desde 1960 se empezó a usar electrodos interdigitales para aplicaciones en sensores (3).

Usar geometría interdigital en condensadores planares para sensores es ventajosa ya que cuando se coloca una muestra para sensor, uno de los lados de la muestra a sensor va a interactuar con un lado del condensador planar con el campo eléctrico, magnético y acústico (3), dejando el otro lado de la muestra a sensor en interacción con el medio ambiente lo cual permite estar con contacto por ejemplo con gases, químicos, otras sustancias, el cuerpo humano, etc. Si la geometría del condensador solo tuviera una entrada para la muestra a sensor, sería dificultoso, de repente hasta ya no se podría reutilizar el sensor. Otra ventaja sería la señal

de respuesta se puede mejorar con el número de “dedos” de la geometría interdigital, si queremos más valor de capacitancia, entonces podemos aumentar el número de dedos. El alto valor de capacitancia está relacionado con la señal de respuesta del sensor.

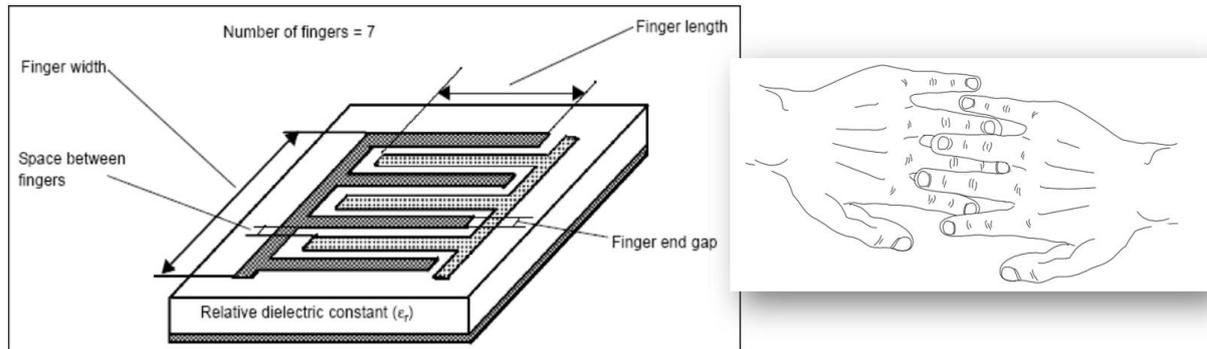


Figura 1: Características de la geometría interdigital en un condensador planar. El término interdigital refiere al termino “dedos” que se asemeja a la forma y posición de los electrodos. Adaptado de la referencia (2).

2.1 Principios físicos

Aplicando un campo eléctrico como por ejemplo el de un condensador (C), podemos obtener las características dieléctricas de un material que deseamos sensor. En la figura 2.1 observamos sensores capacitivos; llamaremos a la muestra bajo ensayo (MUT).

Por ejemplo, un cargamento de carne ha sido transportado de un país a otro, y ahora está en la aduana y queremos saber si la carne está en buen estado o si se han generado toxinas. Una manera de determinar esto es utilizando condensadores planares. En la figura 2.1 se observan tres diferentes geometrías de condensadores, cada una con su respectivo campo eléctrico. Son tres parámetros principales que nos pueden ayudar a determinar las características de este dieléctrico (la carne o MUT):

1. Un voltaje aplicado a los terminales del condensador.
2. Corriente medida.
3. Frecuencia de este sistema.

Si la MUT fuera una muestra puramente resistiva (sigue la ley lineal de Ohm), se podría fácilmente determinar sus características. Sin embargo, en general el sistema C + MUT es dependiente de la frecuencia, por lo tanto, podemos averiguar el grado de toxicidad que tiene el MUT contrastando con una tabla patrón. Este proceso es equivalente a medir la capacitancia del sistema C + MUT. Lo que se ha generado es una capacitancia conteniendo un material con constante dieléctrica ϵ , lo cual hace variar el valor y la distribución geométrica campo eléctrico. El concepto de resistencia en este ejemplo se transforma en el concepto de impedancia (Z). El

MUT que consideramos tiene comportamiento dieléctrico y el sistema C + MUT; es dependiente de la frecuencia.

$$Z = R + jX_c \dots (2.1)$$

$$X_c = \frac{1}{\omega C} \dots (2.2)$$

$$\omega = 2\pi f \dots (2.3)$$

Donde:

R es la parte resistiva

X_c es la reactancia de C

f es la frecuencia de la corriente

Aplicando solo los dos primeros parámetros en corriente continua (DC) o corriente alterna (AC); la carne va a interactuar con ese campo eléctrico, en respuesta, la carne contaminada tendrá un valor de constante dieléctrica diferente a cuando la carne está en buen estado. Con esta característica dieléctrica podremos obtener un valor de capacitancia variable. Para que haya diferencias significativas en los valores de capacitancias al interactuar con un material externo (como la carne) tenemos que asegurarnos que el condensador tenga capacitancias altas y que se pueda ver esta diferencia.

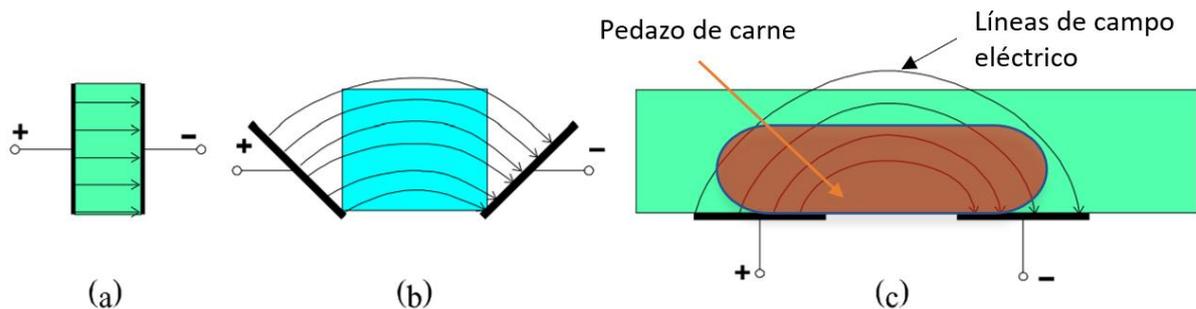


Figura 2.1: Distribución de campo eléctricos (Fringing field) para a) Condensador vertical b) Condensador en cono c) condensador planar con un solo acceso a MUT. Adaptado de la referencia (3).

Las propiedades dieléctricas de un material cambian cuando este material está en interacción con cambios físicos químicos u otras propiedades estructurales de un material entonces las mediciones de dielectrometría (3), proporcionan valiosa información para la evaluación indirecta no destructiva de diversos parámetros de una muestra que se requieren sensor para varias aplicaciones en la industria. Y lo mejor está en que este sensor planar puede ser utilizado varias veces. El problema en este tipo de tecnologías radica en determinar la distribución del campo eléctrico cuando tenemos un determinado tipo de geometría, y propiedades del material.

2.2 Fabricación del condensador planar

2.2.1 Sustrato

Existen sustratos hidrofílicos e hidrofóbicos. Por ejemplo, si queremos sensar humedad de un material en bulk (sólido o conglomerado) necesitaríamos que el sustrato sea hidrofóbico, ya que la absorción de humedad en el sustrato no sería deseable debido a que alteraría los resultados. Sin embargo, si queremos sensar humedad de una sustancia en estado líquido usualmente se usa sustratos hidrofílicos, ya q el cambio en las propiedades del sustrato esta correlacionando con el cambio de propiedades del material. Otro material interesante es el Kapton (Polyimide) es el material que hemos usado en la presente tesis. La Poliimida es un material con excelentes propiedades mecánicas, elevada resistencia térmica y a los agentes químicos, pueden operar el Kapton a temperaturas hasta los 350°C. Poliimida es un material ligeramente hidrofílico, es capaz de absorber hasta 3% de humedad. La permitividad dieléctrica del agua es $\epsilon_r \approx 80$ y de la polyimida seca es de $\epsilon_r \approx 3$, por lo tanto, si añadimos pequeñas cantidades de agua al polymida, la permitividad del polymida aumentaría un 30% más. Entonces el Kapton es un buen material para sensar humedad. Otro material es el Teflón, que es hidrofóbico, también tenemos el Kapton Type FN, el cual es como un “sándwich”, en los extremos es de teflón y en el centro está el Kapton. Por ejemplo, si queremos sensar una muestra”X” y no queremos que el resultado de la medición dieléctrica se contamine con la absorción de la humedad, entonces usamos KaptonType FN. La referencia (3), menciona también al G10 board basado en fibra de vidrio, polímeros que al ser dopados se convierten en conductores que podrían servir de electrodos. También tenemos al Cuarzo, PVDF que comercialmente se llama Kynar, polímero semicristalino, también tenemos a la cerámica PZT. Por ejemplo, para sensores de detección de químicos, biológicos usar cobertores de hidrogeles resulta ser beneficioso.

2.2.2 Electrodo

Determinar que técnica de manufactura se va a utilizar para hacer los electrodos, dependerá de que características tenga el condensador: desde el tamaño de los electrodos, el tipo de material del sustrato, a qué condiciones ambientales se va a trabajar como por ejemplo temperatura, acidez, presión, factores económicos, limitaciones en los parámetros de un modelo u algoritmo. A continuación, veremos que técnica de manufactura resulta ganadora para el diseño de condensadores interdigitales. Por ejemplo, la técnica de tecnología de micrómetro y submicrometro, los electrodos se forman mediante patterning sputterd (patrones de deposición de metal en una superficie) o recubrimientos metálicos pulverizados o vaporizados de Al, NiCr, Au, La técnica de **spin-coating** es usada para obtener capas ultradelgadas de un material, y

justamente fue esta técnica la que se utilizó en esta tesis para obtener nuestros electrodos basados en grafeno. Las principales maneras para hacer patrones de metales son el Liftoff y el Etching. Esta técnica de etching también se presentará en esta tesis, consiste en depositar una película fina de metal seguida de una máscara estampada con el diseño que queremos, (por ejemplo, para hacer etching de cobre), luego la estructura se somete a un proceso de grabado, que elimina el metal de las áreas expuestas. Luego se quita la máscara, dejando el metal estampado con los patrones que queremos. La técnica tiene límites con respecto al tamaño de los electrodos, el mínimo tamaño de electrodos está limitado por la longitud de onda de la fuente utilizada para el paso de litografía. Los avances en nanotecnología están desarrollando nanoelectrodos factibles utilizando métodos nuevos, por ejemplo, mediante autoensamblaje y manipulando nanotubos (3). Justamente para utilizar electrodos basados en grafeno, se han reportado electrodos de 24 nm de espesor (3).

2.2.3 Electrodo basado en grafeno:

Se abre una nueva era con los electrodos basados en grafeno el cual tiene un gran potencial para el almacenamiento de energía, ya que el grafeno tiene una alta área de superficie teórica de $2230 \text{ m}^2/\text{g}$, con una excelente conductividad eléctrica produciendo así los llamados supercondensadores de alta potencia (7), sin embargo, la convencional estructura “sándwich” de estos capacitores limita su integración en circuitos electrónicos. Es por ello, que en el presente trabajo buscamos construir un condensador con otras geometrías planares que den mejores resultados en las propiedades.

2.3 Modelamiento

Siempre es posible determinar (empleando fórmulas o modelamiento) la distribución de campos eléctricos para condensadores de placas paralelas (tipo sándwich), cilíndricos y esféricos. Pero cuando hablamos de condensadores planares la distribución de campo eléctrico es difícil de describir con las simples expresiones algebraicas que se conocen (3).

Sin embargo, presentamos un modelo llamado modelo continuo. Este modelo proporciona una descripción matemática del medio en términos conocidos de la permitividad dieléctrica compleja. También se encuentra el modelo de elementos finitos, que justamente fue este modelo que se hizo en esta tesis mediante el programa COMSOL Multiphysics.

2.3.1 Capacitancia: Cálculo en elementos finitos

Una de las características más importantes del método de elementos finitos (FEM) es que se basa en particiones de cuadrículas no estructuradas, lo cual hace que FEM sea más flexible con respecto a la geometría (39). Lo que hace es hallar el campo eléctrico en cada una de las particiones y luego con ello obtener valores de capacitancias, imágenes de cómo sería la

distribución de campo eléctrico, superficies equipotenciales en esa determinada geometría, Por lo tanto, es una buena herramienta para poder predecir las propiedades de los condensadores antes de construirlos físicamente. COMSOL Multiphysics es una herramienta interactiva aplicado a la física e ingeniería. Este software permite el modelado y simulación de cualquier fenómeno físico de una manera que sea fácil de implementar (39). En el software viene preinstalado diferentes librerías para tópicos como ingeniería química, módulos MEMS (sistemas micro-electro-mecánicos), mecánica estructural, etc. En esta presente tesis solo se seleccionará la parte electrostática del módulo MEMS. Se mostrará como abordar un problema de electrostática en 3D, primero se crea la geometría, luego se realiza un análisis Mesh (de malla) y se calcula la capacitancia utilizando condiciones en opciones “terminal” y “boundary”. Ver figura 2.3.

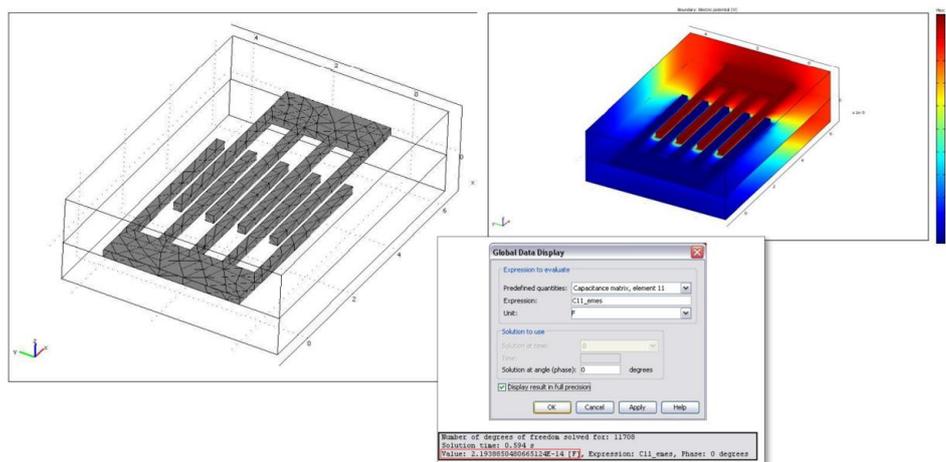


Figura 2.3: Creación de la malla en la estructura interdigital de un condensador planar. Cálculo de la capacitancia.

CAPÍTULO 3

MANERAS PRÁCTICAS Y SENCILLAS DE CONSTRUIR UN CONDENSADOR PLANAR

En este capítulo se mostrarán técnicas sencillas y fáciles para construir condensadores con un material fácil de conseguir, con alta conductividad, a bajo costo y, además, con el control de parámetros como espesor, tamaño, homogeneidad de superficie: El cobre. Hacer varios experimentos directamente con el material basado en grafeno para los electrodos podría resultar costoso y tedioso. Con el cobre o aluminio podríamos hacer pruebas de ensayo -error sin tener que preocuparnos por la limitada cantidad de material a utilizar y, teniendo información de los parámetros importantes que constituyen un excelente funcionamiento de un condensador planar, a esto añadiendo también electrolitos, entonces podríamos obtener resultados a priori para después aplicarlo con el grafeno directamente (que será mostrado más adelante dentro de este capítulo).

3.1 Preparación del electrolito

Según las referencias (40) y (7), un condensador puede aumentar su capacitancia por el tipo de electrolito que tiene, es decir, si éste tiene una alta conductividad iónica, pues habrá un aumento significativo de la capacitancia (40). Existen los llamados electrolitos acuosos como el hidróxido de potasio (KOH) y los electrolitos orgánicos, los cuales tienen menos reactividad con los electrodos, es decir, lo corroen menos (40). Para el presente trabajo hemos utilizado el hidróxido de potasio y un electrolito extraído de un condensador comercial.

3.1.1 Electrolito de Hidróxido de Potasio

Se obtuvo hidróxido de potasio (KOH) a 6M. Primero pesamos 6.72g de KOH en polvo, luego lo mezclamos con 20 ml de agua destilada. Mezclamos. Finalmente, todo el sistema pasa por el agitador magnético a 50°C por 30 minutos. Ver figura 3.1



Figura 3.1: Procedimiento para obtener el electrolito de hidróxido de potasio (KOH) a 6M.

3.1.2 Electrolito de un condensador comercial

Quisimos saber la reacción cuando colocábamos un electrolito extraído de un condensador comercial. Este electrolito por ser volátil tenía que aplicarse al nuevo condensador al instante de haberse extraído. En la figura 3.2 podemos observar en la parte final una tira de papel de color marrón, éste vendría a ser nuestro electrolito. También observamos tiras de aluminio del cual es compuesto este condensador comercial.

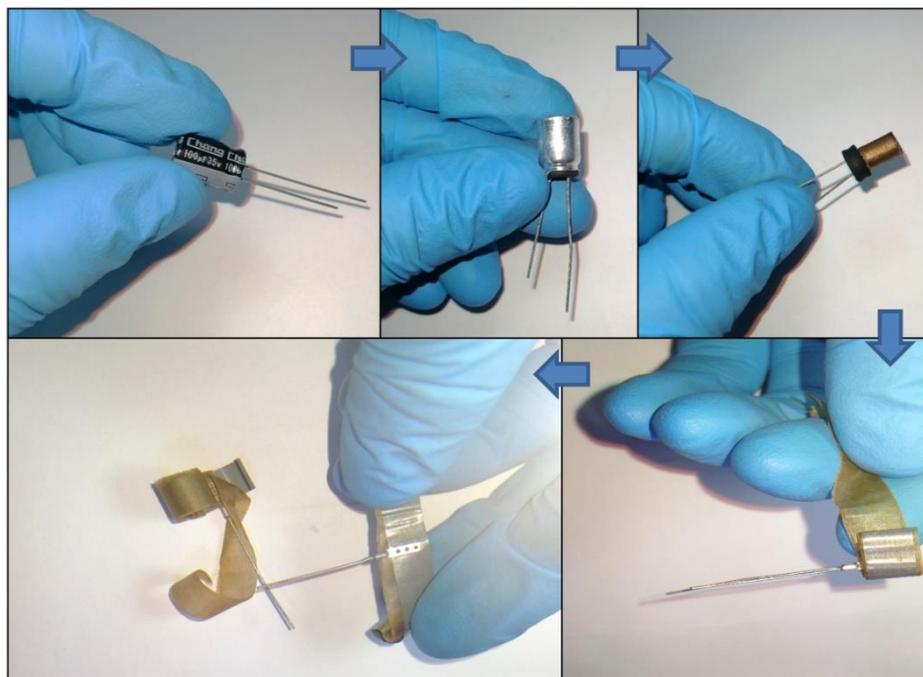


Figura 3.2: Desarmando un condensador comercial de 100uF.

3.2 Electrodo de cobre

Entonces partimos de la manera en cómo construir condensadores con electrodos de cobre. ¿Alguien podría decir “es fácil, solo juntas dos placas de cobre de la forma planar y listo”, pero ¿Qué hay si queremos construir la geometría interdigital u otra geometría? Pues la respuesta está a continuación: etching copper o en español: grabado en cobre. En términos generales se dice grabado en metal, este puede ser de cobre o aluminio. En esta investigación se utilizó el grabado en cobre utilizando la técnica del planchado y la serigrafía (utilizando una malla de seda). A esto añadiremos los electrolitos preparados anteriormente para saber cómo cambia la capacitancia, mostraremos el respectivo procedimiento.

3.2.1 Grabado en cobre (etching)

La técnica del planchado es relativamente fácil de hacer, ya que hay muchos “trucos” que con la experiencia se va adoptando para una mejor precisión. Los materiales utilizados fueron:

- Plancha de cobre sobre un sustrato hecho de baquelita
- Ácido férrico
- Una plancha casera
- Papel couché
- Lapicero de tinta indeleble

Ya elaborado los diseños previamente en Corel Draw, se imprime con una impresora láser en papel couché. Luego se procede a colocar el papel couché impreso en el sustrato de cobre y, con la plancha lo suficientemente caliente, se procede a planchar haciendo una ligera presión sobre el contenido de la impresión. El papel con la tinta queda adherida al sustrato, luego todo ello se sumerge a un balde con agua dejando que el papel se desprenda solo. Luego de ello quedará una mancha oscura que recorre el diseño que queríamos y que vendría a ser la tinta adherida al cobre. Con un lapicero de tinta indeleble procedemos a rellenar algunos espacios en donde la tinta no ha sido adherida al cobre y que es necesario completar ya que al momento de sumergir todo el sustrato de cobre en el ácido férrico; éste desprenderá todo el cobre de la baquelita y dejará solo lo que estaba con tinta. En la figura 3.3 se puede observar el proceso de esta técnica.



Figura 3.3: Proceso de grabado en cobre mediante la técnica del planchado.

Hay que tomar en cuenta que el sustrato de cobre con la baquelita puede estar sumergido máximo unos 35 minutos para nuestro caso. Si se deja por más tiempo el ácido podría corroer también la tinta y desprender absolutamente todo el cobre de la baquelita.

Los inconvenientes de esta técnica es que para diseños de orden menor a 0.5mm de espesor es más complicado de hacer. Por ello se introduce la técnica de serigrafía, esta técnica es empleada en el método de reproducción de documentos e imágenes sobre cualquier material, y consiste en transferir una tinta a través de una malla tensada en un marco. El paso de la tinta se bloquea en las áreas donde no habrá imagen mediante una emulsión o barniz, quedando libre la zona donde pasará la tinta. Los materiales son:

- Una malla tensada
- Tinta
- Papel canson
- Mesa de luz

Primero se imprimen los diseños sobre papel canson, luego se procede a plasmar los diseños a una malla. Se sitúa la malla unida a un marco para mantenerla siempre tensa, se hace pasar la tinta a través de la malla aplicando una presión moderada con un rasero, que comúnmente es de caucho. Para una mejor precisión se encuentra la técnica del grabado que utilizan los comerciantes de grabado para placas con nombres, por ejemplo. La técnica de grabado puede alcanzar un espesor de 0.1mm y eso es bastante bueno para la geometría que vamos a utilizar. Para más información de esta técnica ver el video de la referencia (41).

3.2.2 Construcción manual del condensador de Cu sin electrolito

Los parámetros a tener en cuenta para la construcción de nuestro condensador planar son los siguientes:

- Espesor de la lámina de cobre

- Área de del electrodo
- Separación entre ambas placas (separación dieléctrica)
- Tipo de sustrato

En la figura 3.4 se observa el condensador planar con electrodos de cobre de 0.1mm de espesor, área de cada electrodo de 30x5mm y la separación dieléctrica es de 0.1mm. Todo ello sobre un sustrato de mica PVP de área 28x52mm aproximadamente. Se utilizó una cinta Kapton (cinta de color amarilla) para poner sujetar los electrodos al sustrato. Tener en cuenta que, para separar los electrodos a esa distancia de 0,1mm se utilizó un pedazo de cobre del mismo espesor.

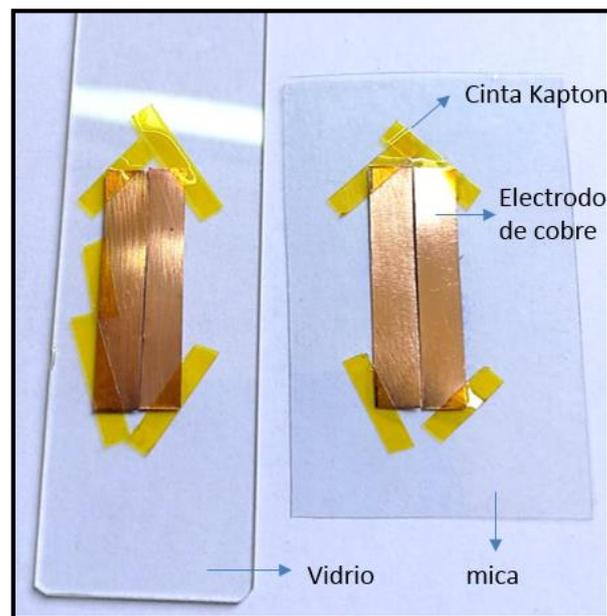


Figura 3.4: Construcción de condensadores planares en diferentes sustratos.

3.3 Electrodo de aluminio

Se utilizó un material aún más fácil de conseguir, como son las láminas de aluminio que se puede encontrar en cualquier mercado. Se realizó el mismo procedimiento como el del cobre para construir los condensadores planares.

3.3.1 Construcción manual del condensador de Al sin electrolito

Al igual que en el procedimiento anterior con el cobre; sobre una mica de 28x52mm se colocó dos bandas de aluminio (espesor 0.01 mm), la distancia de separación entre estas bandas es de aproximadamente 0.5cm. Sobre cada bandita se colocó un pedazo de cinta Kapton (necesario para sujetar el electrodo). En la figura 3.5 se observa dos maneras de colocar la cinta Kapton (hay muchas más).



Figura 3.5: Construcción de un condensador de aluminio.

3.3.2 Construcción manual del condensador de Al con electrolito

Al igual que en el procedimiento con el cobre; se impregnó 5ml de hidróxido de potasio sobre un papel bond y se colocó encima del condensador planar (Figura 3.6 a). También hemos utilizado el electrolito ya impregnado obtenido de un condensador comercial (Figura 3.6 b). Cabe precisar que ésta no es la única manera de colocar un electrolito en este tipo de condensador, también veremos si la posición de colocar el electrolito influye en la medida de la capacitancia.

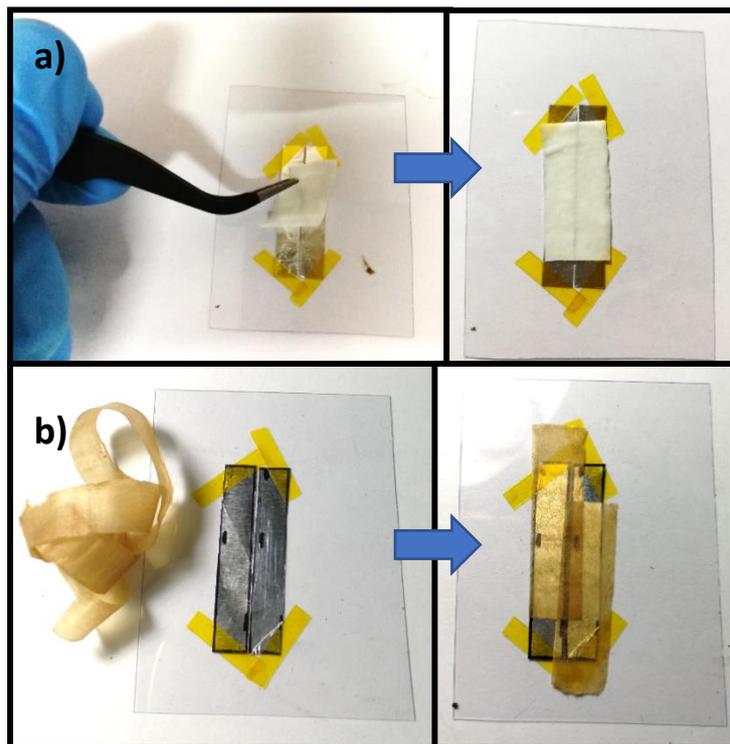


Figura 3.6: Procedimiento de adición de electrolito al condensador con electrodos de aluminio.

3.4 Electroodos basados en grafeno

En esta parte de la investigación se trabajó con dos soluciones basados en grafeno: La primera muestra es una solución de óxido de grafeno reducido (r-GO), obtenida en el laboratorio de películas delgadas de la UNI por el método de Hammer. A esta muestra llamaremos M1. La segunda muestra es una solución de grafeno en solución DMF comprada por internet del proveedor Aldrish. A esta segunda muestra la llamaremos grafeno Aldrish. Antes de ver como se construyó estos condensadores de grafeno teníamos que estar seguros de que método utilizar para construir los electrodos basados en grafeno. Se evaluaron dos técnicas de deposición de solución de grafeno.

3.4.1 Técnicas de depósito de la solución basada en grafeno sobre el sustrato (mica o pet)

Se tenía que estar seguro de la mejor distribución de la solución de basada en grafeno sobre el sustrato de mica y PET, es por ello que se evaluó dos técnicas de deposición como son las que veremos a continuación. Cabe mencionar que luego se procedió a caracterizar la superficie obtenida del electrodo basado en grafeno, mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (como veremos en el capítulo 8).

3.4.1.1 Técnica de spin coating

En la figura 3.7 mostramos el procedimiento para depositar uniformemente la solución basada en grafeno sobre el sustrato de plástico (mica) utilizando el spin coating que consiste en la dispersión de gotas en solución sobre la superficie de un sustrato. Como primer paso procedemos a sonnicar la solución basada en grafeno por un tiempo de 40 minutos. Previamente ya tenemos recortados las micas del tamaño del electrodo que queremos obtener, en este caso fue de 30x5mm cada uno. Lavamos. Ahora si ya estamos listos para usar el spin coating: agregamos 300 uL de la solución basada en grafeno sobre el centro del sustrato (Ver figura 3.7). Este sistema rotará a una velocidad de 300 rpm por 40 segundos a temperatura ambiente. Finalmente, hemos obtenido el sustrato de plástico mica cubierto con una capa delgada y uniforme de grafeno (estos vendrían a ser los electrodos de nuestro condensador, cada electrodo tiene 30 x5 mm de área) tal como se muestra en la figura 3.7 d, hay que tener en cuenta que se aplicó la técnica por separado, es decir, por cada electrodo. En la figura 3.7 d ya se ve armado los electrodos tal como deberían ir.

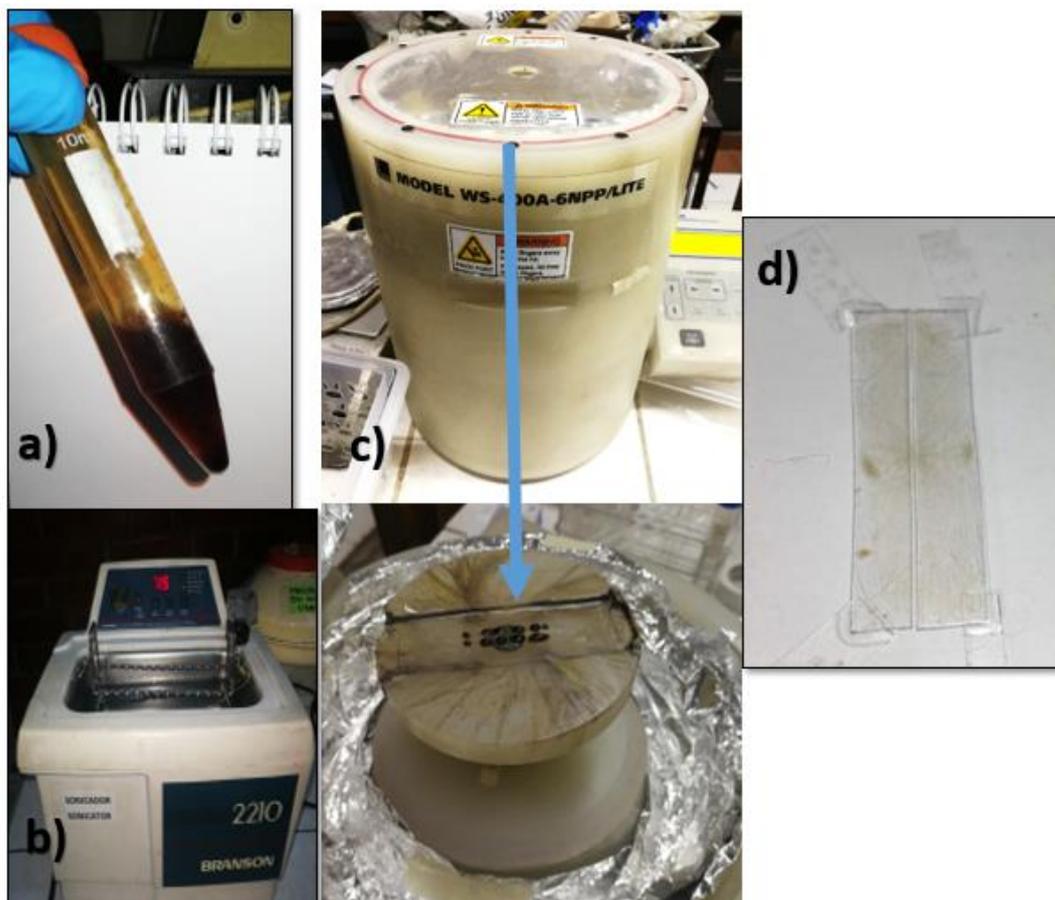


Figura 3.7: Procedimiento para depositar uniformemente la película fina de una solución de óxido de grafeno reducido por la técnica de spin coating a temperatura ambiente. a) Solución basada en grafeno, b) Ultrasonido, c) Equipo de spin coating y d) Electrodo basado en grafeno obtenidos a temperatura ambiente.

3.4.1.2 Técnica de secado al horno

Para realizar esta técnica realizamos el mismo procedimiento que en la figura 3.7 a y b, luego con una jeringa procedemos a insertar gotas sobre el sustrato de plástico. Colocamos este sistema en el horno a temperatura de 67°C por 40 minutos. Y se obtiene electrodos (de dimensiones $30 \times 5 \text{mm}$) más oscuros que por la técnica de spin coating, esto es porque agregamos más cantidad de muestra para el secado. Ver figura 3.8.

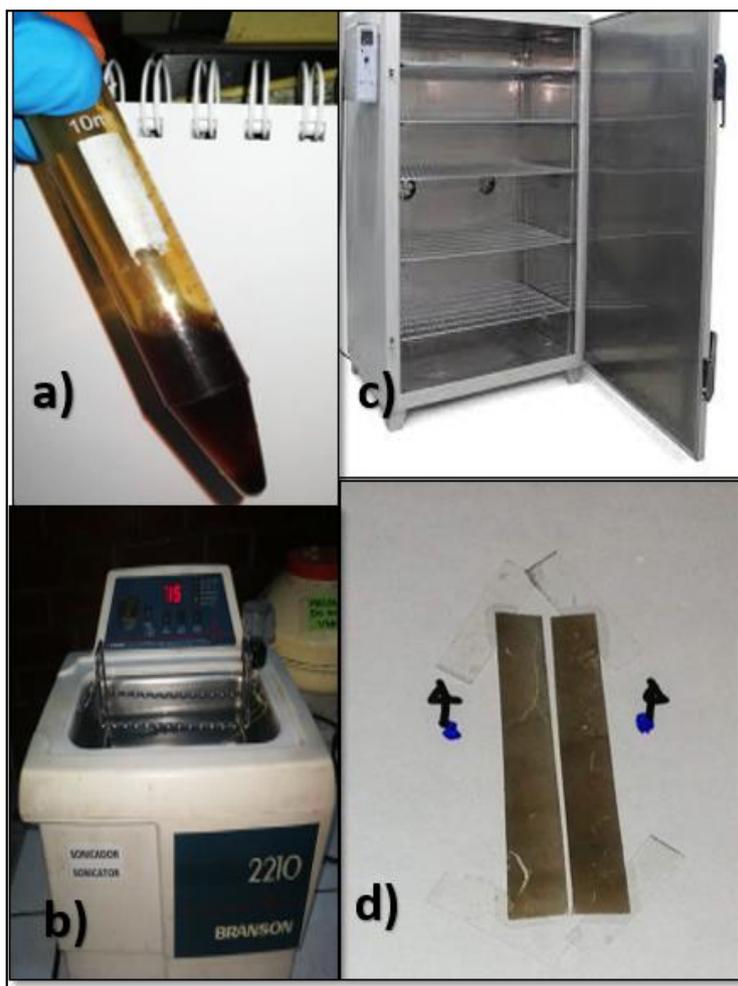


Figura 3.8: Procedimiento para depositar uniformemente la muestra de óxido de grafeno por medio de un horno a 67°C por 40 minutos.

3.4.2 Construcción manual del condensador sin electrolito para M1

Ahora procedemos a construir condensadores planares basados en grafeno de óxido de grafeno reducido (Muestra M1). Se usó M1 como electrodo depositado en una mica mediante la técnica de spin coating. Como vemos en la imagen 3.9, estos electrodos muestran una transparencia como si hubiera poca cantidad. Comenzamos a juntar los electrodos de la muestra M1 dejando espacio entre ellos de 0.2 mm. Sobre estos electrodos colocamos tiras de cobre de espesor 0.1 mm. Esto es para crear buenos contactos eléctricos y así poder medir con el capacitómetro. Finalmente colocamos una cinta Kapton para fijar el cobre en la mesa de trabajo y así también asegurar el contacto eléctrico por presión (Ver figura 3.9). La cinta Kapton tiene propiedades dieléctricas buenas según la referencia (7) y, comprobando con nuestro experimento, ésta cinta sí ayuda a incrementar la capacitancia.

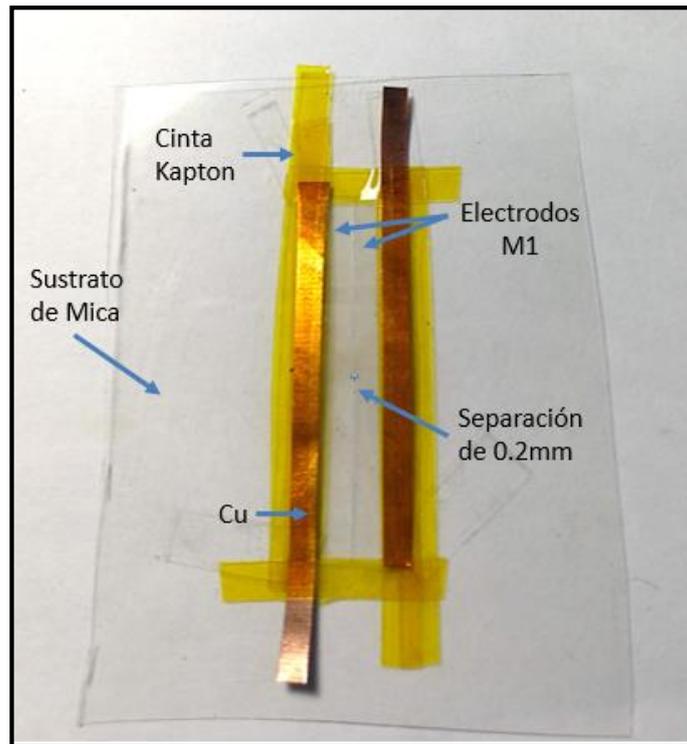


Figura 3.9: Construcción de un condensador con electrodos de grafeno M1 sin adición de electrolito.

3.4.2 Construcción manual del condensador con electrolito para M1

Según la referencia (40) y (7) un condensador puede aumentar su capacitancia por el tipo de electrolito que tiene, es decir, si éste tiene una alta conductividad iónica, pues habrá un aumento significativo de la capacitancia (40). Existen los llamados electrolitos acuosos como el hidróxido de potasio (KOH) y los electrolitos orgánicos, los cuales tienen menos reactividad con los electrodos, es decir, los corroen menos (40). Para el presente trabajo hemos utilizado el hidróxido de potasio (KOH) a 6M y el electrolito de un condensador comercial. A continuación, el procedimiento: Después de haber obtenido los electrodos con M1, procedemos a colocar ambos electrodos separados a una distancia de 0.5 mm. Colocamos los respectivos contactos como el cobre y encima la cinta amarilla Kapton (Figura 3.10). Al final impregnamos el KOH en un papel y rápidamente lo colocamos encima de nuestro arreglo. Medimos la capacitancia.



Figura 3.10: Figura en donde se muestra la adición de electrolito al condensador de electrodos M1.

Hasta este punto hemos visto nuestro método para fabricar manualmente los distintos condensadores de materiales como cobre, aluminio y oxido de grafeno reducido. Hemos visto que cuando se trataba de cobre y aluminio eran más fácil de construir. Sin embargo, cuando tratamos con electrodos basados en grafeno, debimos incluir otras técnicas para una mejor y precisa construcción. Utilizamos la técnica del spin coating y del secado y dijimos que teníamos que observar mediante la técnica SEM como había quedado la distribución de la solución basada en grafeno en nuestro sustrato PET o mica. En el capítulo 4 veremos los valores de las capacitancias obtenidas para estos condensadores construidos manualmente. Para los electrodos basados en grafeno observaremos la distribución de la solución en el sustrato de mica por la técnica de microscopia electrónica de barrido (capítulo 8), cabe resaltar que en esa sección mostraremos la distribución de la solución de grafeno Aldrish.

CAPÍTULO 4

MEDICIÓN DE PROPIEDADES DE CONDENSADORES PLANARES

En esta sección se presentan algunas propiedades de condensadores planares basados en nuevas geometrías que luego en la siguiente etapa de este proyecto serán producidos en alguna forma de grafeno, lo cual hará que se incremente su capacitancia en muchos órdenes de magnitud, no por la conductividad sino más bien por la superficie efectiva contenida en el área “planar”. Por tanto, el trabajo que se realizó tiene que ver con una simplificación muy ventajosa del método de hallar dichas propiedades. En vez de utilizar el material grafeno empleamos cobre, aluminio y en vez de desarrollar micro dispositivos empleamos escalamientos geométricos de estos. Entonces se han considerado variaciones en largo y ancho de electrodos rectangulares, así como, ancho y longitud de la separación dieléctrica (o equivalentemente gap de aire). Los resultados principales son: 1) la longitud del airgap es el parámetro más relevante de los condensadores horizontales; 2) el espaciamiento menor de la separación dieléctrica es también relevante pero solo en segundo lugar y 3) el ancho de los electrodos también influencia en la capacitancia, pero en menor grado que las dos primeras características. Aprovechando estas características se generan nuevas geometrías para condensadores planares con más capacitancia que aquellos encontrados en la literatura, por ejemplo, los condensadores interdigitales que son empleados en sensores.

4.1 Propiedades de condensadores planares de cobre obtenidos mediante la técnica del planchado y la malla.

Los parámetros de los condensadores planares de cobre que hemos estudiado son las siguientes:
(Ver figura 4.1)

- 1) **Longitud del airgap.** Entender por “airgap” como la separación entre los electrodos conductores, o también llamado separación dieléctrica. Parámetro más relevante y crucial.
- 2) **Separación dieléctrica.** O también, la medida de la longitud de separación dieléctrica.
- 3) **Ancho del electrodo.** Es la medida del ancho de nuestro electrodo conductor, en este caso, el cobre.

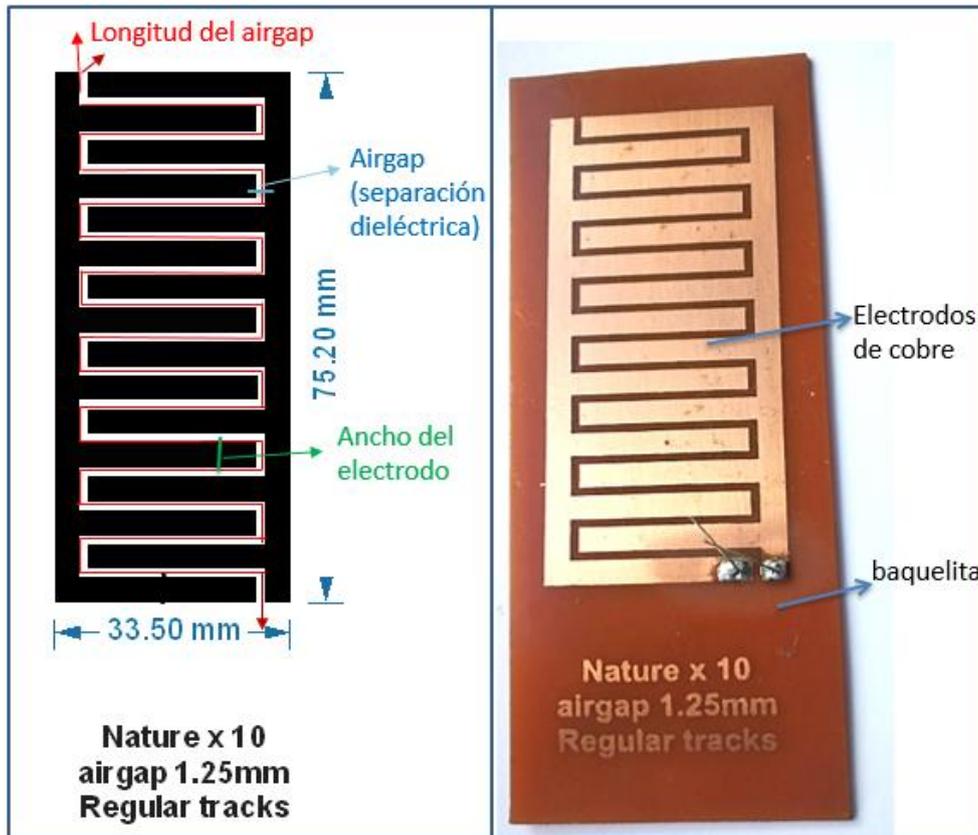


Figura 4.1: a) Diseño en Corell draw b) Etching impreso con la técnica del planchado.

Esta parte de la investigación se divide en tres geometrías: la geometría de bandas, geometría interdigital y la geometría modular. Comencemos a analizar la geometría de bandas por ser una de las más simples en realizar. Se mantuvo constante un airgap de 0.5mm y luego se fue aumentando el área a los costados. En la figura 4.2 observamos la dependencia de la capacitancia (en pF) con el aumento del área (mm^2) a los costados, Observamos un comportamiento ascendente de la capacitancia conforme se aumenta el área a los costados y eso es de esperar debido a que la capacitancia está directamente ligada al aumento del área.



Figura 4.2 a: Dependencia de la capacitancia vs el área en la geometría de bandas.

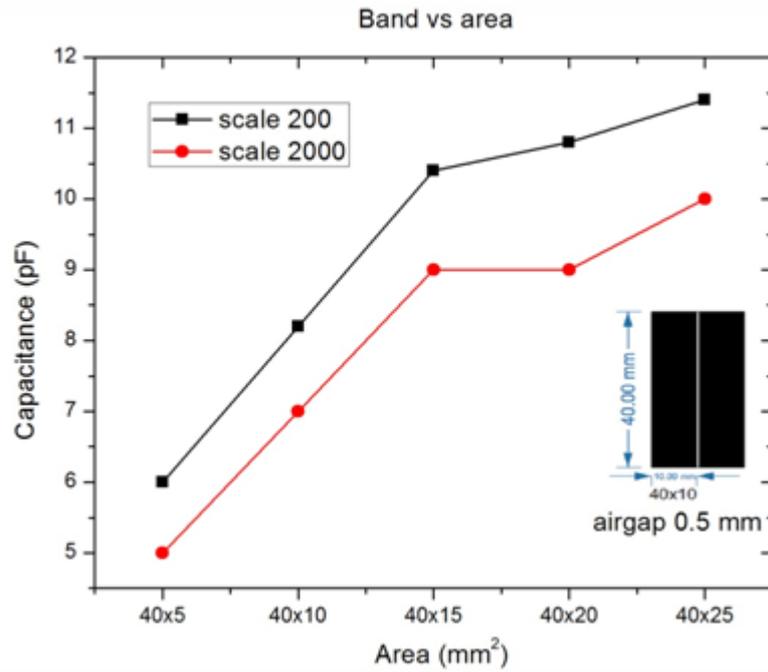


Figura 4.2 b: Dependencia de la capacitancia vs el área en la geometría de bandas.

En la siguiente figura observamos que a medida que aumenta el airgap, la capacitancia disminuye.



Figura 4.3 a: Etching de geometría de bandas a diferentes airgaps de 0.5 a 0.1 mm.

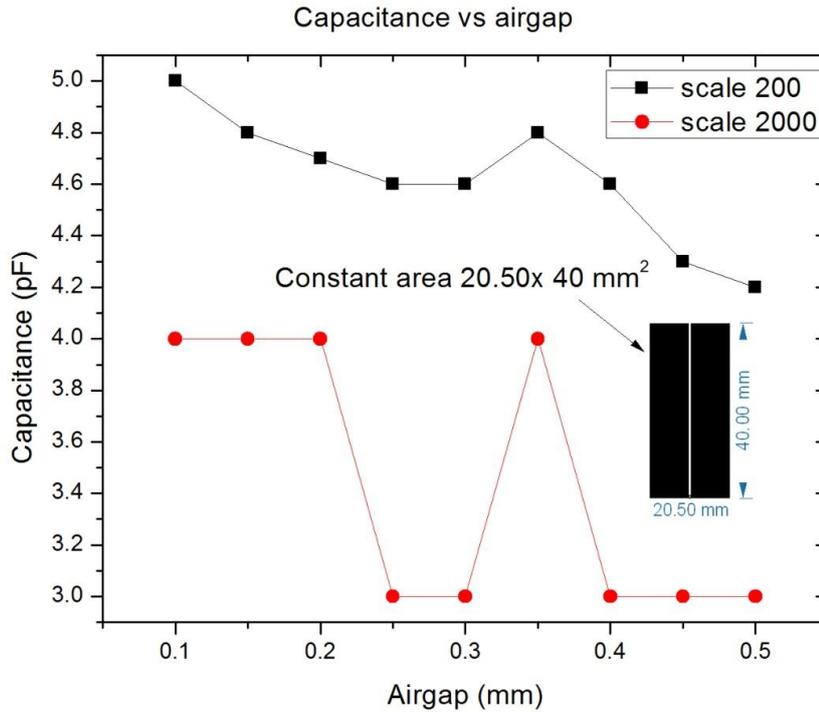


Figura 4.3 b: Dependencia de la capacitancia vs el airgap en la geometría de bandas

Ahora pasaremos a la segunda geometría que nos servirá de comparación al momento de hacer los diseños con grafeno, ya que en la referencia (7) utilizaron esta geometría interdigital de 16 electrodos un área de aproximadamente 1mm^2 . Por lo que los diseños que hagamos en cobre servirán de comparación con los diseños de (7) con respecto a sus dimensiones. Como en el caso anterior, en la figura 4.4 y 4.5, podemos observar como la capacitancia disminuye conforme aumentamos el airgap, aun así, cambiando la geometría esta tendencia se mantiene constante ya que mientras los electrodos estén más cerca habrá más líneas de campo eléctrico, por lo tanto, mayor capacitancia.



Figura 4.4 a: Etching de cobre de geometría interdigital con airgap variando desde 0.5 a 0.25mm.

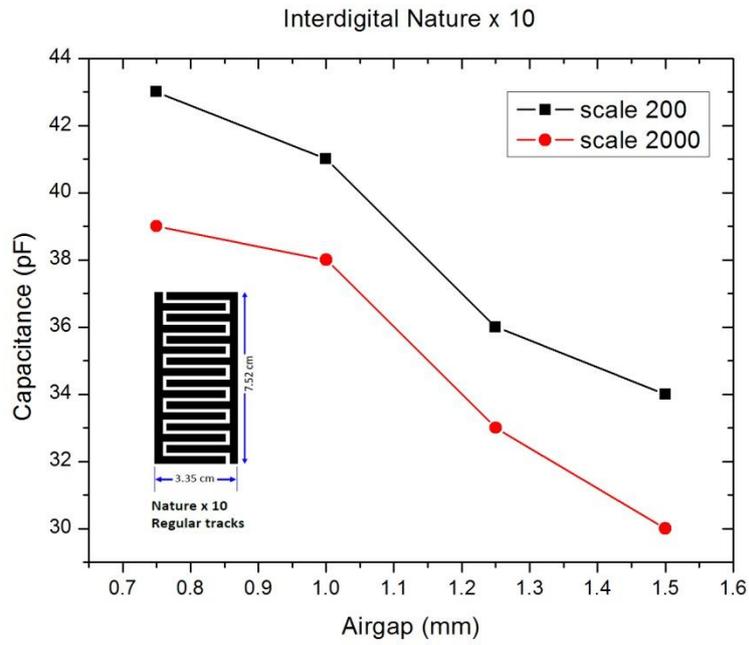


Figura 4.4 b: Dependencia de la capacitancia vs el airgap en la geometría interdigital.



Figura 4.5 a: Etching de cobre de geometría modular con airgap de 0.1,0.15,0.2,0.25 y 0.3 mm.

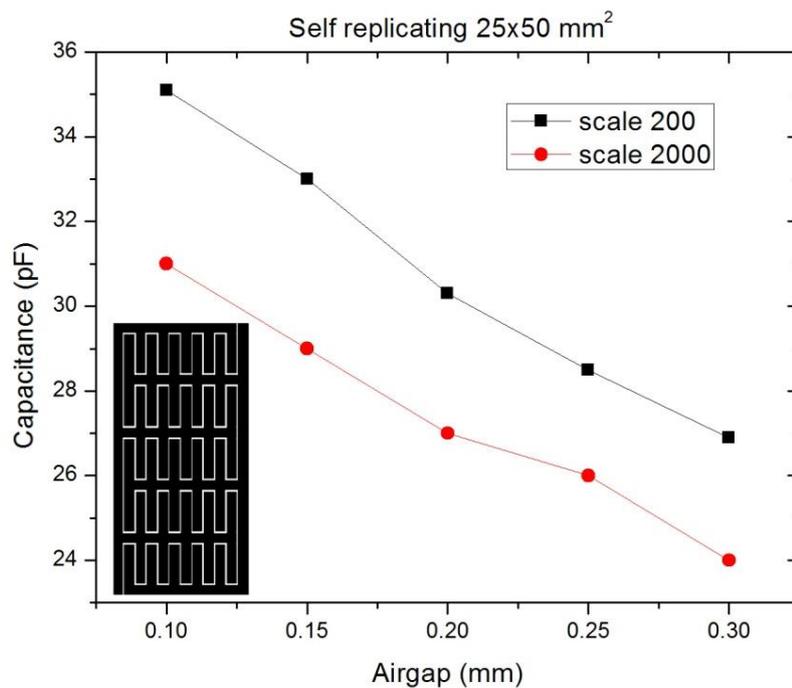


Figura 4.5 b: Dependencia de la capacitancia vs el airgap en la geometría modular.

En conclusión, para la geometría de bandas observamos que; a medida que se aumenta el airgap, la capacitancia disminuye. El mismo comportamiento observamos en la geometría interdigital y en la geometría modular. Este resultado es valioso debido a que podemos seguir explorando otras geometrías siempre teniendo en cuenta el tamaño del airgap debe ser el más delgado posible.

4.2 Valores de capacitancia obtenidos con electrodos de cobre

En esta sección mostraremos condensadores planares ya contruidos, así como los valores de capacitancia obtenidos. Se tuvo que hacer varios experimentos para obtener la certeza de una buena medida de capacitancia.

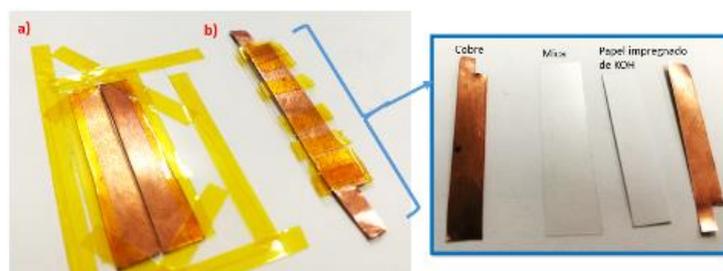


Figura 4.6: Construcción de condensadores a) planares y b) horizontales.

En la tabla 4.1 se muestran los valores de capacitancias obtenidas de los condensadores horizontales y verticales. El resultado fue tal como se esperaba, para condensadores verticales

siempre la capacitancia será mayor. y mucho más cuando le agregamos el KOH, dando un valor de 18uF.

Tabla 4.1: Valores de capacitancias de condensadores horizontales y verticales con electrodos de cobre.

Condensadores con electrodos de cobre	Sin KOH	Con KOH
Condensador horizontal (planar)	7 pF	4 uF
Condensador vertical (sándwich)	20 pF	18 uF

4.3 Valores de capacitancia obtenidos con electrodos de aluminio

Como vimos anteriormente con el cobre el aumento de capacitancia nos pareció muy importante, entonces quisimos comprobar el aumento con otro material como es el aluminio. Dando un valor de 4pF (sin KOH) y de 15uF (con KOH). Este resultado tiene sentido ya que el cobre es más conductor que el aluminio por lo tanto la capacitancia en cobre siempre será mayor que el del aluminio (Ver tabla 4.2).

Tabla 4.2: Valores de capacitancias de condensadores horizontales con electrodos de aluminio.

Condensadores con electrodos de aluminio	Sin KOH	Con KOH
Condensador horizontal (planar)	4 pF	15 uF

Tener en cuenta en el experimento anterior se utilizó solo un determinado espesor de lámina de aluminio y, ¿Si variáramos el espesor, influiría en el valor de la capacitancia? ¿Y, si colocamos otro electrolito que no sea el KOH, como afectaría en los valores de capacitancia? ¿Y si cambiamos el tipo de sustrato? Veamos los resultados obtenidos en los siguientes experimentos a continuación.

En esta sección mostraremos las diferentes construcciones para condensadores planares (horizontales) con electrodos de aluminio (ver figura 4.7) . En los experimentos se ha considerado los siguientes parámetros constantes:

- Dimensión del electrodo: 30 x 5 mm
- Separación dieléctrica: 0.2 mm

En la figura 4.7 observamos los condensadores C3, C4 y C5 los cuales estan formados por el sustrato de mica 1 y sobre ello hemos colocado un pedazo de cinta Kapton (necesario para

sujetar el electrodo) ya que por sus propiedades dieléctricas pensabamos que éste podría aumentar la capacitancia, y sobre todo ese sistema recién colocamos los electrodos de aluminio. Para el C3 obtuvimos un valor de **5.7 pF**. En el C4 hemos añadido la misma cinta en el medio, es decir, encima de la distancia dieléctrica, dando un valor de **6pF**. En el C5 hemos cubierto todo de cinta Kapton: primero colocando la cinta en el medio de la distancia dielectrica, luego colocando cintas alrededor hasta cubrir todos los electrodos (solo se dejo dos espacios que servirán de contacto para la medición) (Ver figura 4.7), al colocar la primera cinta (como si fuera C4) obtuvimo un valor de 5pF, cuando colocamos las cintas a los costados obtuvimos un valor de 4.5 pF , y por último cuando colocamos la tercera cinta a ambos lados de los electrodos obtuvimos un valor de **5.5pF**.

El C6 esta formado por la mica 1 y sobre ella se coloca directamente los electrodos de aluminio, luego colocamos la cinta Kapton en el centro (que cubre la distancia dielectrica) . Medimos el sistema anterior y obtenemos un valor de **6.7pF**. El C7 al igual que el anterior condensador está formado por la mica 1 y sobre ella los electrodos, la diferencia en este condensador; es que añadimos cinta Kapton sólo a los costados de los electrodos (ver figura 4.7) dando un valor de **5.8pF**. En el C8 sobre la mica 1 se colocó la cinta Kapton con el adeshivo hacia arriba, y sobre ello, se colocó los electrodos de aluminio y finalmente se añadió la cinta Kapton cubriendo la distancia dielectrica (Ver figura 4.7) dando un valor de **6.1pF**. En el C9 hemos minimizado el uso de la cinta Kapton, dandonos como resultado **5.2pF** , que hasta ahora sería el valor más bajo obtenido. Hasta este punto podemos decir que los valores de capacitancia no han cambiado significativamente para los diferentes arreglos de condensadores a excepcion de los condensadores C10 y C11 que muestran los valores mas altos de capacitancia, esto debido a que sus espesores (0.08mm) son mayores que el resto. Los valores son **12.3pF** y **7.2pF** respectivamente. Tener en cuenta que el C10 tiene la cinta Kapton en el centro (cubre toda la separacion dielectrica), en cambio el C11 solo tiene cinta Kapton en los bordes, dejando el centro libre, ver figura 4.7.

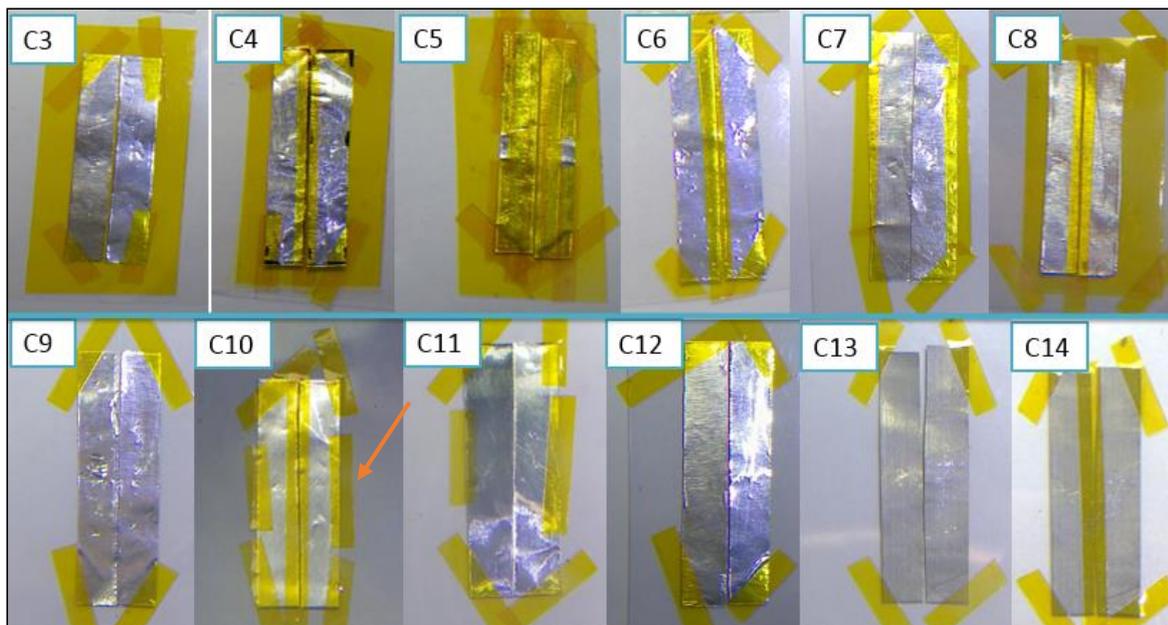


Figura 4.7: Diferentes construcciones de condensadores con electrodos de aluminio de diferentes espesores, aun sin colocar ningun tipo de electrolito.

Tabla 4.3: Valores de capacitancia de condensadores de aluminio con dos tipos de electrolitos. Con dimension de electrodos 30 x 5 mm y separación dieléctrica de 0.2 mm.

Tipo de Condensador	Espesor del electrodo de Al (mm)	Dimensión del electrodo (mm)	Distancia dieléctrica (mm)	Tipo de sustrato	Características	Valores de capacitancia		
						Sin electrolito pF	Con KOH uF	Con E.C.
C3	0.01	30 x 5	0.2	Mica 1		5.7		
C4						6		
C5						5.5		
C6						6.7	12.9	11.4 nF
C7						5.8		
C8						6.1		
C9						5.2		
C10	0.08					12.3	7-10.5	20nF
C11	0.01			Mica 2 PVC	Estos electrodos de aluminio fueron sustraídos de un condensador comercial de 220 uF	7.2	5-35	85nF
C12		5.3	6-18			28 nF		
C13		7.7	20-195					
C14		7.4						
C15	0.02				En este caso le agregue mas capas de EC	9	2-8	110nF
C16						9		

Cuando se empezó a medir el C11 por ejemplo se observó el siguiente fenómeno: al colocar el electrolito de KOH, comenzamos a notar variación en los valores de capacitancia. Por ejemplo, inmediatamente después de haber colocado el electrolito (papel impregnado de KOH) medimos

un rango de capacitancia de 15 a 35 μF , al cabo de 5 segundos volimos medir y dio un rango de 4 a 12 μF , pasaron unos 10 segundos mas y dio un rango de 4 a 12 μF , finalmente despues de 1 minuto el resultado fue de 79 nF. Despues de aproximandamente 25 minutos se volvió a medir y obtuvimos un valor de 2 μF , despues de 35 minutos 150nF. Luego 6 nF, 53 nF.

Según la referencia (42), generalmente los capacitores estan diseñados para maximizar la capacitancia entre dos placas conductoras y minimizar las lineas de campo electrico que estan fuera de las dos placas conductoras , este fenomeno es conocido com “fringe field”. Sin embargo para los sensores capacitivos es al contrario, lo que se busca es que el “fringe field” sea máximo.

Ahora nos concentramos en analizar el condensador numero 12 (C12). Para este condensador hemos utilizado un sustrato de PVC (mica de PVC). Hacemos un paréntesis para mencionar que utilizar esta mica es de gran ventaja, ya que los resultados por DRX no muestran ningun pico principal de la muestra, indicando así, la presencia de un material amorfo. Por lo tanto, en los siguientes experimentos, cuando coloquemos el óxido de grafeno reducido (R-GO); en el difractograma de rayox X estaremos seguros que solo veremos los picos principales de la muestra cristalina, es decir, del R-GO.

Continuando, en este experimento hemos utilizado el condensador 12 (C12), el cual lleva electrodos de aluminio (30 x 5 mm) de espesor 0.01 mm y una separacion dieléctrica de 0.2mm. En la figura 4.8 a, observamos el condensador C12 sin colocar ningun tipo de electrolito, dando una capacitancia de **5.3 pF**. En la figura 4.8 b) observamos diferentes formas de colocar el electrolito de hidroxido de potasio (KOH): en el condensador C12-0 se agregó el KOH directamente a todo el condensador por medio de una brocha (ver suplemento 1) dando un rango de capacitancia entre 6-18 μF . En C12-1 y C12-2 se utilizó un pedazo de papel impregnado de KOH tal como se muestra en la figura 4.8 b, el cual resultó el mismo valor de capacitancia de **19 μF** . En C12-3 se utilizó el electrolito comercial (E.C.) el cual resultó un valor de 6 μF , es decir, menor valor que las anteriores. Entonces podríamos concluir hasta aquí que el electrolito que aumenta más la capacitancia es el KOH. Ver tabla 4.4.

Tabla 4.4: Valores de capacitancia de condensadores de aluminio con dos tipos de electrolitos.

Condensador	Tipo de electrolito	Valor de capacitancia
C12	Ningun electrolito	5.3 pF
C12-0	Con KOH	6-18 μF
C12-1		19 μF
C12-2		19 μF
C12-3	Con E.C.	28 nF

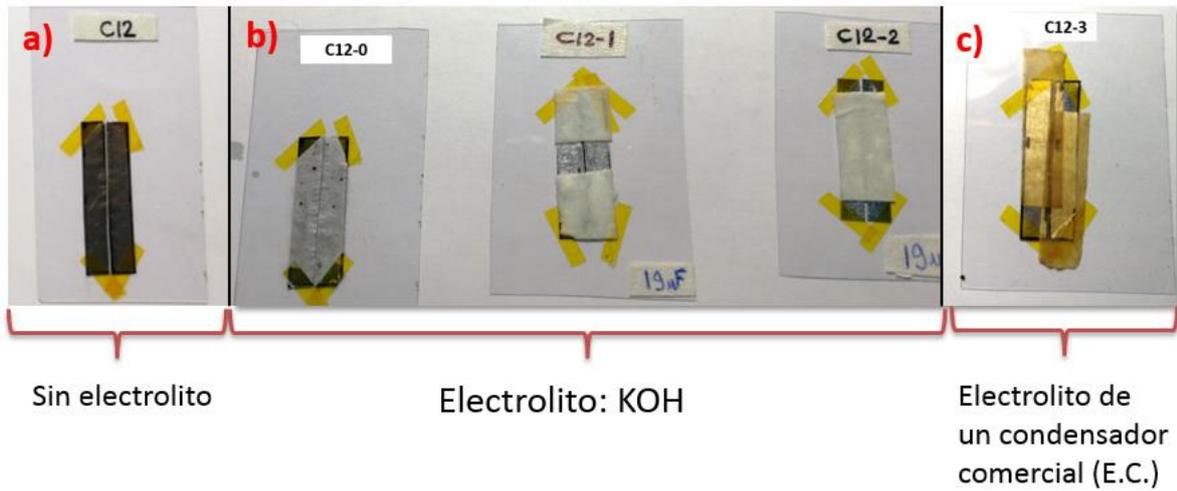


Figura 4.8: a) C12 sin electrolito b) Diferentes formas de colocar el KOH, c) C12-3 con E.C.

4.4 Valores de capacitancia obtenidos con electrodos basados en grafeno

En la figura 4.9 se observa dos condensadores con electrodos de r-GO de dimensiones 30x5mm, separación dieléctrica de 0.2 mm sobre un sustrato de mica. Al condensador número 2 se le añadió electrolito de KOH, observándose un incremento de su capacitancia a 0.62 mF (Ver tabla 4.5).

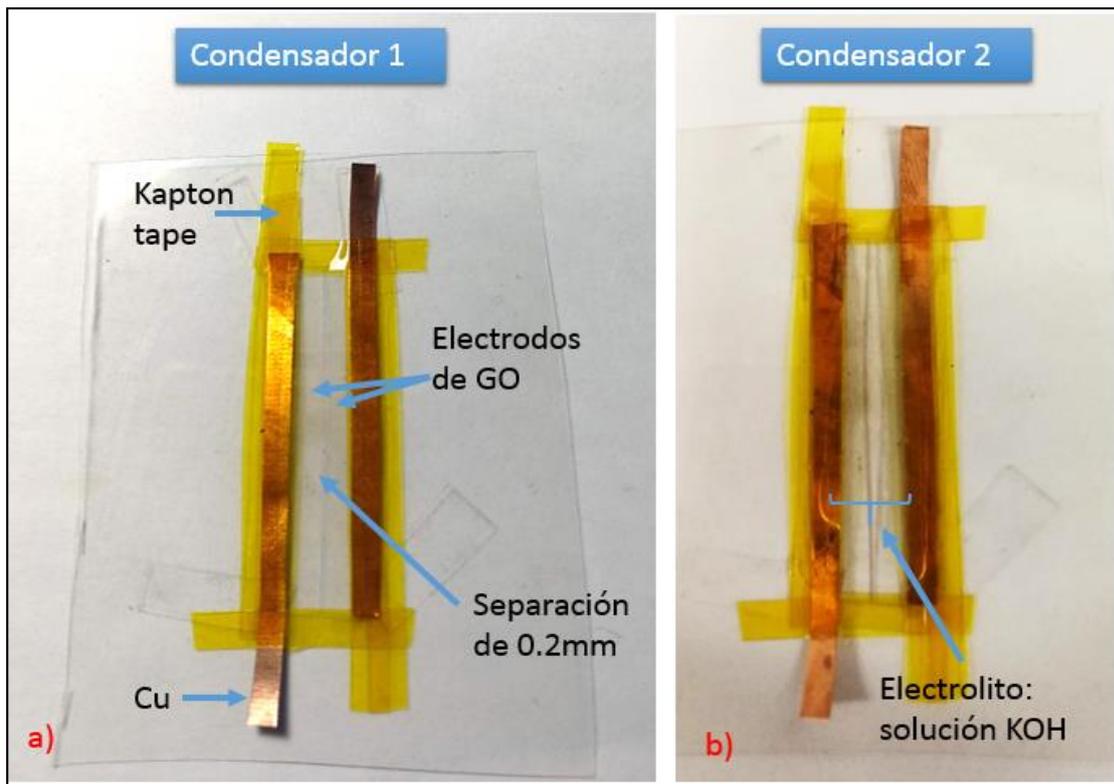


Figura 4.9: Construcción de condensadores planares con electrodos de óxido de grafeno reducido (r-GO) a) Sin electrolito, b) Con adición de electrolito (KOH).

Tabla 4.5: Valores de capacitancia de condensadores planares de electrodos de r-GO.

Electrodo de 30x5mm Espacio del dielectrico:0.2 mm	Electrolito (KOH)	Valor de capacitancia
Condensador 1	Ninguno	7 pF
Condensador 2	KOH	620 uF = 0,62 mF

CAPÍTULO 5

SIMULACIONES EN ELEMENTOS FINITOS – COMSOL MULTIPHYSICS

Un condensador es un dispositivo eléctrico el cual está formado por dos electrodos los cuales almacenan energía eléctrica cuando se aplica un voltaje a través de ellos (43). En COMSOL Multiphysics se seleccionó un estudio estacionario el cual sirve para calcular los campos eléctricos y magnéticos estáticos (44).

5.1 Definición del modelo

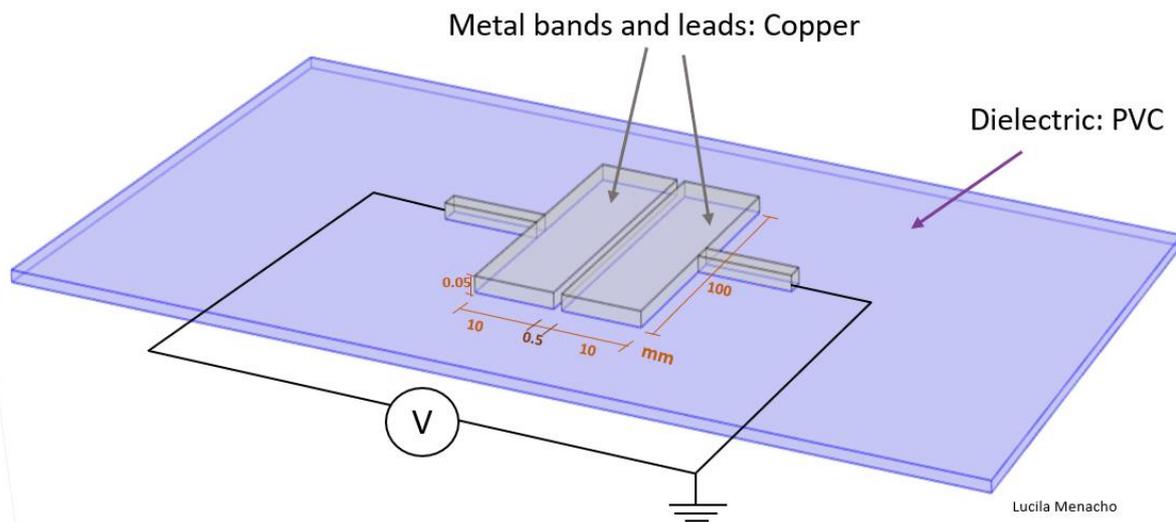


Figura 5.1: Condensador planar formado por dos electrodos de cobre (copper band) color gris, todo ello sobre vidrio como dieléctrico (color púrpura). Dimensiones del condensador en mm.

En la figura 5.1 se puede observar el capacitor planar compuesto de dos bandas de metal (electrodos de cobre), con terminales que están separados sobre material dieléctrico. Debido a los campos eléctricos que pueden haber alrededor de las bandas de cobre (Fringing field o campo de borde), se está incluyendo un volumen de aire en el modelo (43). El tamaño de este volumen de aire trunca el espacio modelado. Los campos eléctricos periféricos se extienden hasta el infinito, pero disminuyen en proporción al cubo inverso de la distancia. Los campos se vuelven lo suficientemente pequeños rápidamente para capturar con precisión los campos periféricos, esto podría verificarse aumentando el tamaño del volumen de aire y comparando los resultados (43). Bajo el supuesto de condiciones electrostáticas, toda la superficie de cada electrodo debe estar al mismo potencial, de lo contrario, la corriente fluiría a través de estos conductores. Se supone que el aire y el dieléctrico son aislantes perfectos. La cantidad de interés es el perfil de potencial eléctrico en el aire y en el dieléctrico; no es necesario resolver el potencial en el electrodo, ya que es constante. En este modelo se empleó el siguiente enfoque:

- Eliminar los dominios de los electrodos de la selección de la interfaz física y aplicar las condiciones de contorno adecuadas (como Ground o boundary Terminal) en la interfaz con el aire o el dieléctrico.

5.2 Validando nuestra Simulación

En el siguiente ejemplo, hemos construido un condensador planar el cual los electrodos de cobre están sujetos una parte a un vidrio y la otra parte están suspendidas. Entonces Podemos decir que el Sistema está en contacto con el aire. Ver figura 5.2

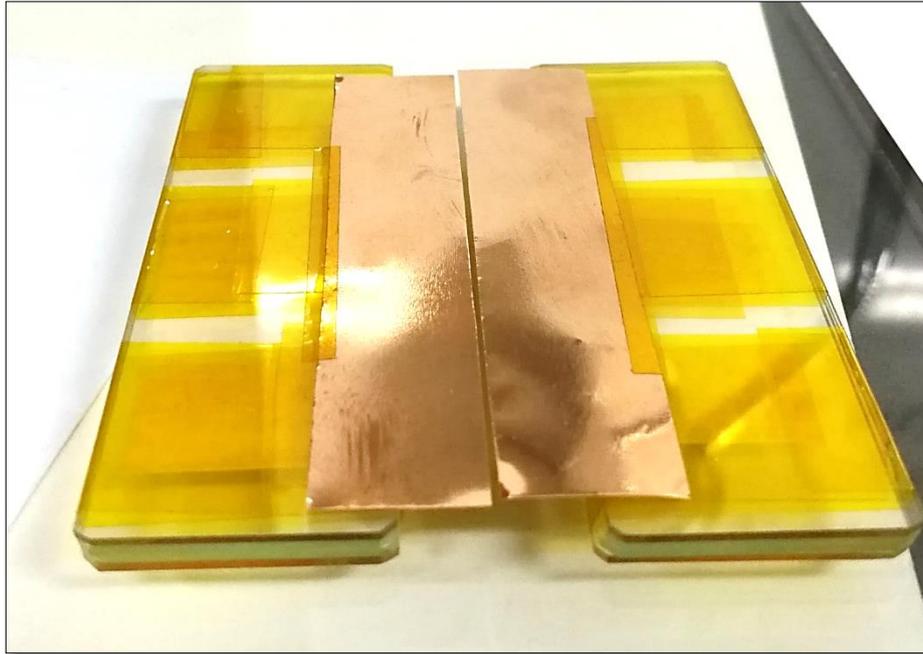


Figure 5.2: Condensador planar en contacto con el aire como dieléctrico. Resultando un valor de capacitancia de 2pF.

5.3 Curvas de validación

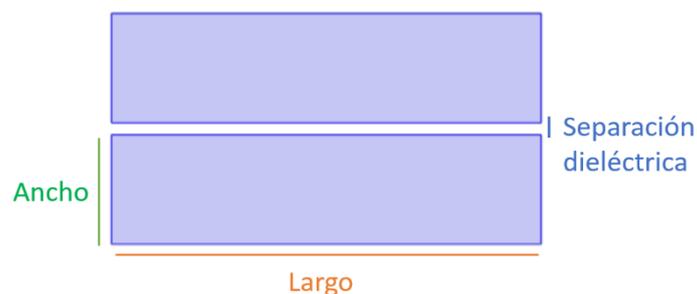


Figura 5.2 a: Parámetros de largo ancho y separación dieléctrica a considerar para las siguientes curvas.

Como sustrato hemos usado vidrio de 6mm de espesor como dieléctrico y hemos utilizado los parámetros de la figura 5.2 a. A continuación, se mostrarán curvas de capacitancias vs distintos parámetros, estas curvas han sido re escaladas, ya que en la simulación hay algunos parámetros que no se han tomado en cuenta y no había los valores exactos, entonces a las curvas se

multipliqué por un factor promedio de 2.29. En lo que estamos interesados es en las tendencias de variación de los parámetros mencionados anteriormente. En la figura 5.3 se observa el gráfico capacitancia vs largo del electrodo de aluminio de espesor 0.024mm el cual muestra una dependencia lineal en el caso de los datos de la simulación (curva naranja). En ambos casos se observa un incremento de la capacitancia con el incremento del largo del electrodo.

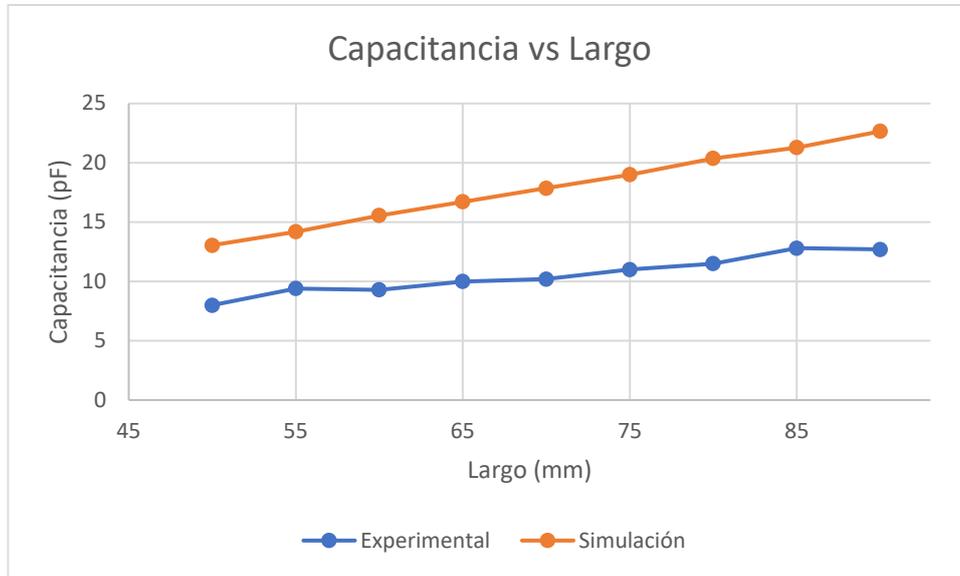


Figura 5.3: Capacitancia versus largo, manteniendo un ancho constante de 10mm. Conductores de aluminio de 0.024mm.

En la figura 5.4 y 5.5 se observa el gráfico capacitancia vs ancho de electrodos de aluminio de espesor 0.024 mm y electrodos de cobre de espesor 0.05mm respectivamente. La curva de color azul pertenece a los datos experimentales el cual muestra un incremento de capacitancia a medida que el ancho del condensador incrementa, mientras que la curva de color naranja de datos de simulación presenta una curva constante, sin mucha variación en los valores de capacitancia, esto es un resultado esperado debido a que las cargas se acumulan en los bordes de los electrodos que están separados, en donde no hay mucha diferencia en el incremento de la capacitancia.

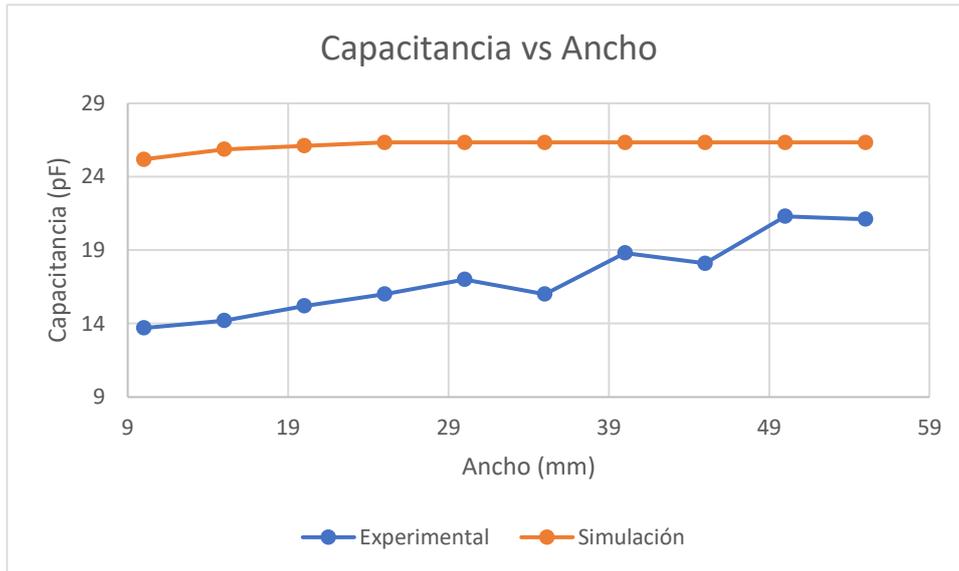


Figura 5.4: Capacitancia versus ancho manteniendo un largo constante de 100mm. Conductores de aluminio de 0.024mm de espesor.

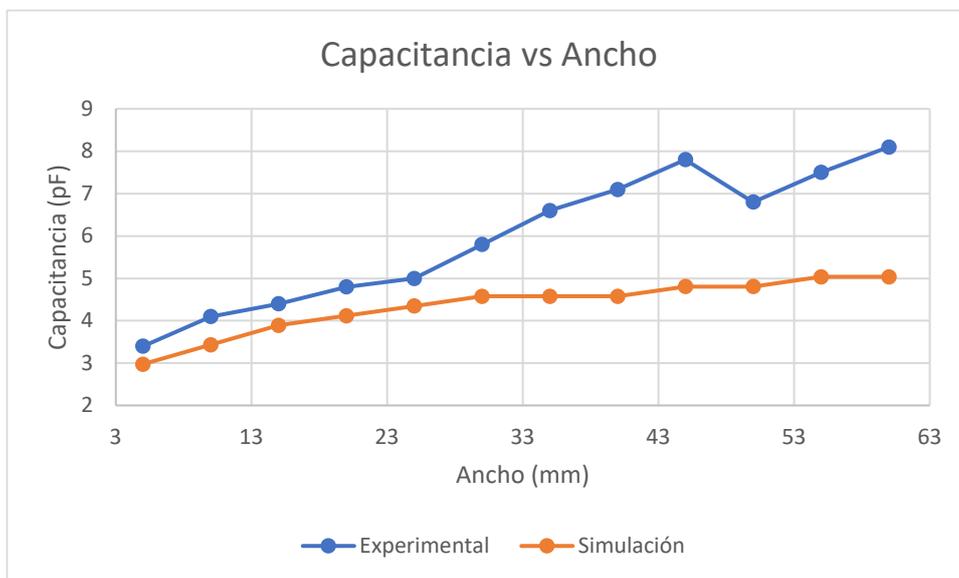


Figura 5.5: Capacitancia versus ancho manteniendo un largo constante de 100 mm. Conductores de cobre de 0.05 de espesor.

En las figuras 5.6 y 5.7 se observa los gráficos capacitancia vs separación dieléctrica (Capacitance vs Dielectric separation) de electrodos de aluminio y de cobre respectivamente. La curva de color azul pertenece a los datos experimentales el cual muestra un aumento de la capacitancia a medida que la separación entre los electrodos es cada vez más pequeña. Esta propiedad es esperada, ya que el campo eléctrico se acumula en los bordes de los electrodos y cuanto estos electrodos estén más juntos habrá más cantidad de campo eléctrico.

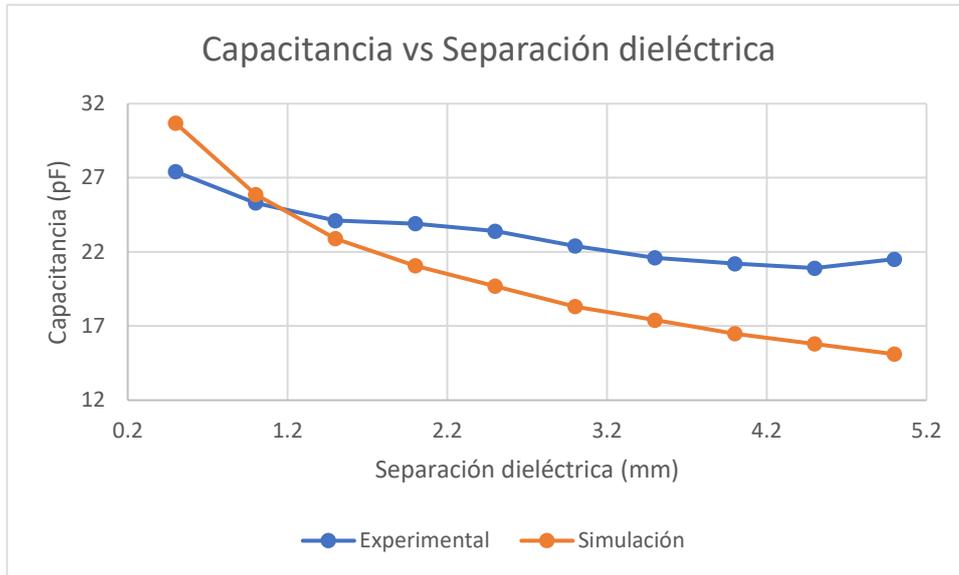


Figura 5.6: Capacitancia versus separación dieléctrica manteniendo un área constante de 120mm x 30mm. Conductores de aluminio de 0.024mm de espesor.

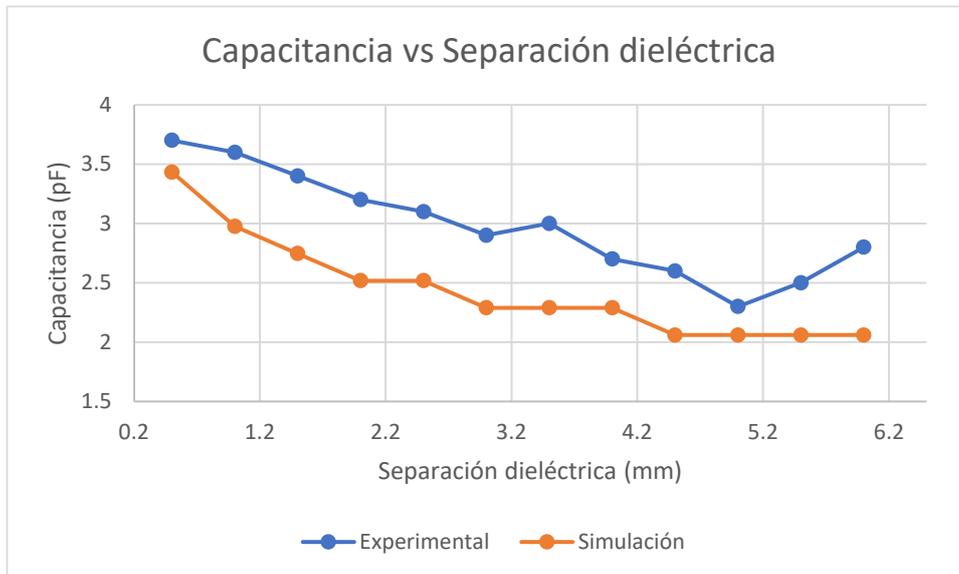


Figura 5.7: Capacitancia versus separación dieléctrica manteniendo un área constante de 10mm x 10mm. Conductores de cobre de 0.05mm de espesor.

5.4 Condensador interdigital

En la figura 5.8 se muestra el diseño de tres condensadores interdigitales de aluminio, manteniendo parámetros constantes de distancia dieléctrica, espesor del aluminio, aquí hemos variado la cantidad de “dedos” para saber, cuál de los tres tiene mayor capacitancia.

5.4.1 Medidas experimentales



Figura 5.8: Diseño de un condensador interdigital de aluminio con 4, 6, y 8 “dedos”, respectivamente.

5.4.2 Resultados de medidas experimentales

En la table 5.1 se observa que el condensador de 8 dedos obtiene la mayor capacitancia a comparacion de los otros dos. Este resultado es esperado; ya que en los experiemntos anteriores habíamos mencionado que mientras se tenga mayor longitud dieléctrica; habrá mas campo eléctrico, por lo tanto mayor capacitancia.

Tabla 5.1 Resultados experimentales de capacitancias para el condensador interdigital.

N° of Fingers	Dielectric length (mm)	Capacitance (pF)
4	143	25
6	259	30.1
8	381	60.6

5.4.3 Diseño de la geometría interdigital en Comsol

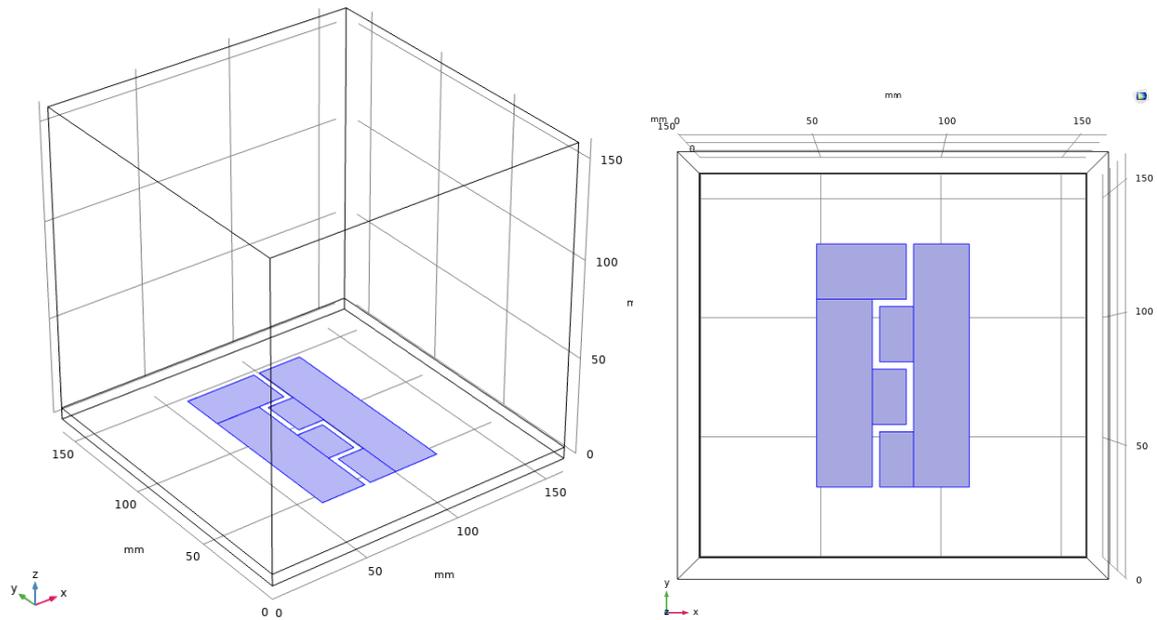


Figura 5.9: Condensador planar de 4 dedos sobre sustrato de vidrio.

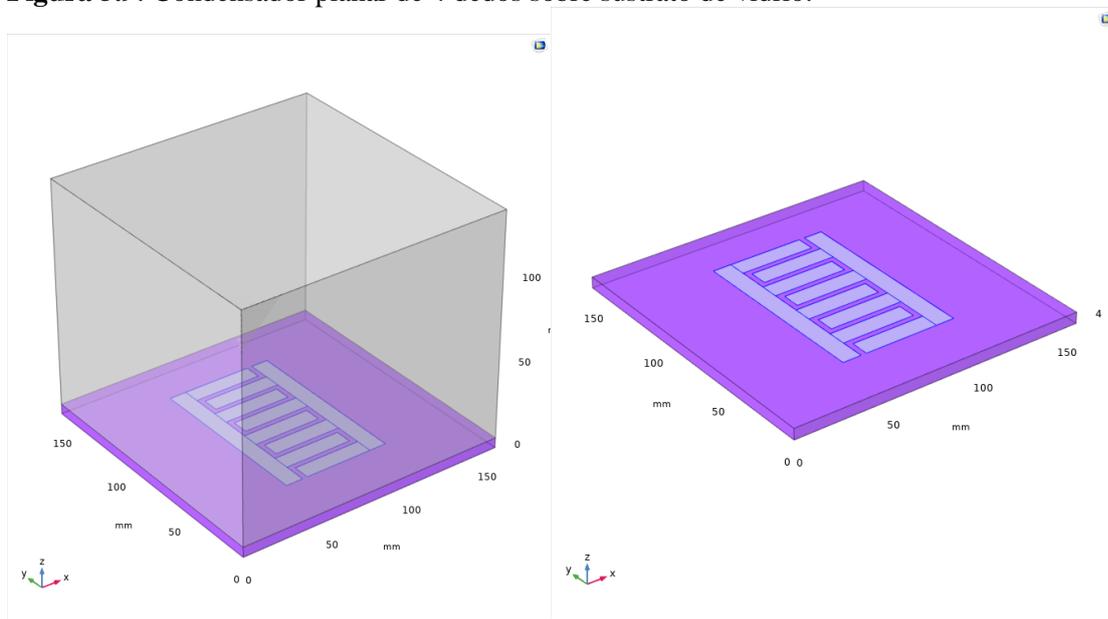
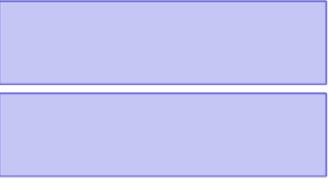


Figura 5.10: Condensador planar de 8 dedos sobre sustrato de vidrio.

En esta sección se quiso lograr calcular la capacitancia para electrodos interdigitales, entonces comenzamos a hallar capacitancias parciales como se ve en la tabla 5.2, primero partimos de dos electrodos simples dando un valor de 3.1pF, pero luego fuimos armando la geometría interdigital de dos electrodos simples dando un valor simulado de 4.8pF. Estos valores están cerca de nuestros valores experimentales de capacitancia.

Tabla 5.2: Comparación de capacitancias experimentales y simuladas.

Geometría	Capacitancia Comsol Multiphysics (pF)	Capacitancia Experimental (pF)
	4.1	3.8
	3.4	3.1
	3.1	2.9

CAPÍTULO 6

TÉCNICA PARA LA OBTENCIÓN DE UNA FORMA DE GRAFENO PARA USARLO COMO ELECTRODO

Como mencionamos en el capítulo de la introducción, partimos esta investigación con el enfoque de obtener circuitos diseñados de óxido de grafeno reducido mediante el proceso físico de incidir un láser en una capa delgada de óxido de grafito (7). Recordemos que uno de nuestros objetivos primordiales es la construcción de un condensador basado en grafeno, entonces todo apuntaba a obtener electrodos basados en grafeno y un aislante de óxido de grafito. A continuación, mostraremos como fue el proceso de preparación de la muestra, la descripción del equipo de litografía laser utilizado (CNC 3018), así como las limitaciones al utilizar este equipo que fue lo que nos llevó a buscar y encontrar otras soluciones descritas más adelante.

6.1 Construcción de condensadores basados en grafeno usando litografía láser: CNC 3018

Las propiedades de multicapas van a ser desordenados si se incrementa la energía, sea una fuente de fotones, electrones, etc., es decir, cualquier tipo de fuente de energía que incida en un material va a afectar en dos formas, los enlaces y su estructura. La técnica de litografía laser consiste en “quemar” textos o gráficos sobre la superficie de cualquier material haciendo uso de un láser incidente. La referencia (45) encontró un inusual efecto foto-térmico en el cual el óxido de grafito (**GO**) absorbe una alta intensidad de luz y es convertido en óxido de grafeno reducido (**r-GO**) (7). La precisión del láser permite plasmar los circuitos diseñados en la computadora sobre la capa de GO y todo ello para producir los esperados circuitos de grafeno. Por lo tanto, partimos de una muestra de óxido de grafito (GO) obtenida del laboratorio de películas delgadas de la facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. El óxido de grafito fue sintetizado usando el método Hummer, se obtuvo una solución dispersa de GO a una concentración de 500 mg/ml. Un volumen de 3.5ml fue añadido sobre la superficie de un DVD light Scribe, luego se procedió a secarlo en una estufa a temperatura ambiente. Ver figura 6.1.

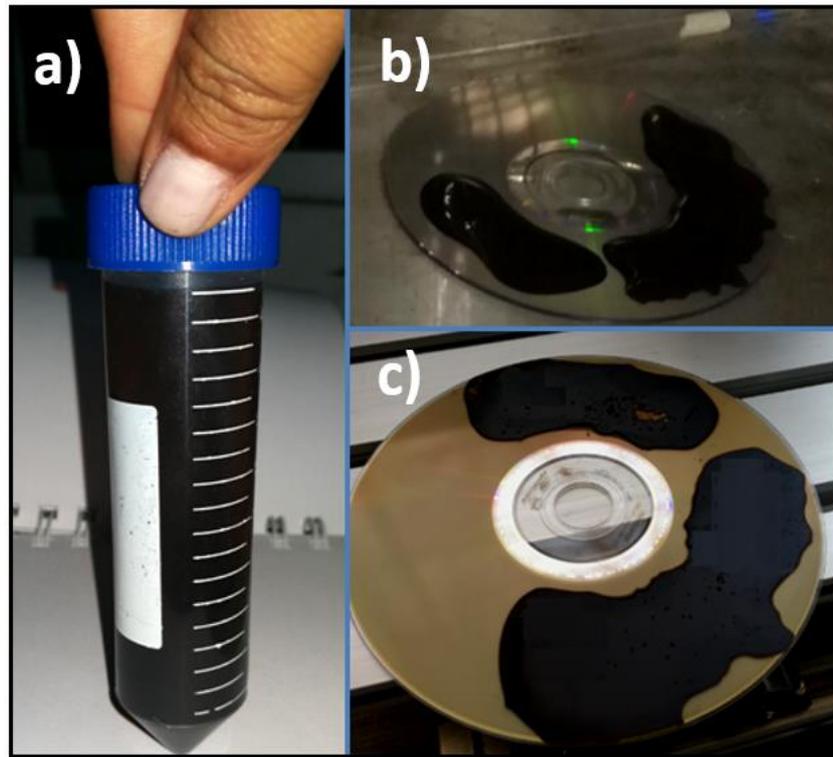


Figura 6.1: Procedimiento para el recubrimiento de la superficie del DVD con oxido de grafito (GO). a) Solución de GO b) secado en la estufa a temperatura ambiente b) GO depositado sobre el DVD.

Cabe precisar que los parámetros utilizados en el artículo (7) fueron los siguientes: utilizaron una concentración de 2.7 mg/ml. Además, añadieron un volumen de 16 ml sobre una capa de plástico llamada polyethylene terephthalate (PET), y éste a su vez, fue pegado sobre la superficie del DVD light Scribe. Todo este sistema pasó a ser insertado en Light Scribe DVD drive para el modelado laser. En el presente estudio, en principio, también quisimos hacer uso del Light Scribe DVD drive para el modelado laser, sin embargo, por cuestiones de logística, no se logró hacer ello, y en cambio se utilizó el equipo CNC 3018 de la empresa MTLAB – Laboratorio mecatrónico (Ver figura 6.2).

Este equipo utiliza el software GRBL el cual reconocerá el diseño que se quiere utilizar. El motor paso a paso realiza movimientos en los ejes x, y y z. A este quipo se le puede colocar diferentes cabezales laser como de 2500 mW, 500mW y de 5500mW. Las características del CNC serán descritas a continuación.

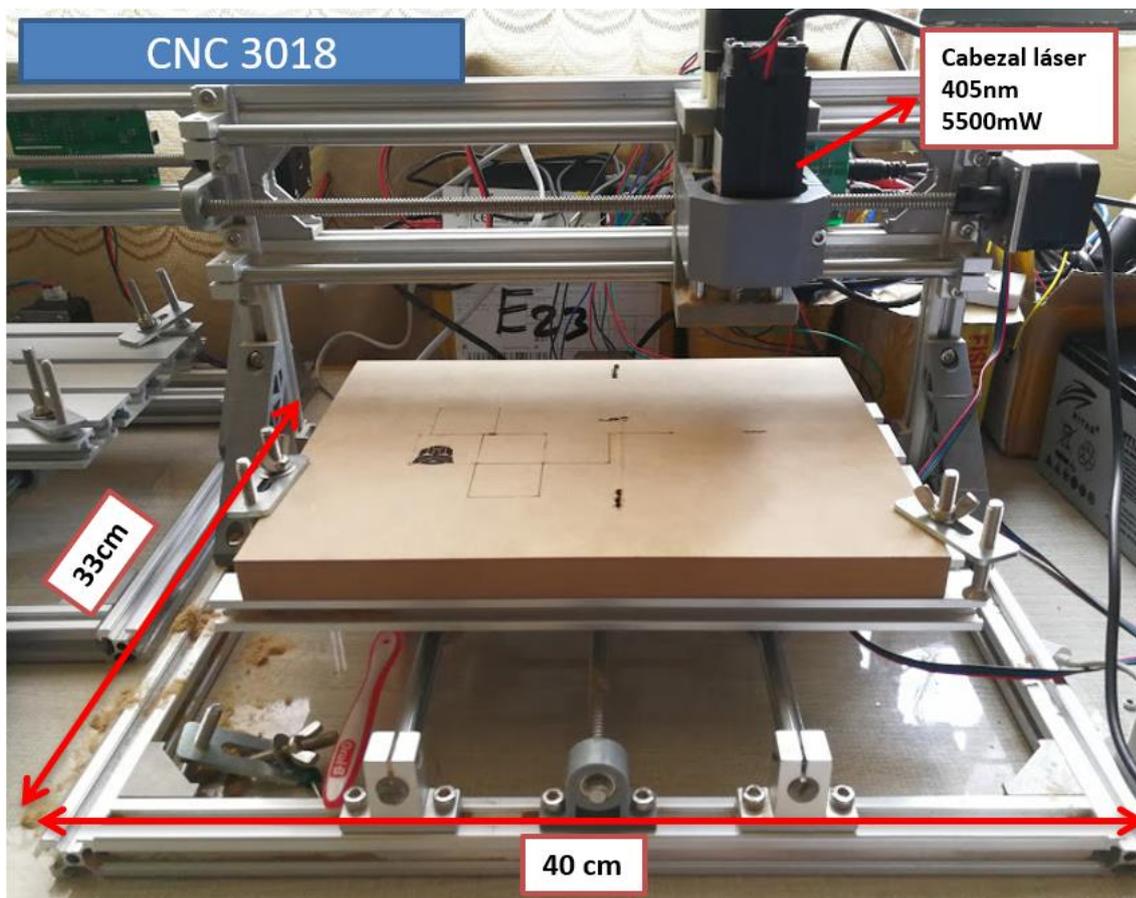


Figura 6.2: Equipo CNC 3018 de la empresa MTLAB: laboratorio mecatrónico.

Tabla 6.1: Especificaciones del producto CNC 3018.

Control Software	GRBL control
Construction	Aluminum + plastic
Working área	300*180*40 mm
Frame size	400*330*240 mm
Spindle	775 spindle motor
Step motor	1.3A 0.25N.m
Wire rod	T8
Power Supply	24V 5.6A (110V-240V)
Support System	Windows XP/Win 7/ Win 8 / Linux
Standard	The complete set of the parts and tools
Engraving materials	Plastic, wood, acrylic, PVC, PCB and other soft materials

En este estudio se utilizó el cabezal láser de 405nm. Sobre el sistema óxido de grafeno- DVD se incidió este láser controlado por la CNC 3018, se logró obtener micro-patrones de óxido de grafeno reducido (rGO) en tan solo 30 minutos. (Ver figura 6.3).

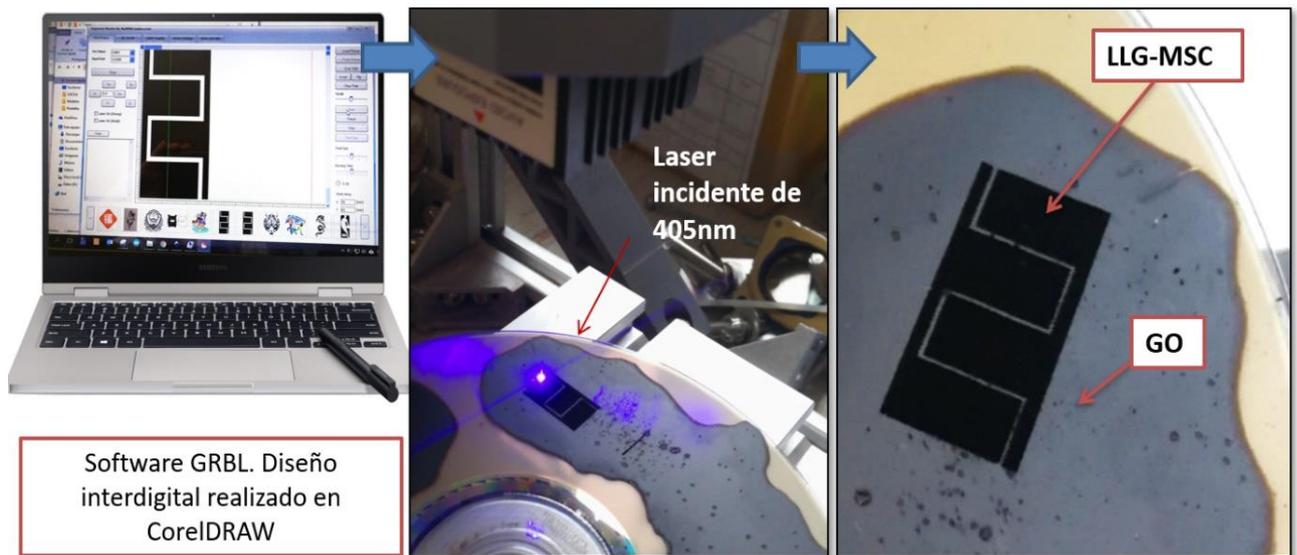


Figura 6.3: Procedimiento para la obtención de un condensador interdigital al cual llamaremos LLG-MSC (Lithography-laser graphene- micro supercapacitor).

Llamaremos a nuestro primer condensador obtenido por esta técnica como **LLG-MSC** (Lithography-laser graphene- micro supercapacitor). Con respecto a las dimensiones de los electrodos interdigitales, estos fueron diseñados a partir de las medidas referenciales del artículo de la revista Nature (7). Para ello utilizamos el programa Image J para encontrar las medidas exactas de los electrodos interdigitales de Nature. Nuestros nuevos electrodos interdigitales están escalados de manera que pueda ser observable la geometría interdigital a simple vista, es por ello que hemos multiplicado por el factor 1,47 para obtener un área de supercondensador de aproximadamente 0.5cm^2 , en contraste con el área que utilizaron en la referencia (7) de 0.20cm^2 . Lo ventajoso de este equipo es que se puede regular la potencia de salida del láser y así esperar un mejor resultado en la obtención de una forma de grafeno como veremos en el capítulo 8. En la figura 6.4 se observa condensadores LLG-MSC de 4 electrodos a diferentes potencias de salida de la CNC 3018.

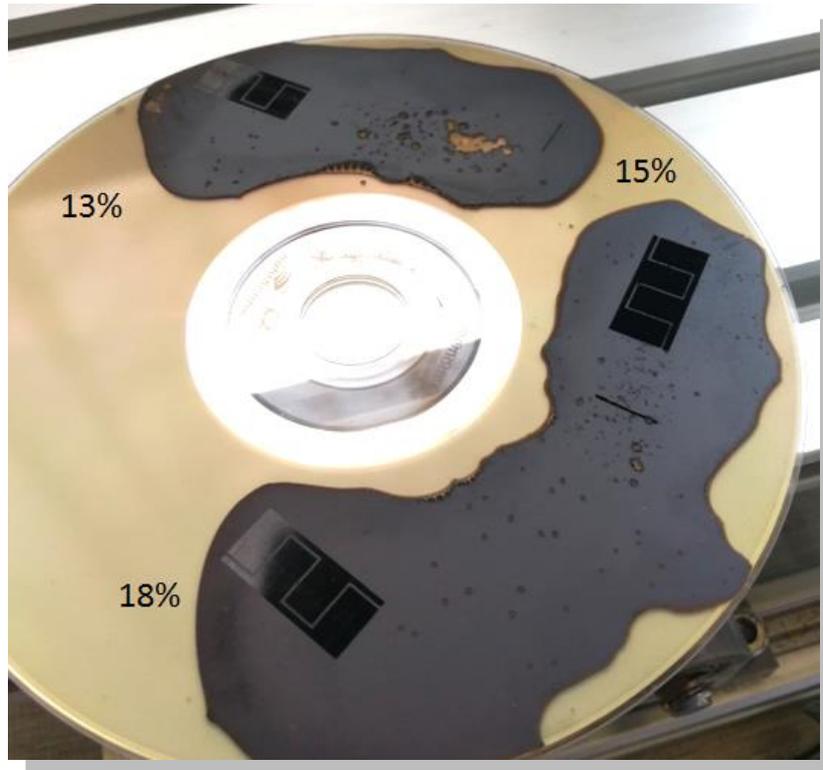


Figura 6.4: b) LLG- MSC_4 a diferentes potencias del láser del equipo CNC 3018.

6.1.1 6.1.1 Más geometrías interdigitales usando CNC3018

Como ya habíamos logrado reducir el óxido de grafeno utilizando una geometría interdigital de 4 dedos, comenzamos a diseñar más geometrías interdigitales, pero esta vez con 16 y 8 dedos. También añadimos un sustrato llamado PET, a nuestro experimento, ya no el DVD. Para ello comenzamos con el proceso de lavado del sustrato PET.

Lavado de sustrato

- Primero cortamos el PET de la forma que queramos.
- Lavamos el sustrato PET con jabón líquido y con los dedos (usar guantes). Enjuagar
- En un vaso colocamos agua destilada hasta que cubra todo el PET. Y procedemos a dar un baño ultrasónico por 10 minutos.
- Dejamos secar a 63°C por 30 minutos.

Ahora nuestro sustrato PET está listo para colocar la solución de óxido de grafito.



Figura 6.4: Procedimiento para el lavado de un sustrato.

Después del lavado del sustrato procedemos a colocar oxido de grafito (previamente sonnicado por 60 minutos) sobre el PET y lo dejamos secar en la estufa a temperatura ambiente por 12 horas. Luego de ello nuestro PET ya está listo para ser colocado el óxido de grafito (GO). Entonces añadimos GO y lo dejamos secar por 12 horas a temperatura ambiente. Procedemos a hacer los diseños interdigitales en nuestro CNC 3018. Esta vez se usó una potencia de salida del 15%, es decir, de 825mW. Ver figura 6.5

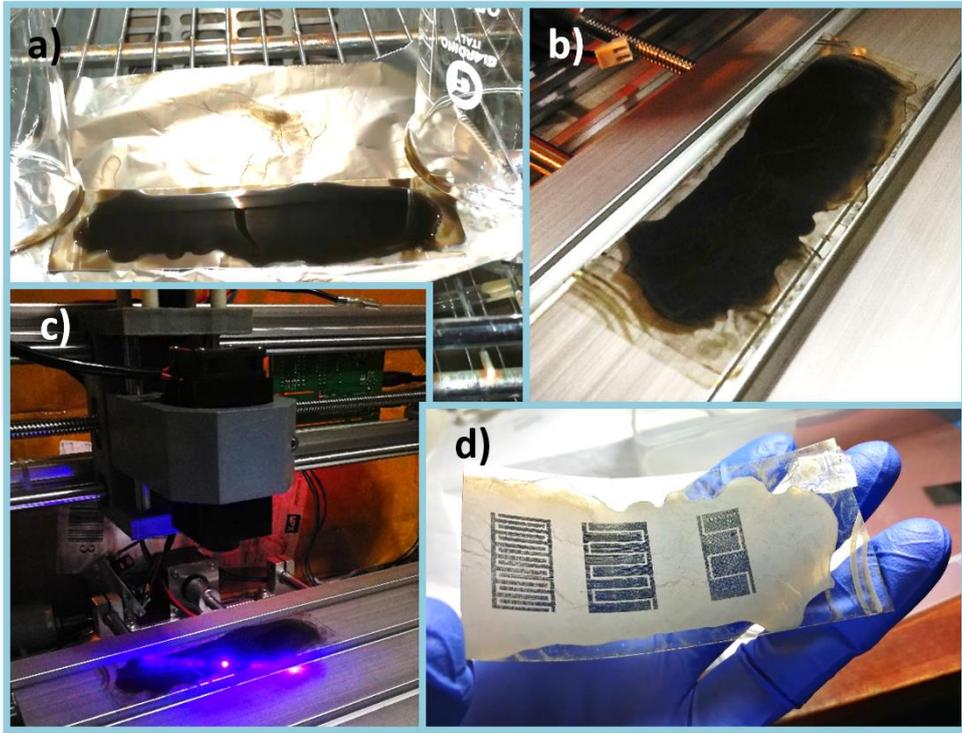


Figura 6.5: Procedimiento para obtener varias geometrías interdigitales en el sustrato PET.

Hay que recordar que necesitábamos electrodos conductores es decir líneas continuas. Al momento de agrandar la imagen para ver si estos interdigitales que fabricamos estaban homogéneos y la sorpresa fue que eran líneas discontinuas. Ver figura 6.6.

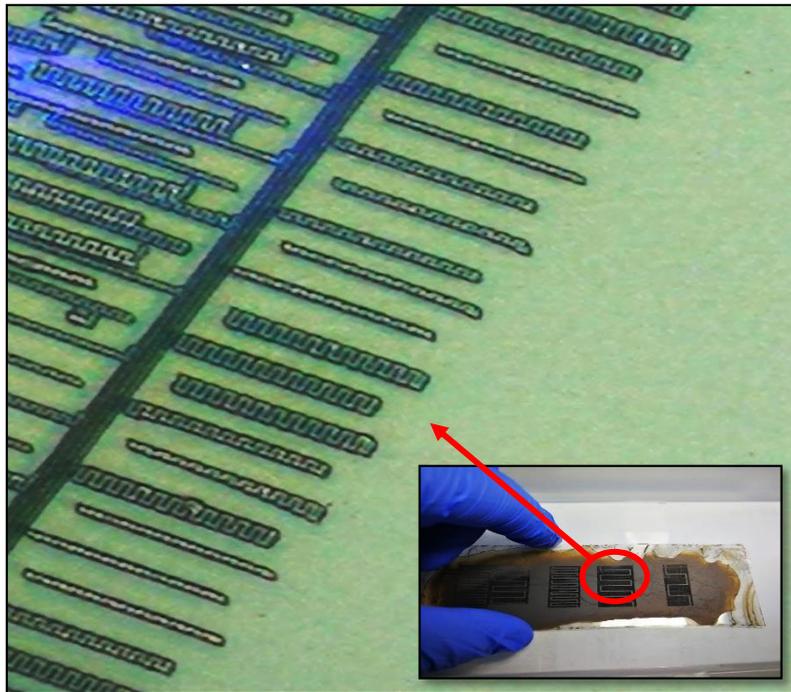


Figura 6.6: Líneas discontinuas presentes en los electrodos de óxido de grafeno reducido (r-GO).

Debíamos tener electrodos conductores continuos, un solo hueco o espacio en el conductor implicaba la interrupción al paso de la corriente. La CNC utiliza un software al cual utiliza un respectivo camino por donde irá el láser, ese trazo estaba en zig zag, dejando separaciones entre líneas. El modificar el código para obtener el trazo continuo que queríamos se hizo tedioso y nos iba a tomar más tiempo. Nos encontramos con este problema. Entonces decidimos buscar soluciones, otras alternativas para continuar con el avance de la tesis.

CAPÍTULO 7

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se describirá el comportamiento físico de cada instrumento de caracterización que hemos utilizado para los electrodos basados en grafeno.

7.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman proporciona las **interacciones electrón - fonón**. Es una técnica de caracterización superficial no destructiva (46) . En un espectro Raman ordinario se representa la intensidad de fonones dispersados por la muestra en función del cambio en la frecuencia que han experimentado. Cuando un fotón que posee una energía inicial $h\nu_0$ interactúa con el dipolo eléctrico de una molécula, los fotones pueden sufrir una dispersión sin pérdida de energía inicial esto es conocido como dispersión elástica y este tipo de dispersión predomina en la interacción del fotón-molécula, sin embargo, existe una pequeña probabilidad donde el fotón dispersado puede tener una energía menor o mayor a la energía inicial, y se denominan dispersión inelástica. Cuando el fotón después de la dispersión conserva su energía inicial $h\nu_0$, también es conocido como la dispersión Rayleigh, y el efecto Raman consiste en la dispersión inelástica, y son de dos tipos: si el fotón pierde energía $h(\nu_0 - \nu_{vib})$ se denomina dispersión Stokes y si gana energía $h(\nu_0 + \nu_{vib})$ se llama dispersión Anti-Stokes. En la Figura 7.1 se observa estos tres efectos [3].

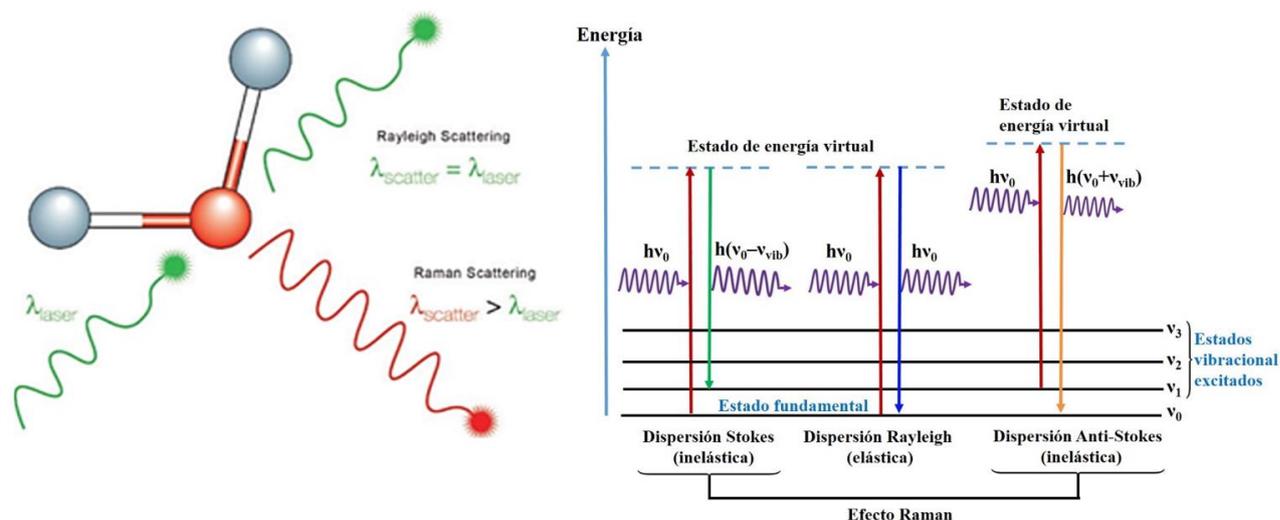


Figura 7.1: Efecto Raman (izquierda) y los tres procesos de dispersión (derecha). Adaptado de la referencia (4).

En la figura 7.2 a) observamos algunos espectros Raman para el grafeno y el grafito, donde claramente observamos la aparición de la banda 2D simétrica en el espectro de grafeno. En b)

podemos observar la evolución del espectro Raman a 514 nm y a 633nm con el número de capas.

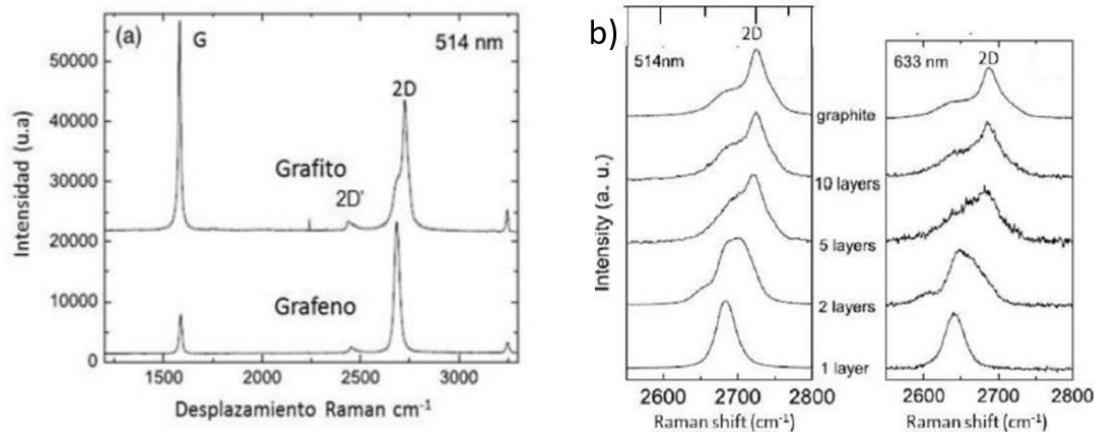


Figura 7.2: Espectros Raman para el perfecto cristalito de grafito y el grafeno. Evolución del espectro Raman a 514 nm y a 633 nm con el número de capas. Figura extraída de la referencia (5).

7.2 Microscopía electrónica de barrido

A diferencia de microscopios ópticos que trabajan con fotones, los microscopios electrónicos trabajan con electrones, luego es crucial entender **la interacción de los electrones con la materia**. En la Figura 7.3 se muestra en detalle el volumen relativo de la emisión de diferentes tipos de señales que se producen después de que un haz de electrones primarios con energías de entre 0,1keV hasta 30 keV interactúa con la materia. Luego, señales que son ondas electromagnéticas, tales como rayos X y catodoluminiscencia, señales que incluyen electrones retro dispersados, secundarios, transmitidos y absorbidos. La profundidad desde donde pueden ser emitidas los electrones secundarios es menor de 50 nm, los electrones retro dispersados provienen de 100 nm a 1 μm y los rayos X provienen de 500 nm a 5 μm .

En microscopía electrónica de barrido (SEM) los haces de electrones son emitidos por un cañón de electrones que pueden ser de tungsteno, LaB6 (emisión termoiónica) o de emisión de campo y luego pasan a través de una columna de vacío donde la presión es alrededor de $10^{-7} Torr$, los haces de electrones son concentrados y dirigidos a lo largo del eje óptico por lentes magnéticas condensadoras y objetivas, el diámetro de los haces de electrones antes de interactuar con la muestra son alrededor de 10 nm y se consideran puntuales, además la intensidad de corriente que tienen los haces de electrones cuando llegan a la superficie de la muestra es muy baja comparado con la intensidad de corriente inicial, y como consecuencia tenemos una menor cantidad de electrones primarios que llegan a la muestra. Estos haces de electrones puntuales son barridos sobre toda la superficie de la muestra con un sistema de

bobina de barrido. Cuando el haz de electrón interactúa con los átomos de la muestra, se producen muchas señales, y entre ellos se generan electrones secundarios ($E \leq 50\text{eV}$) y estos electrones son captados por un detector, luego se hacen incidir sobre un centellador donde cada electrón produce varios fotones, estos fotones son dirigidos por un fotomultiplicador donde cada fotón da origen a un fotoelectrón y con la ayuda de dinodos y por efecto en cascada se logra amplificar la corriente. Los electrones secundarios, finalmente, previo paso por un video amplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) y en la pantalla de esto se genera la imagen, como se puede ver en la Figura 7.4 (47).

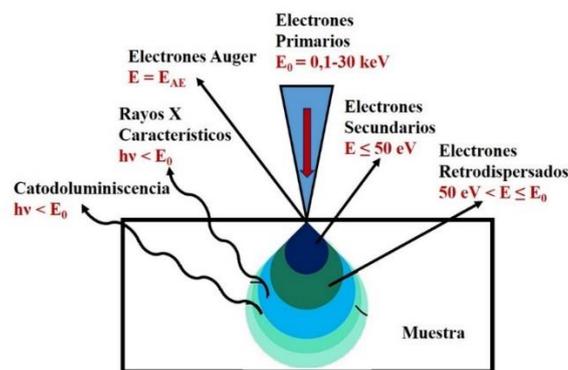


Figura 7.3: Esquema de la interacción de electrón-materia en un SEM.

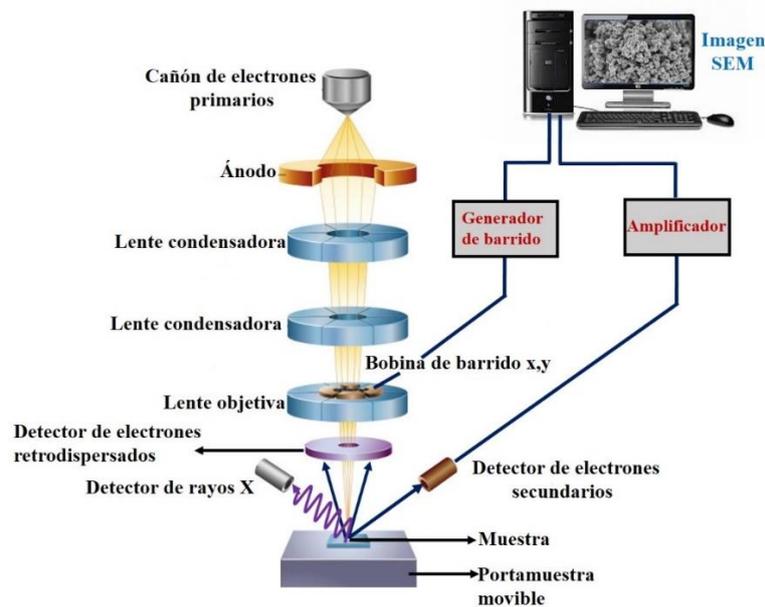


Figura 7.4: Diagrama de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

CAPÍTULO 8

CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE LOS ELECTRODOS EN LA UNI

En este capítulo mostraremos los resultados de las caracterizaciones que se hizo a los electrodos basados en grafeno. Estas técnicas se realizaron en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

8.1 Espectroscopía Raman para el electrodo LLG-MS

La espectroscopía Raman fue usada para caracterizar y comparar los cambios estructurales que se produjeron después de incidir el láser sobre el óxido de grafito (GO) a determinadas potencias de laser mediante el equipo CNC 3018. En esta tesis se utilizó el espectrómetro Raman del laboratorio de electroquímica de la Facultad de ciencias de la UNI. Este equipo puede realizar un microanálisis ya que contiene objetivos con focales de 10X, 50X y 100X, y un mapeo de resolución de 5 nm, el láser de excitación es el Verdi G5 operando a 532 nm con una potencia máxima de 5W. Ver figura 8.1



Figura 8.1: Equipo de espectroscopía Raman del laboratorio de electroquímica en la Facultad de ciencias de la Universidad Nacional de ingeniería (UNI).

8.1.1 Resultados de los espectros Raman para LLG-MS

En la figura 8.2 observamos dos espectros; uno de color rojo perteneciente al GO, y notamos que aparecen las bandas D y G ubicadas en 1355 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} respectivamente.

Observamos una ligera disminución de la banda D del LLG u oxido de grafeno reducido (r-GO), en cambio en la referencia (6) observamos todo lo contrario, es decir, la banda D aumenta después de la reducción, ellos explican que este resultado es inesperado para ellos debido a que la cantidad de defectos en el borde estructural es mayor (6). La banda G de rGO también muestra una pequeña disminución de la intensidad comparado con la del GO. Según la referencia (6), los cambios generales de la banda G indican una transición de un estado de carbono amorfo a uno más cristalino.

El espectro de color celeste pertenece al Lithography Laser Graphene (LLG) obtenido del equipo CNC 3018. El GO fue irradiado con el láser de 405nm a una potencia de salida del 15%, es decir de 825mW (LLG 15%). observamos que aparecen las bandas G, D y 2D ubicados en 1343 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} 2688 cm^{-1} y respectivamente. Esta banda 2D indica una considerable reducción de la película de GO apuntando fuertemente a la presencia de pocas capas de grafeno (6), (48), (49) Tenemos aproximadamente 4 capas de acuerdo con la referencia (5).

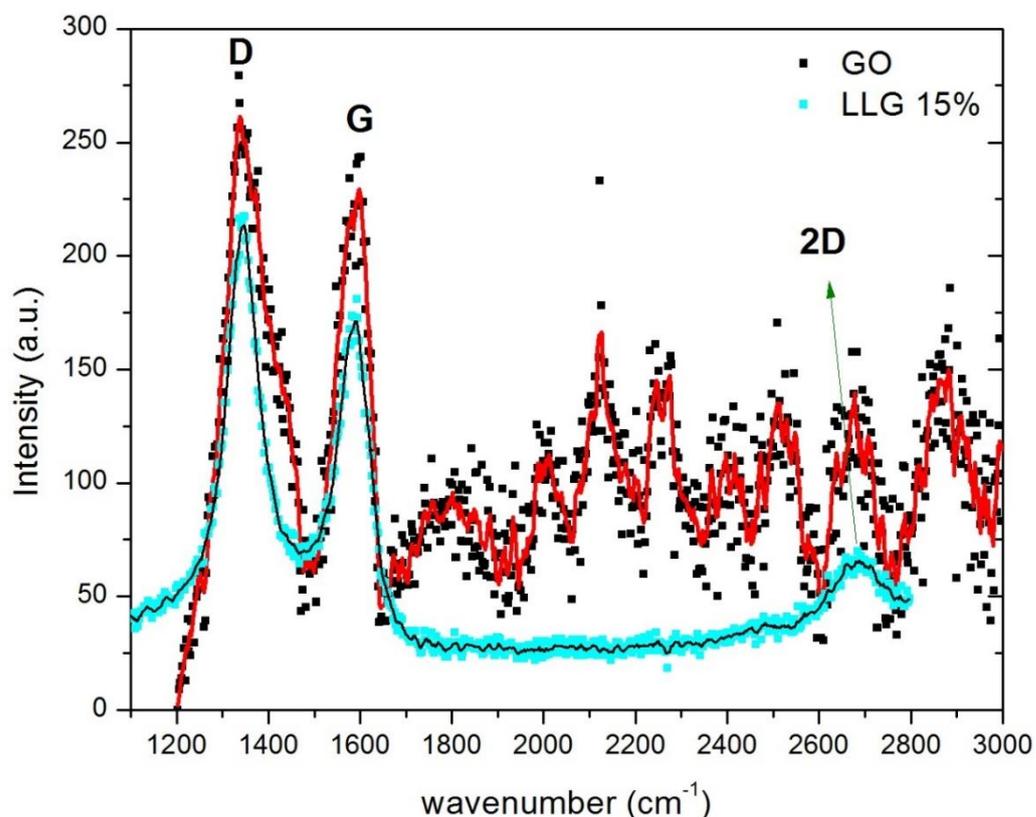


Figura 8.2: Espectros Raman pertenecientes al oxido de grafito (espectro de color rojo) y al LLG-MSC u óxido de grafeno reducido (espectro de color celeste) obtenida a una potencia de 825mW.

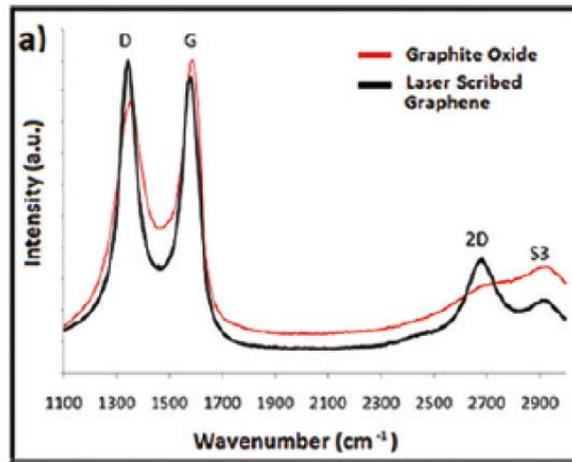


Figura 8.3: Espectros de la referencia (6), en donde utilizaron la técnica de light Scribe drive de laser de longitud de onda de 788nm a una potencia de salida de 5mW.

En la figura 8.4, observamos espectros Raman del LLG a diferentes potencias de laser del equipo CNC 3018. Este resultado nos parece interesante debido a que podemos observar claramente la aparición de la banda 2D para la potencia de salida del 15% es decir de 825mW. No podemos afirmar la aparición de la banda 2D para las demás potencias de 13 y 18% es decir no se muestra una clara reducción de GO. Es por ello que, gracias a este resultado, en la siguiente etapa de este estudio, nos aproximaremos a hacer pruebas con la potencia de salida del 15%.

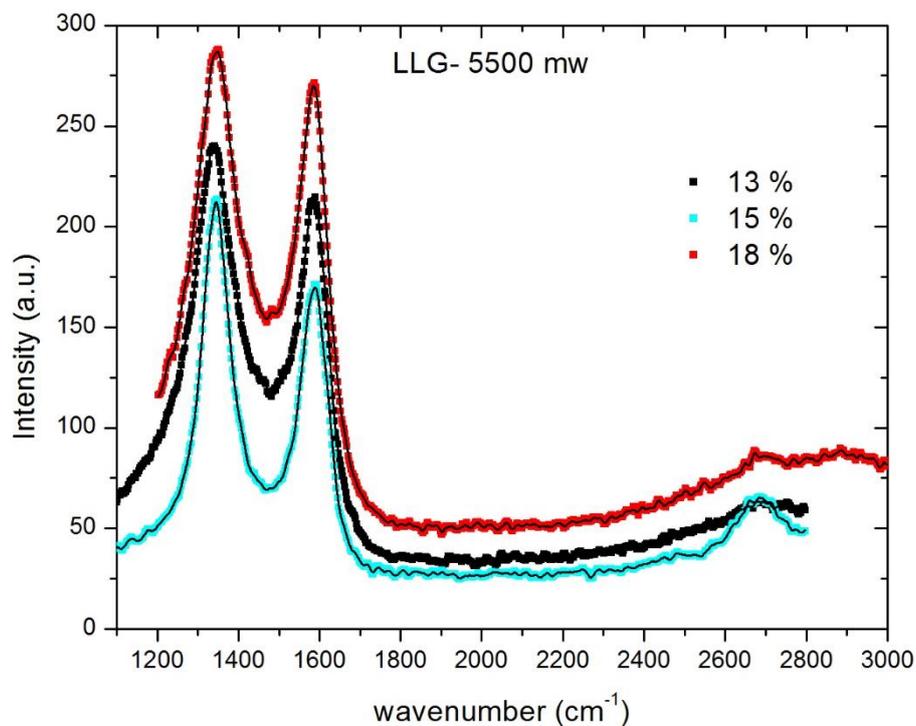


Figura 8.4: Espectros Raman del Litography Laser Graphene (LLG) a diferentes potencias del equipo CNC 3018.

8.2 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

La intención de obtener imágenes mediante esta técnica es para tener un mejor estudio de cómo es la distribución del grafeno en la superficie de la mica. Por ejemplo, cuando se vio la obtención de óxido de grafeno reducido mediante la técnica de CNC 3018 se observó una superficie no homogénea, había líneas discontinuas, es por ello que quisimos cerciorarnos que toda la superficie este totalmente cubierta con el material de grafeno además comprobar la alta área superficial que tiene el grafeno. La idea es contribuir con un campo de estudio con el cual se está empleando materiales nuevos para usarlos como sensores.

En esta tesis las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron obtenidas con dos tipos de microscopios: la primera de ellas es de la marca HITACHI modelo SU8230 que trabaja en un rango de voltaje de 0.1 a 30 kV. Cabe mencionar que este modelo tiene una variedad de detectores que permite obtener simultáneamente la información morfológica y composicional, la resolución de este microscopio es alrededor de 1 nm (ver figura 8.5), y el segundo microscopio es de la marca Zeizz modelo EVO MA10 de la marca Zeizz y todas las imágenes fueron obtenidas operando el microscopio a 20,0 kV. Ambos microscopios pertenecen al laboratorio de películas delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

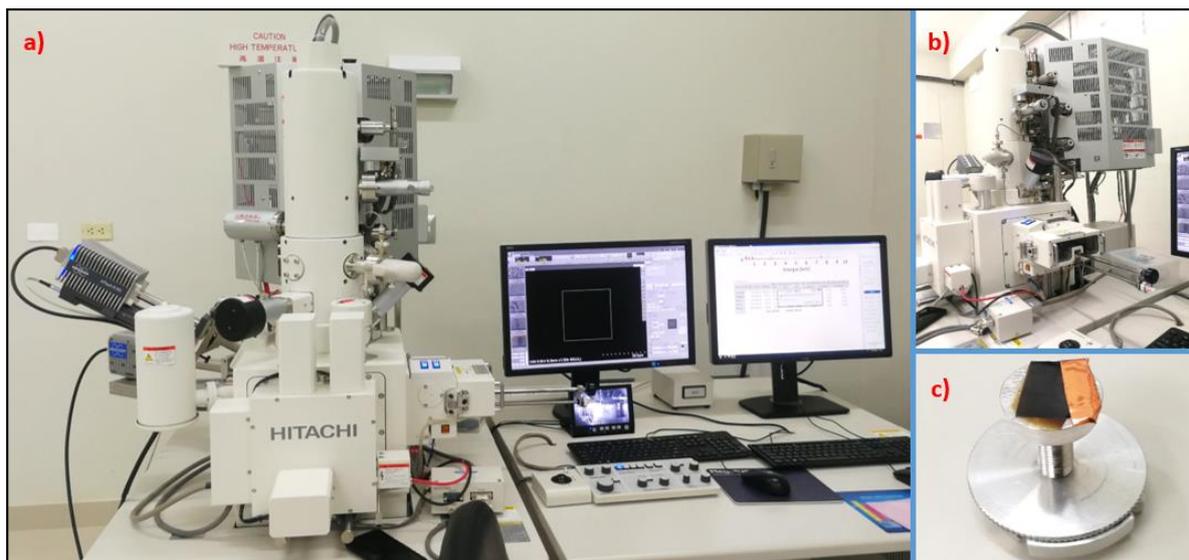


Figura 8.5: a) Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo del CEMAT de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. b) Vista lateral del equipo por donde se introduce la muestra. c) El montado de la muestra (color negro) sobre la porta-muestra.

8.2.1 Preparación de las muestras para los microscopios Hitachi y Zeiss

La Figura 8.6 a) **M19-2**: muestra los electrodos del condensador de óxido de grafeno reducido (r-OG) fue montado sobre la porta-muestra del microscopio Hitachi, Figura 8.6 b) muestra una lámina circular de cobre y sobre este metal se colocó una cinta de carbono de doble cara y sobre esta cinta se puso cuatro gotas de solución de grafeno Aldrish e inmediatamente se evaporó el solvente dentro de un horno a 49,0 °C y finalmente se obtuvo la muestra de grafeno. El objetivo de haber usado la lámina circular de cobre junto con la cinta de carbono es para evitar que la superficie de la muestra de grafeno se cargue, es decir sirve para drenar los electrones. La Figura 8.6 c) **M1 12h**: sobre el substrato (mica) se colocó 100ml de una solución grafeno y posteriormente se evaporó el solvente en un horno de secado a 25,0 °C por 12 horas, Figura 8.6 d) **M2 40s 3000 rpm spin-coating**: en el equipo de spin-coating se colocó el substrato (mica), sobre esto se depositó 100 ml de una solución grafeno, y por 40,0 s a 3000 RPM se evaporó el solvente y finalmente se obtuvo una película delgada de color blanco. Figura 8.6 e) **muestra M3 40s 2500 rpm spin-coating**: en el equipo de spin-coating se colocó el substrato y sobre esto se depositó 100 ml de grafeno, y por 40,0 s a 3000 RPM se evaporó el solvente y finalmente se obtuvo una película delgada de color blanco. Todas las muestras de grafeno M1 12h, M2 40s 3000 rpm spin-coating y M3 40s 2500 rpm spin-coating fueron cortados de aproximadamente 1,2cm×1,2cm cuales fueron montados sobre una cinta negra de carbono pegada sobre una muestra de aluminio. Posteriormente estas muestras fueron caracterizadas en el microscopio Zeiss y todas las imágenes fueron obtenidas a 20,0 kV.

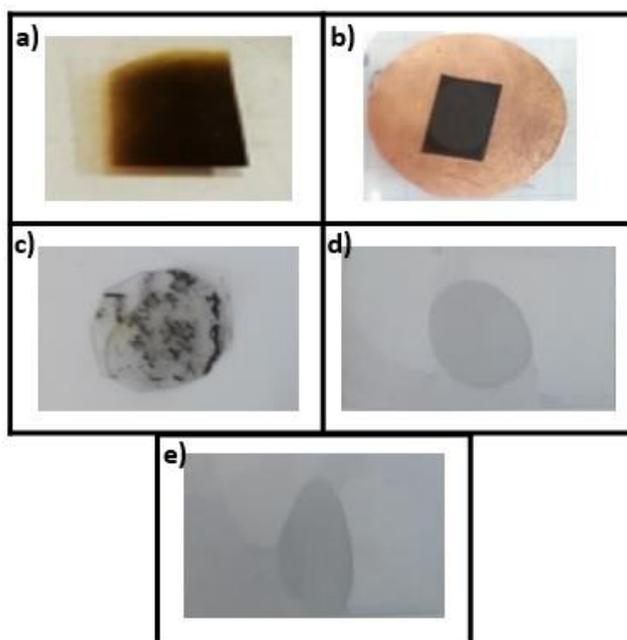


Figura 8.6: Muestras para el análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB). a) M19-2, b) muestra de grafeno, c) M1 12h, d) M2 40s 3000 rpm spin-coating y e) M3 40s 2500 rpm spin-coating.

8.2.2 Resultado para el electrodo M19-2 (Óxido de grafeno reducido)

Los flakes de grafeno proveen alta área superficial y buena conductividad eléctrica en plano. Hoy en día se sabe que las estructuras híbridas como flakes de grafeno combinado con nanotubos de carbono tienen una alta eficiencia y son usados en la tecnología de los supercondensadores. Las capacitancias específicas de estos materiales híbridos son tres veces más grandes que el de los capacitores de nanotubos de carbono (50). La Figura 8.7 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) de baja resolución de un condensador interdigital con electrodos hechos de óxido de grafeno reducido (Electrodo OG 1/Mica PVC/Electrodo OG 2). La mínima y la máxima separación entre los electrodos es de 15,86 μm y 7,27 μm , respectivamente. Por otro lado, la imagen MEB nos muestra la morfología de la superficie de los electrodos; los cuales son hojas (sheets) de óxido de grafeno reducido bastante homogéneos.

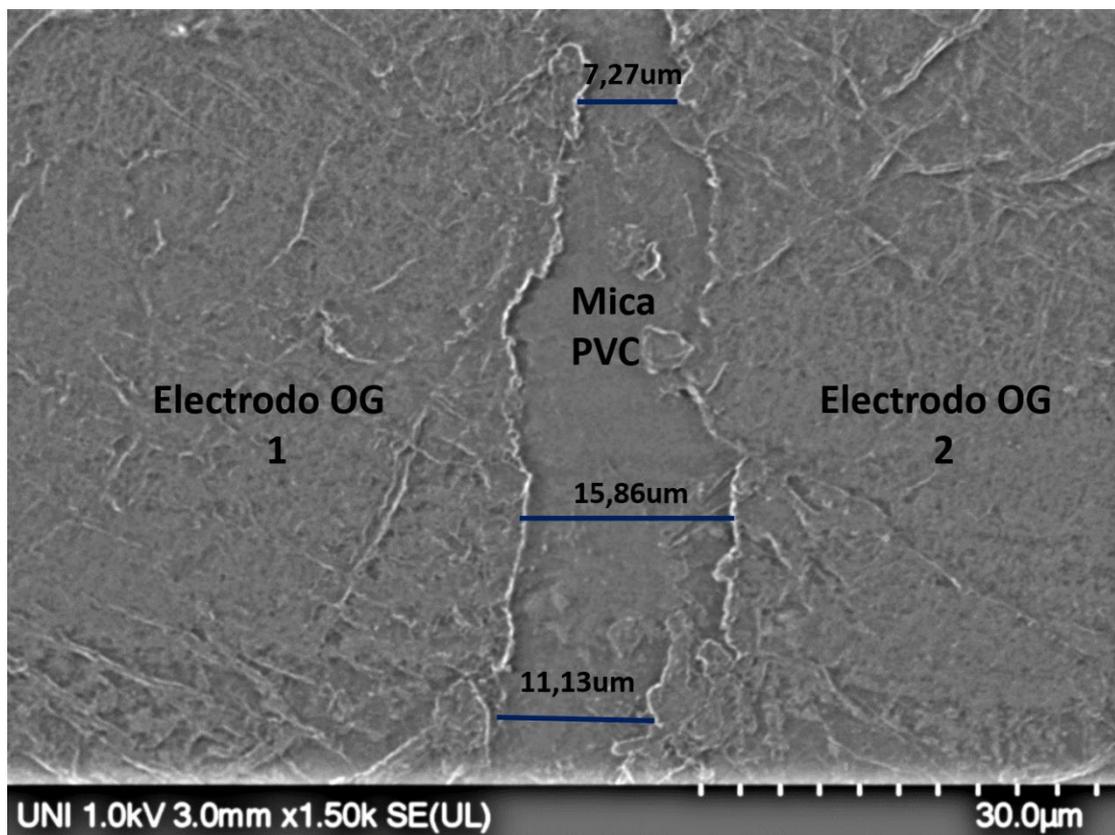


Figura 8.7: Imagen MEB a baja magnificación de un condensador de óxido de grafeno reducido (Electrodo OG 1/Mica PVC/ Electrodo OG 2).

La Figura 8.8 es una imagen MEB de alta resolución de uno de los electrodos del supercondensador de óxido de grafeno reducido. La imagen nos muestra flakes y aglomerados de óxido de grafeno, se pueden observar que existen flakes cuyas medidas están en el orden de nanómetros, también podemos ver directamente que el material es poroso. Esta imagen es crucial, porque nos confirma que nuestro material tiene una alta área superficial y es poroso,

este hecho mejoraría la movilidad del electrolito KOH (colocado sobre la mica PVC) a través de los electrodos del supercondensador interdigital, como consecuencia se mejoraría la capacitancia de nuestro supercondensador. Este descubrimiento está de acuerdo con los recientes descubrimientos sobre supercondensadores híbridos (50).

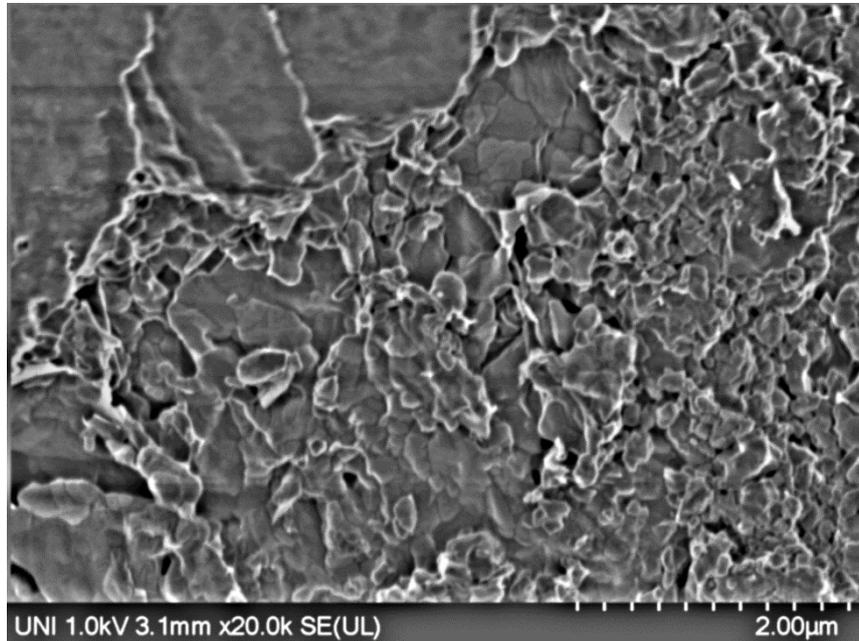


Figura 8.8: Imagen MEB de alta resolución de un electrodo de óxido de grafeno reducido.

8.2.2.1 Distribución de longitud de los flakes de óxido de grafeno reducido

En la Figura 8.9 se han escogido 10 flakes de óxido de grafeno reducido de diferentes formas. Además, se pueden observar hojas arrugadas (wrinkled sheets) de óxido de grafeno. Por otro lado, se muestran imágenes ampliadas de los flakes 1, 2 y 3, respectivamente. Existen varios tipos de flakes de óxido de grafeno, entre ellos se pueden identificar flakes triangular, rectangular, estrella, etc. Finalmente, se pudo medir los lados del flake triangular, $1,07\mu\text{m} \times 1,02\mu\text{m} \times 850\text{nm}$. Para medir las longitudes de cada uno de los flakes se usó Imaje J, para cada uno de los flakes se midió entre 3 y 4 diferentes medidas de las longitudes, como se puede apreciar en la Tabla 8.1.

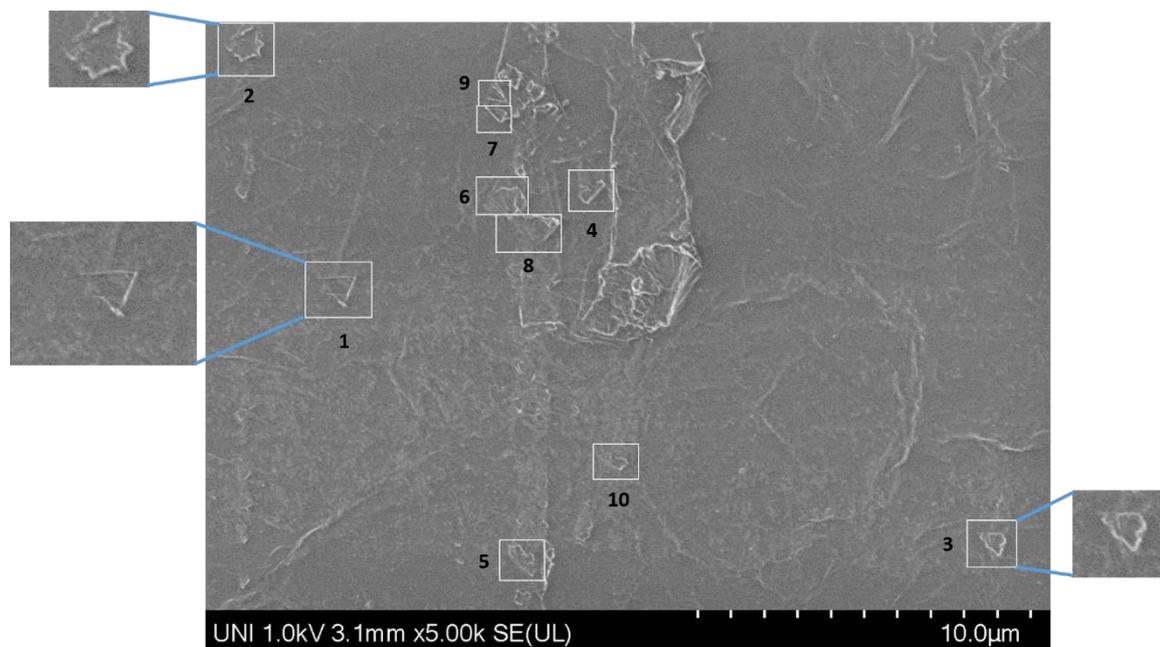


Figura 8.9: Imagen MEB de baja resolución del electrodo r-GO. Diez diferentes formas de flakes de grafeno han sido identificados y remarcados con rectángulos blancos. Además, se muestra imágenes ampliadas de Los flakes 1, 2 y 3.

Debido a la mala calidad de las imágenes originales de las Figuras del 1-5 fueron tratados con el software Image J, básicamente se hizo un tratamiento del tipo smooth y un passband filter.

Tabla 8.1: Longitudes para diez diferentes formas de flakes de óxido de grafeno reducido.

Nº de Flakes	Longitud de los flakes(µm)
1	0.995
1	0.803
1	0.849
2	0.943
2	1.029
2	1.032
2	1.191
3	0.606
3	0.741
3	0.753
4	0.837
4	0.834
4	0.31
5	1.104
5	0.782
5	0.478
5	0.636

La Figura 8.10 es el histograma de una distribución de longitudes de los flakes en función del número de cuentas, enseguida todos estos datos fueron ajustados a una curva de distribución Gaussiana, de color negro. Todo el tratamiento estadístico fue realizado con el software Origin 8.

6	0.921
6	1.071
6	0.87
6	1.061
7	0.396
7	0.559
7	0.407
8	1.214
8	0.797
8	1.094
8	0.885
9	0.624
9	0.543
9	0.427
10	0.402
10	0.342
10	0.284

histograma de una distribución de longitudes de los flakes en función del número de cuentas, enseguida todos estos datos fueron ajustados a una curva de distribución Gaussiana, de color negro. Todo el tratamiento estadístico fue realizado con el software Origin 8.

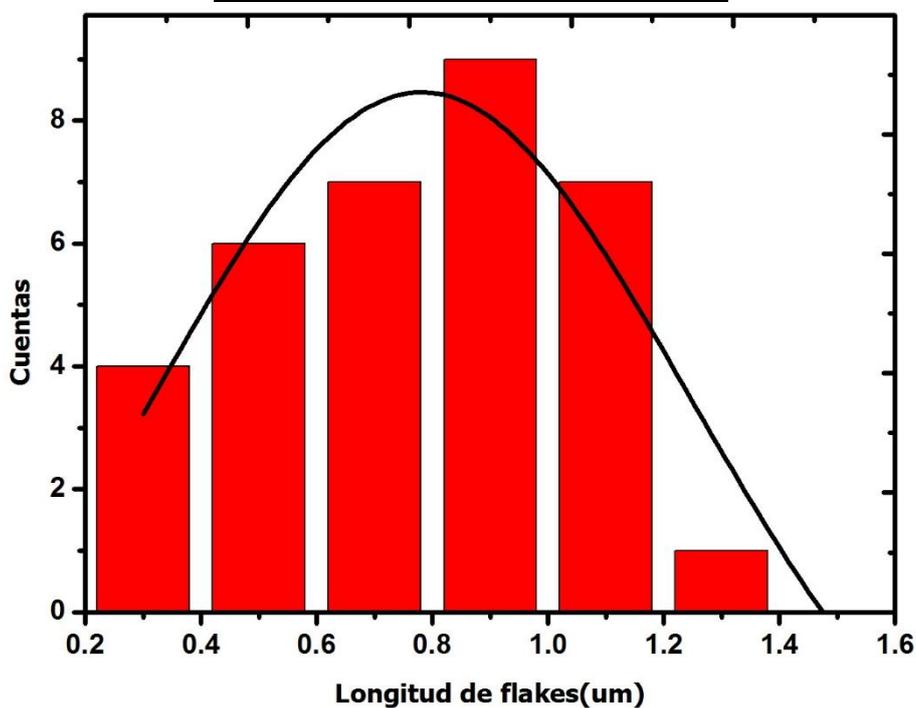


Figura 8.10: Distribución de longitud de los flakes de un electrodo de óxido de grafeno reducido de la tabla 8.1.

Tabla 8.2. Resumen estadístico después del tratamiento de datos de la Figura 8.10.

<i>Parameters</i>			
		Value	Standard Error
Counts	y0	-4.03587	9.33409
	xc	0.78099	0.05001
	w	0.92334	0.56636
	A	14.4636	18.9154
	sigma	0.46167	
	FWHM	1.08715	
	Height	12.49846	

Iterations Performed = 1
Total Iterations in Session = 1
Fit converged - tolerance criterion satisfied.

<i>Statistics</i>	
	Counts
Number of Points	7
Degrees of Freedom	3
Reduced Chi-Sqr	2.44605
Residual Sum of Squares	7.33816
Adj. R-Square	0.78048
Fit Status	Succeeded(100)

En la Tabla 8.2 se muestra un resumen de los parámetros estadísticos, después del tratamiento de datos. La longitud media de los diez flakes de óxido de grafeno es:

$$\langle L \rangle = L e^{\left(-\frac{\sigma^2}{2}\right)}$$

$$\langle L \rangle = (0,78099 \mu m) e^{\left(-\frac{(0,46167)^2}{2}\right)}$$

$$\langle L \rangle = 0,7020 \mu m$$

8.2.3 Resultado para los electrodos de grafeno Aldrish

La Figura 8.11 presenta tres diferentes imágenes MEB de tres diferentes regiones de la muestra de grafeno y al lado derecho de cada una de estas imágenes se adjunta la ampliación de las regiones encerradas en rectángulo de color granate, en estas imágenes a alta magnificación se observan las hojas de grafeno con despliegue y en muchas partes se observan hojas retorcidas de grafeno (twisted graphene sheets).

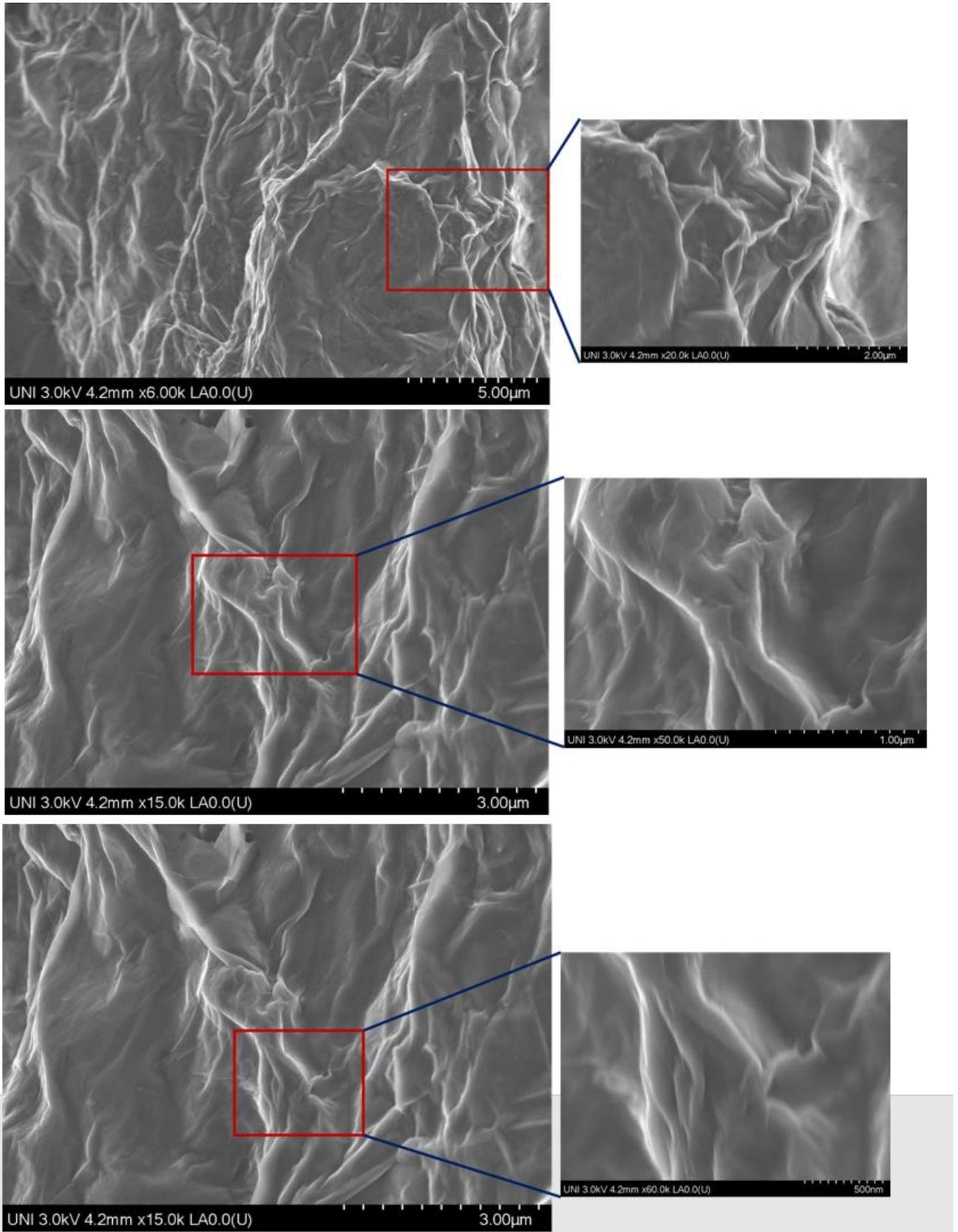


Figura 8.11: Tres imágenes MEB de la muestra de grafeno, al lado derecho de cada una de estas imágenes se adjunta la ampliación de las regiones encerradas en rectángulo de color granate.

Las Figuras 8.12 de la izquierda muestran imágenes MEB de la muestra del grafeno a baja magnificación. En estas imágenes claramente se observan el despliegue de las hojas del grafeno a lo largo de toda la imagen, además, en la imagen superior izquierda se observa grieta de aproximadamente $20\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}$. La Figura 8.12 derecha nos muestra que la superficie de la imagen presenta despliegues y grietas, además, se han identificado varios poros de aproximadamente 500 nm, algunos de estos poros se encuentran indicadas con flechas de color rojo en la imagen inferior derecha ampliada de la región encerrada en rectángulo de color granate.

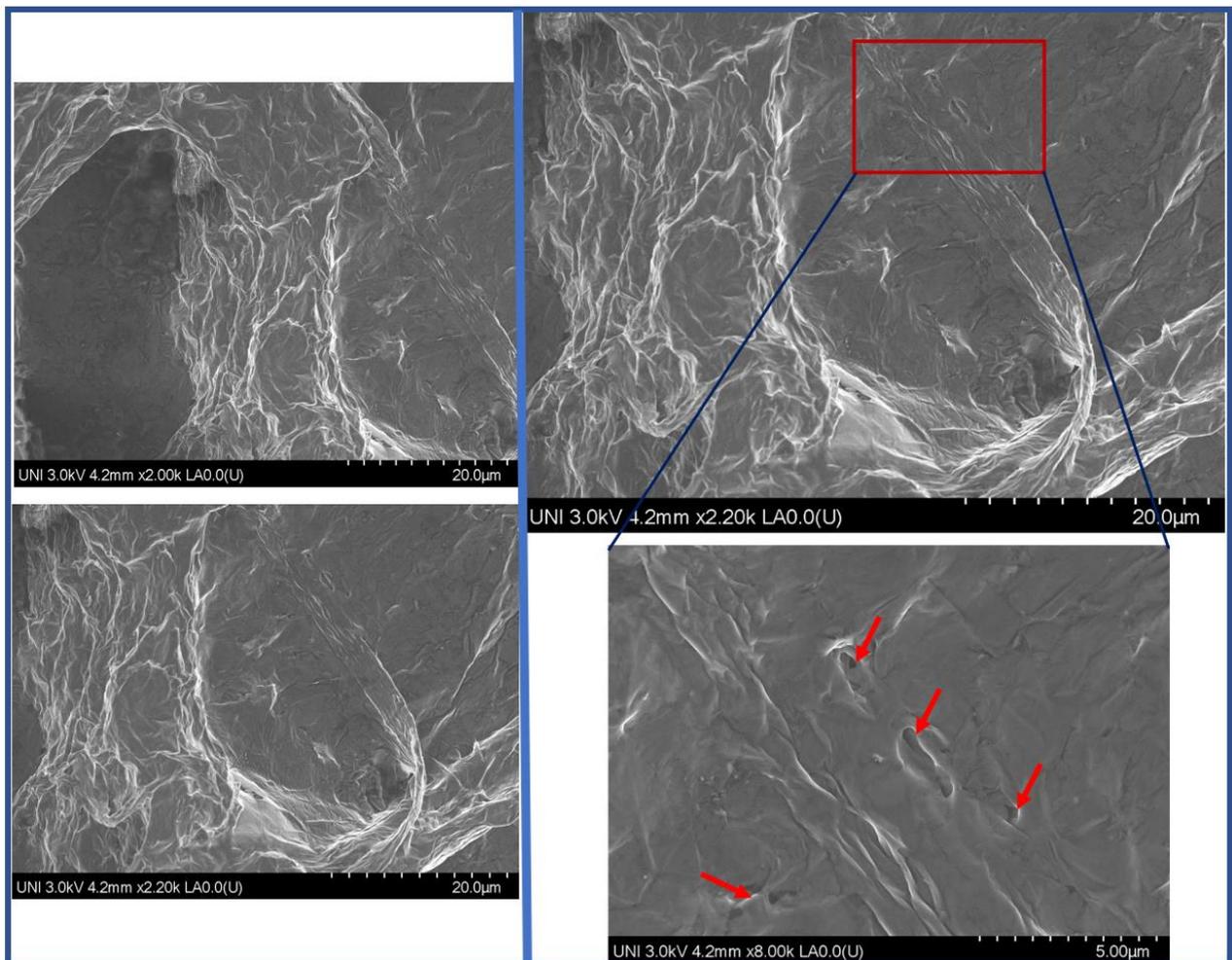


Figura 8.12: Imágenes MEB de la muestra de grafeno a baja y alta magnificación. La imagen inferior derecha presenta poros de aprox. 500nm.

La muestra de grafeno fue exitosamente preparada por nuestro propio método, para su respectivo análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (MEB). Las placas circulares de cobre con la cinta de carbono fueron usadas como substrato para depositar el

grafeno, además, la segunda función del sustrato fue evitar que se cargue la superficie de la muestra durante la adquisición de las imágenes. Del análisis de cada una de las imágenes MEB de la muestra de grafeno Aldrish (grafeno comercial), se concluye que la muestra presenta despliegue de las hojas de grafeno y grietas en el orden micrométrico y nanométrico, esta grieta nos confirma que nuestra muestra es micro y nano porosa. Estos resultados son de vital importancia porque tenemos una muestra de grafeno que posee poros en el orden manométrico, y estas muestras serán usadas como electrodos de nuestro condensador. Durante los últimos años se han hecho muchas investigaciones acerca del grafeno para ser usado como electrodos de supercondensadores, estos resultados nos indican que la porosidad que presentan los electrodos de grafeno mejora considerablemente la capacitancia de un condensador, el electrolito que se coloca entre los electrodos de grafeno mejora su movilidad debido a estos nanoporos.

En la figura 8.6 se observó 5 muestras basadas en grafeno: la primera fue de óxido de grafeno reducido y las 4 últimas fueron de grafeno Aldrish, el grafeno comercial. En la figura 8.13 se observa los resultados de estas 4 últimas muestras: Grafeno Aldrish a diferentes parámetros de preparación. No se observa alguna diferencia significativa. Las imágenes muestran películas gruesas de grafeno con superficies relativamente lisas y no homogéneas en espesor a lo largo de todas las imágenes, varias de estas imágenes terminan en ramificaciones. En cada una de las imágenes también se muestran regiones cargadas (regiones blancas), el propósito de la cinta de carbono es drenar electrones cargadas sobre la superficie de las películas (Figura 8.13 b y c), sin embargo, en casi todas las imágenes SEM de las tres muestras estudiadas se observan regiones, se sugiere recubrir las películas como por ejemplo con oro o carbono, para evitar que se carguen las superficies de las muestras. La Figura 8.13 es una imagen SEM relativamente a alta resolución donde se observa con bastante detalle la terminación ramificada de la película. En un trabajo futuro las películas podrían ser analizadas en el microscopio HITACHI para investigar con mayor detalle todas estas muestras.

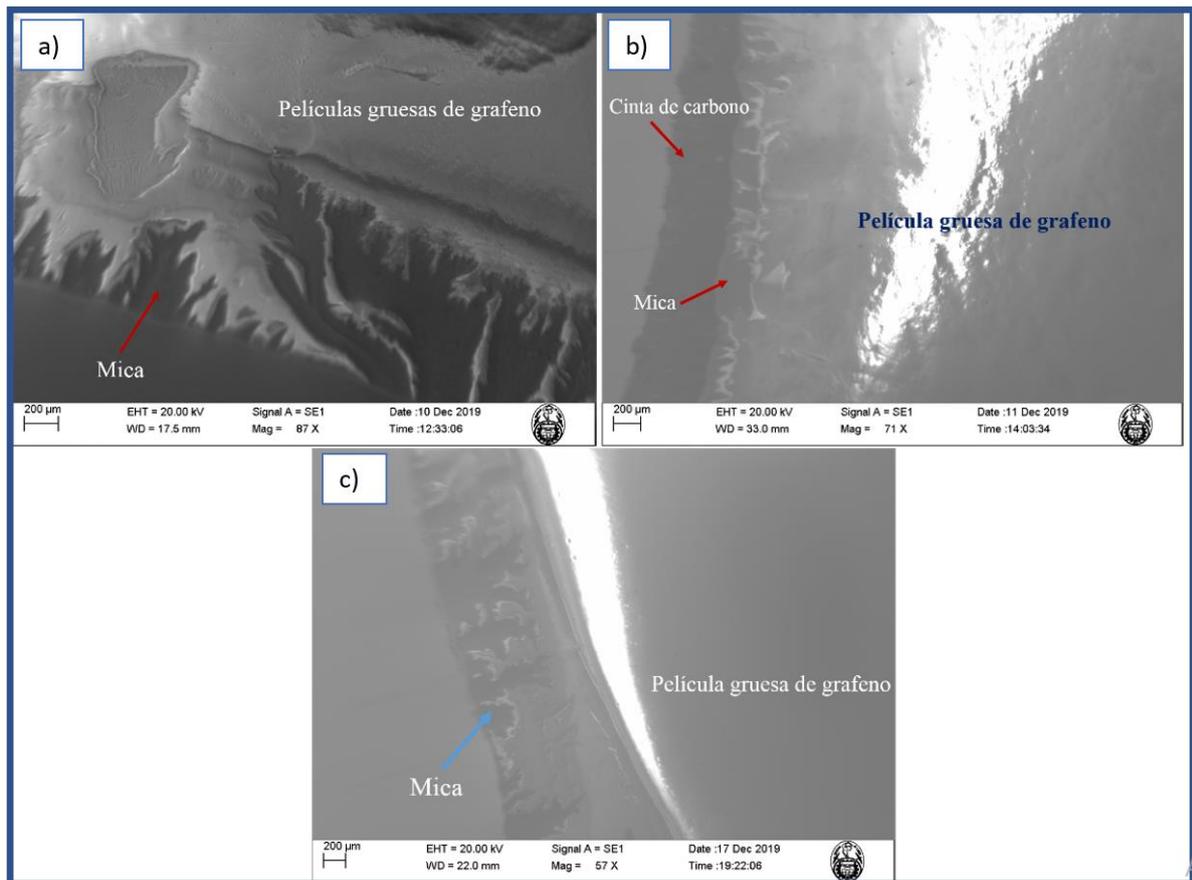


Figura 8.13: Imágenes SEM de la muestra de grafeno a) M1 12h, b) M2 40s 3000 rpm spin-coating, c) M3 40s 2500 rpm spin-coating a diferentes magnificaciones.

CAPÍTULO 9

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados obtenidos se dividen en 3 partes. Primero se mostrarán los resultados de las propiedades de condensadores planares construidos por la técnica de grabado en cobre y los construidos de manera sencilla en forma manual, se mostrará valores de capacitancia y veremos que material cobre, aluminio u óxido de grafeno reducido logró aumentar valores de capacitancia utilizando electrolitos. En la segunda parte se mostrará los resultados de las curvas de validación hechas mediante el software COMSOL Multiphysics para condensadores planares de geometría de bandas y geometría interdigital. En la tercera parte se mostrará el resultado de caracterización mediante técnicas espectroscópicas y microscópicas para los electrodos basados en grafeno. Presentaremos tres muestras de electrodos basados en grafeno: la primera es óxido de grafeno reducido mediante la técnica de la incidencia del láser sobre óxido de grafito, a esta muestra le llamaremos **LLG-MS₄** (Lithography-laser Graphene-micro supercapacitor) el subíndice 4 indica que tiene 4 “dedos”. La segunda muestra es también óxido de grafeno reducido pero obtenida por un método químico (Método de Hummer), esta muestra fue utilizada en experimentos de otro proyecto. Llamaremos a esta muestra **r-GO**. La tercera muestra es una solución de grafeno de DMF (Dimetilformamida) comprado en la compañía Aldrish, llamaremos a esta muestra **Grafeno Aldrish**.

9.1 Resultados de la medición de propiedades de condensadores planares – construcción de condensadores artesanales

Recordar, que hemos estudiado los condensadores planares de tres tipos de geometrías: geometría de bandas, geometría interdigital, geometría modular. Los parámetros a considerar fueron: a) Longitud del airgap b) Separación dieléctrica c) Ancho de los electrodos. Ver figura 9.1.

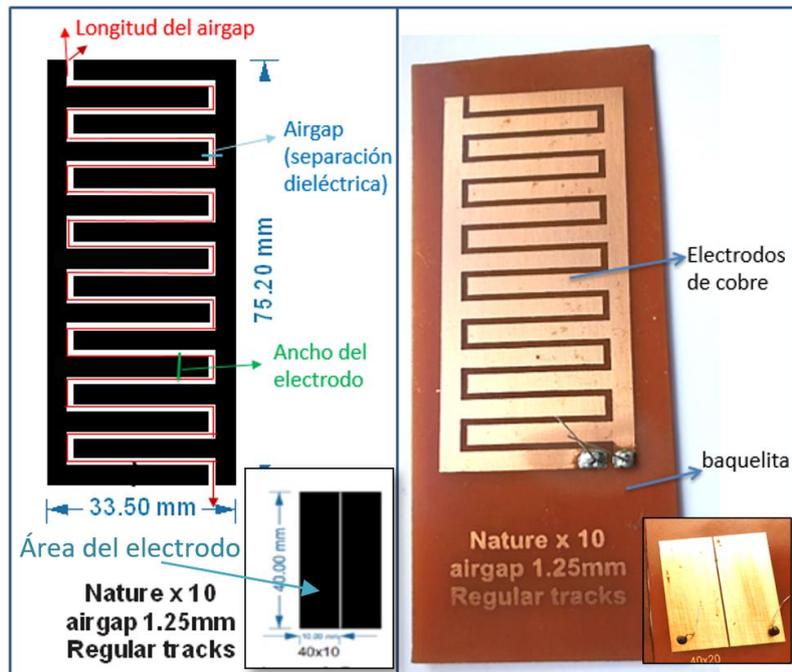


Figura 9.1: a) Parámetros a considerar para el mejoramiento de valores de capacitancia en condensadores planares planchados.

Como cuarto parámetro a considerar es el d) área de los electrodos, e) espesor del electrodo. Ver figura 9.1. Otro parámetro importante es el f) tipo de material del que están compuestos los electrodos, en esta tesis se utilizaron tres tipos de materiales: cobre, aluminio y óxido de grafeno reducido. A continuación, veremos los resultados de los cuatro primeros parámetros a), b) y c) y d).

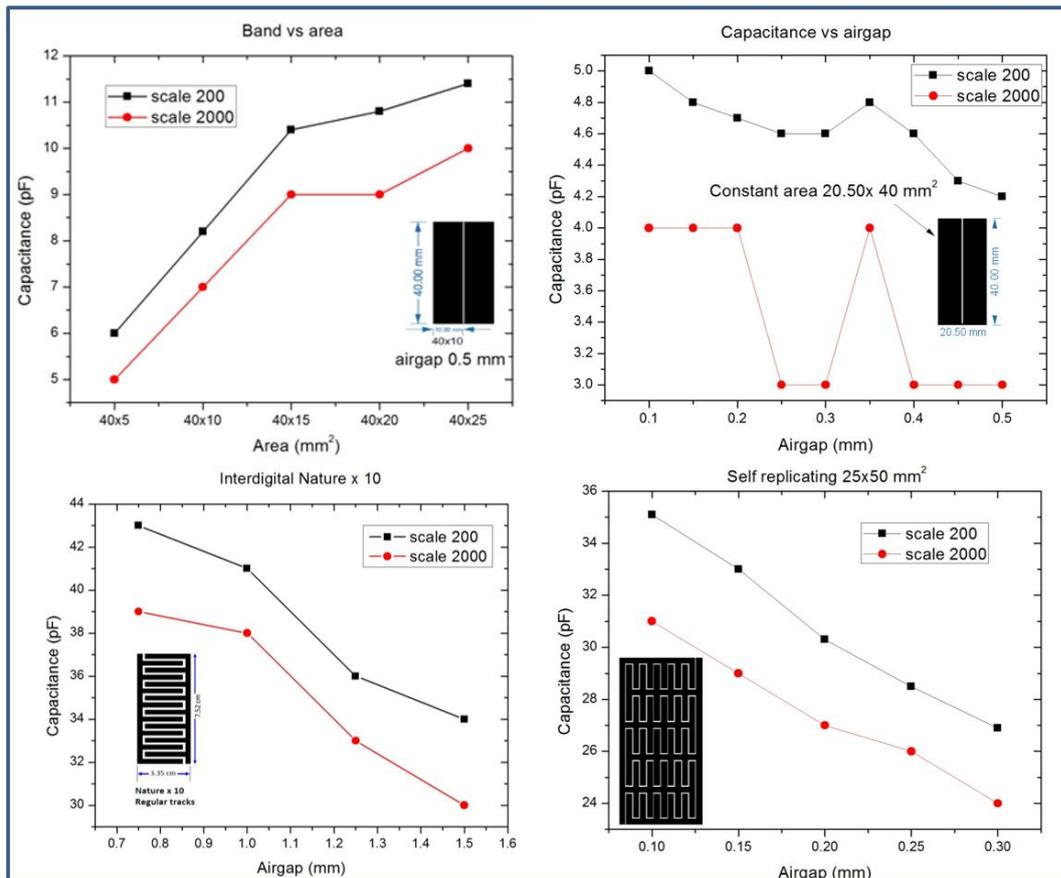


Figura 9.2: Resultados de la tendencia de valores de capacitancia en función de los parámetros para un condensador planar de diferentes geometrías.

En la figura 9.2 observamos que un condensador planar tendrá mejor capacitancia cuando la longitud del airgap sea más grande, también cuando la separación dieléctrica sea más pequeña, es decir el espaciamiento de los electrodos sea pequeño. Cuando el área de los electrodos a los costados aumenta también aumenta la capacitancia. Se observa también que estos resultados son iguales para todas las geometrías vistas: bandas, interdigitales y modulares (self replicating). La geometría que tiene mayor longitud de airgap es la geometría interdigital, es por ello que la mayoría de los estudios publicados están enfocados en este tipo de geometría para su aplicación en sensores, sin embargo, esto abre un camino para buscar nuevas geometrías mejoradas. La escala de 200 es la más adecuada, la escala de 2000 no me está dando los valores correctos. Hace capacitores con aluminio. El error es del 13% ya que el instrumento para la capacitancia no es de alta precisión.

En la tabla 9.1 se observa los valores de capacitancias de tres electrodos de diferentes materiales, todo ello se construyó manualmente. Los condensadores que se construyeron con adición de electrolito obtuvieron mayor capacitancia del orden de microfaradios, y en el caso

del electrodo de óxido de grafeno reducido se obtuvo del orden de milifaradios. Este resultado es esperado ya que el grafeno tiene la propiedad de tener mayor área superficial, por lo tanto, almacena más carga eléctrica y con la adición del electrolito hace que las cargas fluyan más aumentando el valor de la capacitancia. Además, una de las propiedades del electrolito es que incrementa el campo eléctrico, entonces el muy grande por ello se eleva el valor de la capacitancia.

Tabla 9.1: Valores de capacitancias de condensadores planares con tres tipos de electrodos.

Tipo de electrodos	Sin KOH	Con KOH
Electrodos de aluminio	4 pF	15 uF
Electrodos de cobre	7 pF	4 uF
Electrodos de r-GO	7 pF	0,62 mF

A continuación, se muestra la mejor construcción de condensadores planares tan para la adición de KOH como electrolito y sin él. En la figura 9.3 se observa diferentes arreglos de condensadores de aluminio con la cinta Kapton. Según la referencia (7) menciona que la cinta Kapton tiene buenas propiedades dieléctricas. El condensador C10 y C11 mostraron los valores más altos de capacitancia. Tener en cuenta que estos condensadores tenían espesores de 0.08mm son mayores que el resto. Se obtuvieron valores de 12.3 pF y 7.2pF para C10 y C 11 respectivamente. Tener en cuenta que el C10 tiene la cinta Kapton en el centro (cubre toda la separacion dielectrica), en cambio el C11 solo tiene cinta Kapton en los bordes, dejando el centro libre.

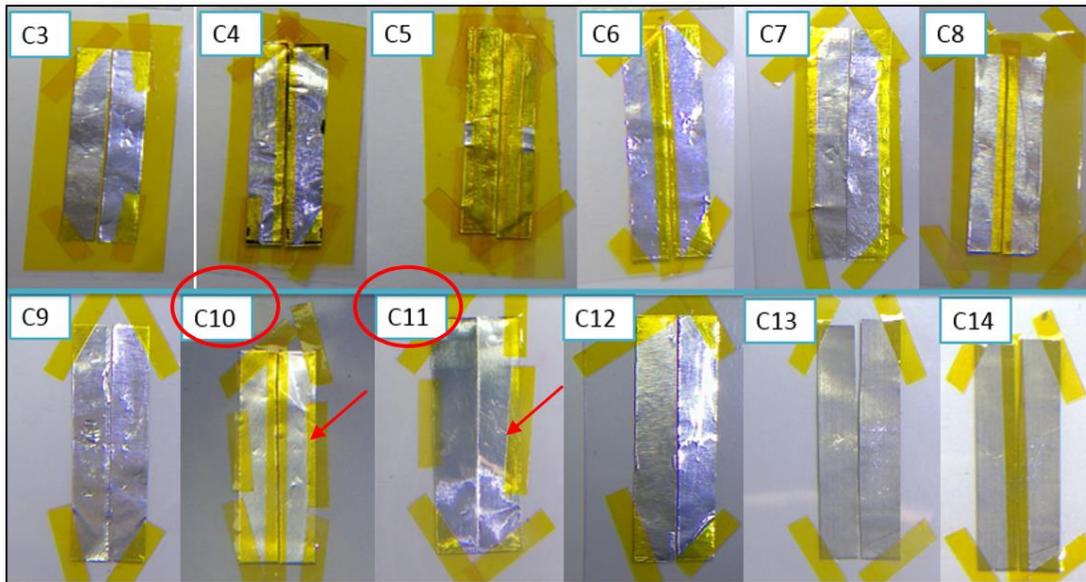


Figura 9.3: Diversas construcciones de condensadores planares de aluminio con cinta Kapton. C10 y C11 mostraron mejores valores que el resto.

En la figura 9.4 se observa diferentes formas de colocar el electrolito KOH sobre electrodos de aluminio. El condensador denominado C-12 está sin añadir electrolito. Al condensador C12-0 se le añadió KOH directamente con una pipeta dando valores variables de capacitancia en el rango de 6-18 μ F. Como no eran valores estables, decidimos colocarlo de otra forma, impregnando KOH sobre una lámina de papel con son los arreglos C12-1 y C12-2 y tal como se observa en la tabla 9.2 estos si arrojaban valores estables de 19 μ F. Al condensador C12-3 se le añadió electrolito extraído de un condensador comercial, dando un resultado aún mejor de 28nF.

Tabla 9.2: Mejores valores de capacitancia para condensadores de aluminio C12-1, C12-2 y C12-3.

Condensador	Tipo de electrolito	Valor de capacitancia
C12	Ningun electrolito	5.3 pF
C12-0	Con KOH	6-18 μ F
C12-1		19 μ F
C12-2		19 μ F
C12-3	Con E.C.	28 nF

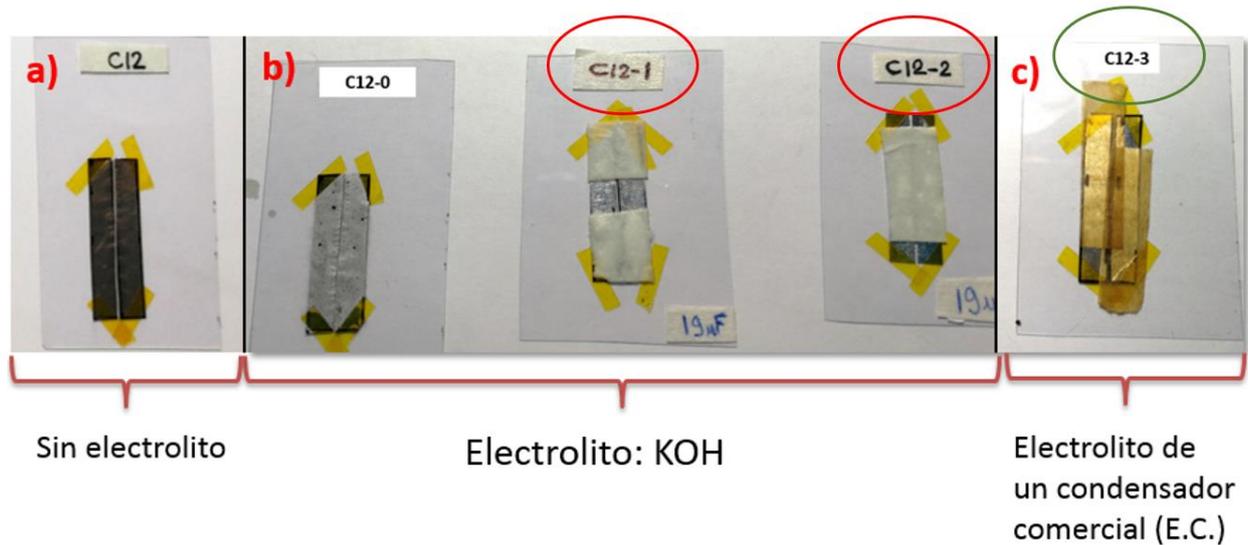


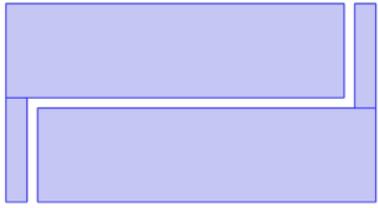
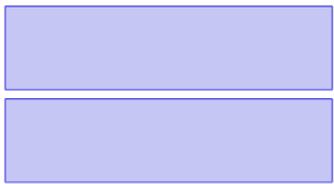
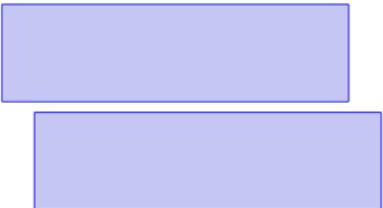
Figura 9.4: Formas de añadir electrolito a condensadores planares a) C12 sin electrolito b) Diferentes formas de colocar el KOH, c) C12-3 con electrolito comercial (E.C.).

Entonces podemos concluir que el electrolito del condensador comercial es mejor que el electrolito impregnado en papel de KOH. Otra conclusión es que resulta más conveniente impregnar el KOH sobre papel para obtener valores de capacitancias estables.

9.2 Resultado de las simulaciones en elementos finitos – COMSOL Multiphysics

En el software COMSOL Multiphysics versión 5.4 hay una opción para calcular capacitancias a partir de hallar el campo eléctrico en varias áreas, estas áreas son los denominados elementos finitos. Los resultados confirman lo que se obtuvo en la sección 9.1 de este capítulo con respecto a valores de capacitancias con respecto a parámetros como separación dieléctrica, ancho y largo del electrodo tanto para cobre como aluminio. La longitud de la separación dieléctrica es un parámetro crucial para la obtención de altas capacitancias, así el espacio entre los electrodos, mientras más pequeño sea ese espacio más capacitancia. En la tabla 9.3 se calcularon capacitancias parciales, lo que intentamos hacer es hallar una metodología de cálculo para la geometría interdigital, entonces partimos desde la geometría más simple de bandas y luego agregamos cada vez más figuras que se asemejen a un interdigital. Se observan valores cercanos tanto en la simulación como en el valor experimental de capacitancia, lo que es un buen inicio para luego generalizar poniendo en paralelo o en serie esas capacitancias. Las simulaciones se han empleado, pero no se ha resuelto para todos los casos, sin embargo, es una buena herramienta, ya que puede predecir propiedades, es una buena herramienta para calcular capacitancias.

Tabla 9.3: Comparación de capacitancias experimentales y simuladas.

Geometría	Capacitancia COMSOL Multiphysics (pF)	Capacitancia Experimental (pF)
	4.1	3.8
	3.4	3.1
	3.1	2.9

9.3 Resultados de la caracterización para materiales de los electrodos basados en grafeno

9.3.1 Espectroscopía Raman

En la figura 9.5 se observa el espectro Raman de color celeste perteneciente a la muestra LLG- MSC_4 (Lithography Laser Graphene- Micro supercapacitor) obtenido del equipo CNC 3018. El óxido de grafito GO fue irradiado con el láser de 405nm a una potencia de salida del 15%, es decir de 825mW (LLG 15%). observamos que aparecen las bandas G, D y 2D ubicados en 1343 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} 2688 cm^{-1} respectivamente. Esta banda 2D indica una considerable reducción de la película de GO apuntando fuertemente a la presencia de pocas capas de grafeno (6), (48), (49) Tenemos aproximadamente 4 capas de acuerdo con la referencia (5). Además, si observamos en el gráfico, tenemos otro espectro Raman de la referencia [19], el cual indica las mismas posiciones de las bandas d, G, y 2D para óxido de grafeno reducido y óxido de grafito, confirmando nuestro resultado.

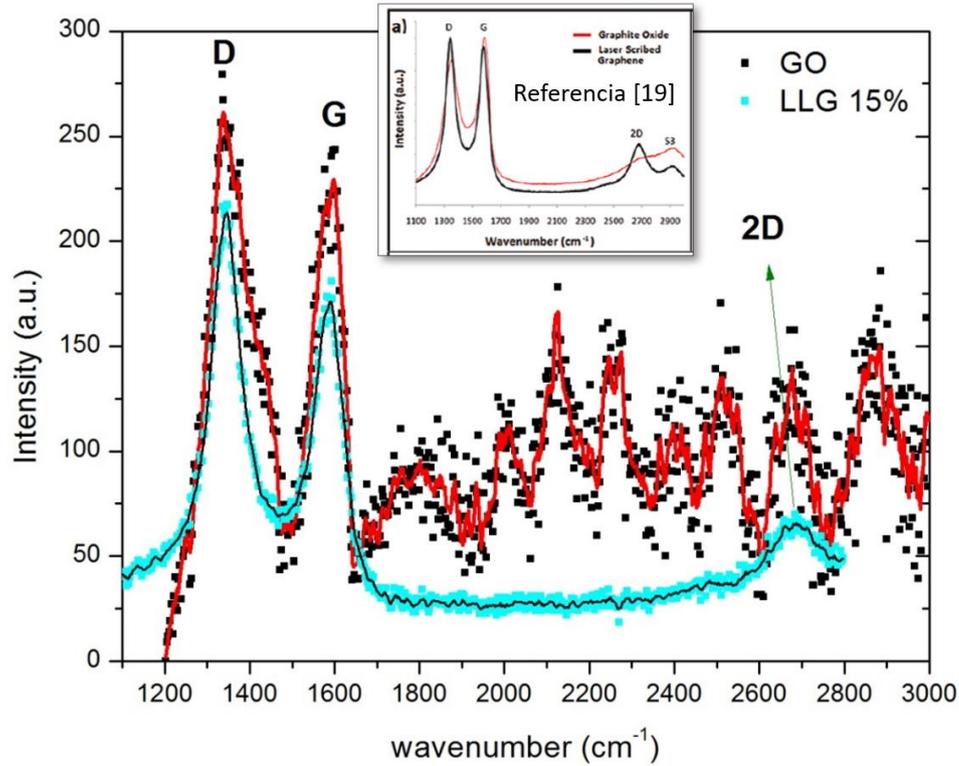


Figura 9.5: Comparación de espectros Raman pertenecientes al oxido de grafito (espectro de color rojo) y al LLG-MSC u oxido de grafeno reducido (espectro de color celeste) obtenida a una potencia de 825mW, con los espectros de la referencia [19].

En la figura 9.6, observamos espectros Raman del LLG a diferentes potencias de laser del equipo CNC 3018. Este resultado nos parece interesante debido a que podemos observar claramente la aparición de la banda 2D para la potencia de salida del 15% es decir de 825mW. No podemos afirmar la aparición de la banda 2D para las demás potencias de 13 y 18% es decir no se muestra una clara reducción de GO. Es por ello que, gracias a este resultado, en la siguiente etapa de este estudio, nos aproximaremos a hacer pruebas con la potencia de salida del 15%.

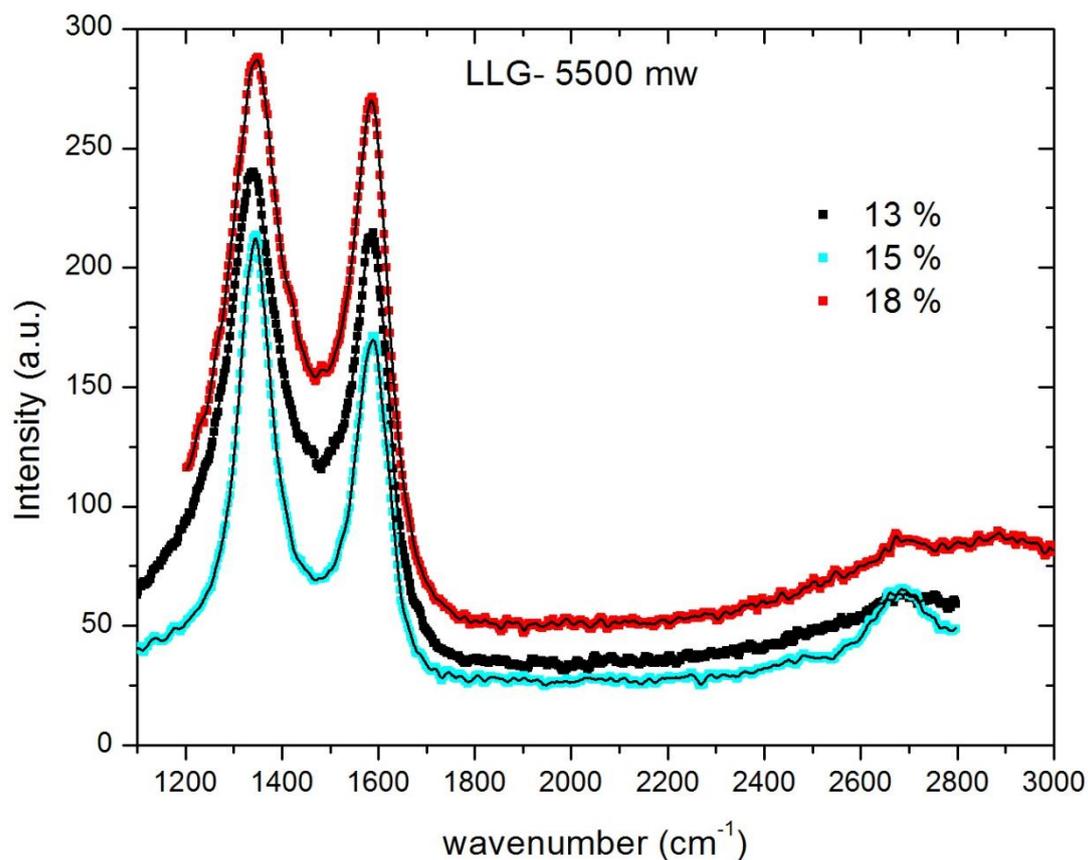


Figura 9.6: Espectros Raman del Litography Laser Graphene (LLG) a diferentes potencias del equipo CNC 3018.

9.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 9.7 (izquierda) es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de baja resolución de un condensador interdigital con electrodos hechos de óxido de grafeno reducido (Electrodo OG 1/Mica PVC/Electrodo OG 2). La mínima y la máxima separación entre los electrodos es de 15,86 μm y 7,27 μm , respectivamente. Por otro lado, la imagen MEB nos muestra la morfología de la superficie de los electrodos, cuales son hojas (sheets) de óxido de grafeno reducido bastante homogéneos. La figura 9.7 (derecha) muestra varios tipos de flakes de óxido de grafeno, entre ellos se pueden identificar flakes triangular, rectangular, estrella, etc. Finalmente, se pudo medir los lados del flake triangular, 1,07 μm x1,02 μm x850nm.

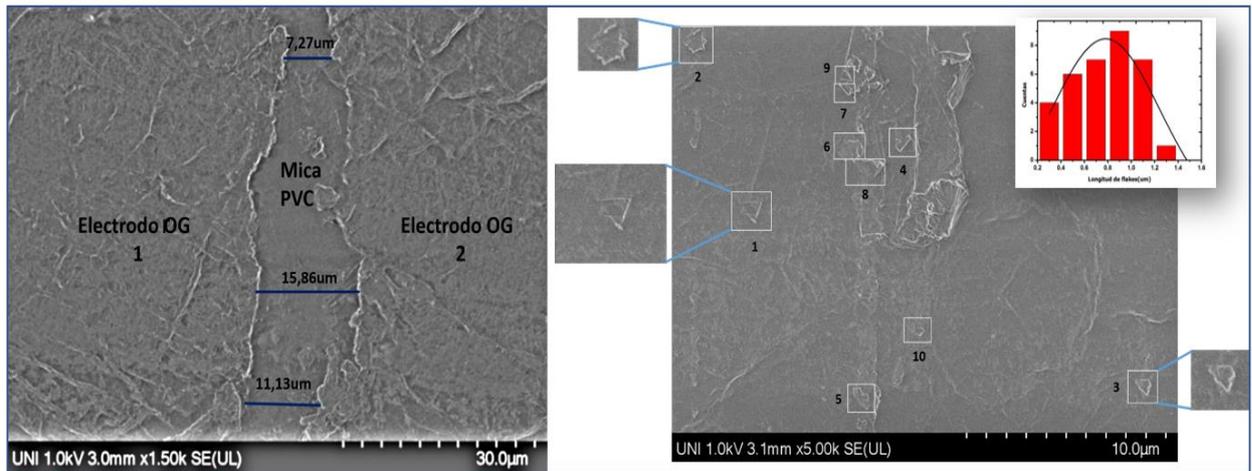


Figura 9.7: Imagen SEM para un condensador planar de r-GO como electrodos (Izquierda). Diez flakes identificados en uno de los electrodos de r-GO.

Para medir las longitudes de cada uno de los flakes se usó Imaje J, para cada uno de los flakes se midió entre 3 y 4 diferentes medidas de las longitudes. Los datos fueron ajustados a una curva de distribución Gaussiana, después del tratamiento de datos. La longitud media de los diez flakes de óxido de grafeno es:

$$\langle L \rangle = L e^{-\frac{\sigma^2}{2}}$$

$$\langle L \rangle = (0,78099 \mu\text{m}) e^{-\frac{(0,46167)^2}{2}}$$

$$\langle L \rangle = 0,7020 \mu\text{m}$$

En la figura 9.8 se muestran los resultados de imágenes SEM para electrodos de grafeno Aldrish, se observa el despliegue de las hojas del grafeno a lo largo de toda la imagen. En la figura 9.8 a) se observa hojas de grafeno con pliegues y grietas de aproximadamente $20\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$. La Figura 9.8 b) se observan las hojas de grafeno con despliegue y en muchas partes se observan hojas retorcidas de grafeno (twisted graphene sheets). La imagen 9.8 c) también muestra que la superficie presenta despliegues y grietas, además, se han identificado varios poros de aproximadamente 500 nm, algunos de estos poros se encuentran indicadas con flechas de color rojo en la imagen inferior derecha ampliada de la región encerrada en rectángulo de color granate.

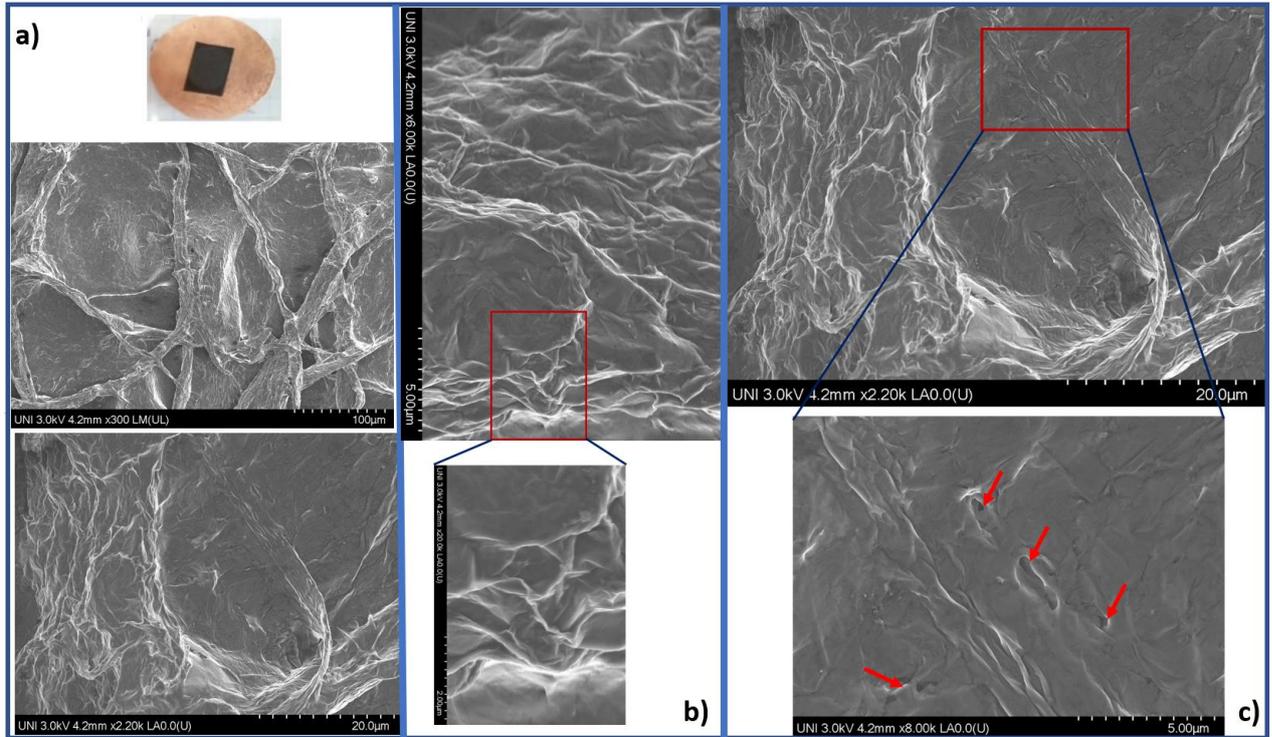


Figura 9.8: Imágenes MEB de la muestra de grafeno Aldrich a baja y alta magnificación.

La muestra de grafeno fue exitosamente preparada por nuestro propio método, para su respectivo análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (MEB). Las placas circulares de cobre con la cinta de carbono fueron usadas como substrato para depositar el grafeno, además, la segunda función del substrato fue evitar que se cargue la superficie de la muestra durante la adquisición de las imágenes. Del análisis de cada una de las imágenes MEB de la muestra de grafeno, se concluye que la muestra presenta despliegue de las hojas de grafeno y grietas en el orden micrométrico y manométrico, esta grieta nos confirma que nuestra muestra es micro y nano porosa. Estos resultados son de vital importancia porque tenemos muestra de grafeno que posee poros en el orden manométrico, y estas muestras serán usadas como electrodos de nuestro condensador. Durante los últimos años se han hecho muchas investigaciones acerca del grafeno para ser usado como electrodos de un condensador, estos resultados nos indican que la porosidad que presentan los electrodos de grafeno mejora considerablemente la capacitancia de un capacitor, el electrolito que se coloca entre los electrodos de grafeno mejora su movilidad debido a estos nanoporos.

En la figura 9.9 se observa diferentes parámetros de preparación de electrodos de grafeno Aldrich. No se observa alguna diferencia significativa. Las imágenes muestran películas gruesas de grafeno con superficies relativamente lisas y no homogéneas en espesor a lo largo

de todas las imágenes, varias de estas imágenes terminan en ramificaciones. En cada una de las imágenes también se muestran regiones cargadas (regiones blancas), el propósito de la cinta de carbono es drenar electrones cargadas sobre la superficie de las películas (Figura 9.9 c y d), sin embargo, en casi todas las imágenes SEM de las tres muestras estudiadas se observan regiones, se sugiere recubrir las películas como por ejemplo con oro o carbono, para evitar que se carguen las superficies de las muestras. La Figura 9.9 es una imagen SEM relativamente a alta resolución donde se observa con bastante detalle la terminación ramificada de la película. En un trabajo futuro las películas podrán ser analizadas en el microscopio HITACHI para investigar con mayor detalle todas estas muestras.

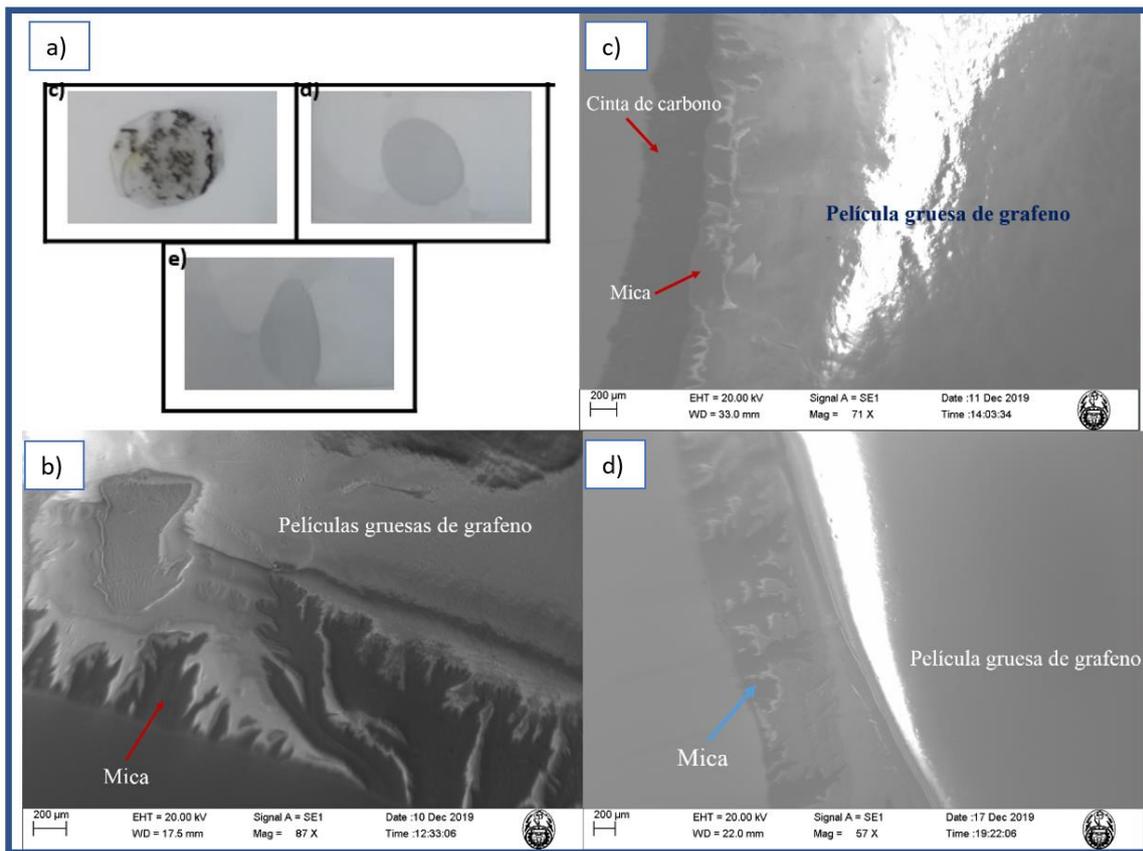


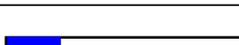
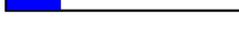
Figura 9.9: a) Diferentes muestras de grafeno Aldrish. b) M1 12h, c) M2 40s 3000 rpm spin-coating, d) M3 40s 2500 rpm spin-coating a diferentes magnificaciones.

CAPÍTULO 10

POSIBLES APLICACIONES DE CONDENSADORES PLANARES A SENSORES

Después de haber desarrollado y caracterizado varios tipos de condensadores planares. Es relevante preguntarse **cómo pueden servir los resultados para mejorar sensores basados en este tipo de condensadores**. Primeramente, hacemos una estimación cualitativa de las posibilidades de emplear condensadores planares (tabla 10.1) a varios tipos de sensores. Dependiendo del tipo de sensor, hay varias alternativas para sensar una muestra por ejemplo en química o biología existen una variedad de técnicas espectroscópicas y cromatográficas. En termodinámica hay diversas técnicas para sensar parámetros relacionados como son termocuplas, cámaras infrarrojas y calorímetros. En mecánica existen acelerómetros, sensores de ruido (micrófonos), materiales piezoeléctricos, etc. Sin embargo, en mayor o menor grado se pueden incorporar sensores planares y en particular interdigitales. **La condición para aplicabilidad es que el substrato (dieléctrico) sea capaz de variar su coeficiente de permitividad eléctrica (ϵ) en función de una propiedad de interés**. Es evidente que sensores en el área de biología o química pueden emplear bastante las propiedades de condensadores planares. Pues las sustancias y muestras de este tipo hacen cambiar la capacitancia de esta vía cambios en la permitividad del substrato. El área de magnetismo es el que menos hace uso de condensadores planares pues allí hay muchos tipos de sensores (e.g., efecto Hall, magneto-resistencias gigantes, bobinas de Rogowski...) Sin embargo, siempre podemos mencionar excepciones basadas en propiedades térmicas de materiales magnéticos, para lo cual podamos emplear sensores basados en condensadores planares.

Tabla 10.1: Posibilidades de emplear condensadores planares, estimaciones cualitativas.

Tipo de sensor	Parámetros a sensor/medir	Posibilidades de emplear condensadores planares
Químico	Humedad, concentración de gas, nivel de pH, inflamabilidad, contaminantes, ...	
Térmico	Temperatura, calor, flujo de calor, entropía, capacidad calorífica, ...	
Biológico	Hemoglobina, proteínas, azúcares, antígenos, antígenos, toxinas, ...	
Mecánico	Desplazamiento, velocidad aceleración, fuerza, presión flujo de masa, amplitud y longitud de onda acústica, ...	
Radiación	Ondas de radio, microondas, radiación infrarroja, luz visible, UV, rayos X, radiación gamma, ...	
Magnético	Campo, flujo, permeabilidad, coercividad, dominios magnéticos ...	
Eléctrico	Campo, carga, constante dieléctrica, corriente, voltaje, armónicos, arcos, rayos...	

Es importante entender el procedimiento para obtener resultados requeridos de un sensor basado en un condensador planar. En la figura 10.1 se pone a la muestra en contacto con un sensor al cual se le envía una señal eléctrica de entrada que puede ser DC o tener una determinada frecuencia o responder a un rango de frecuencias. La señal de salida es procesada y evaluada, finalmente aparece en la pantalla del equipo de medición.

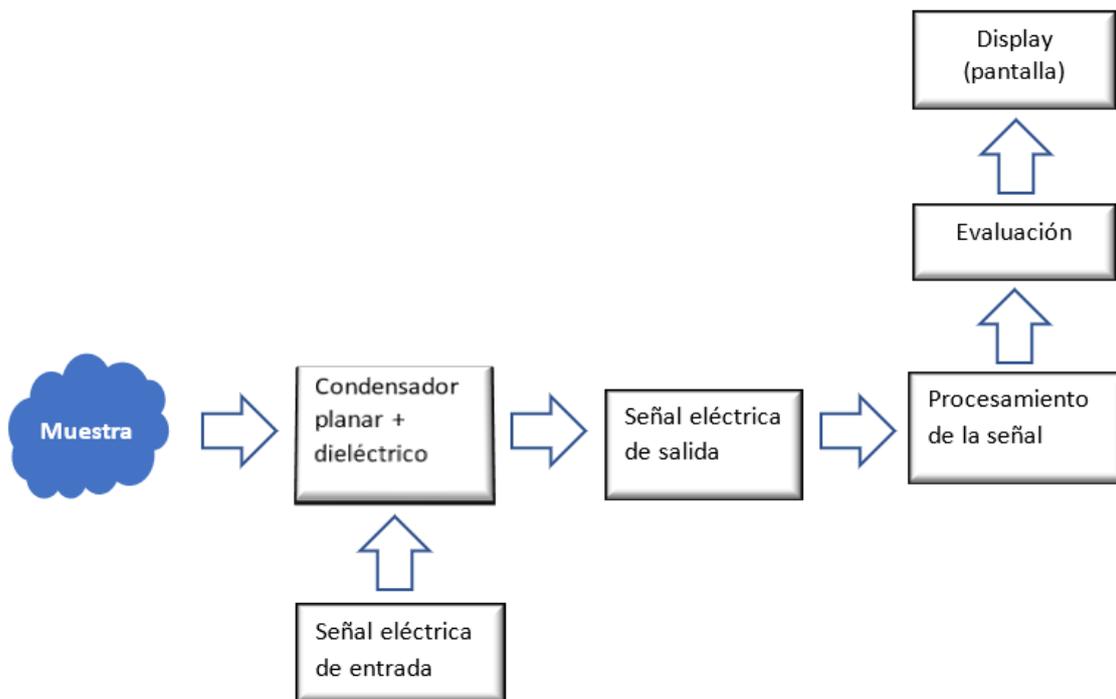


Figura 10.1: Determinación de la propiedad o parámetro requerido de la muestra en prueba. El sensor es básicamente el condensador planar + dieléctrico.

Para mejorar los sensores basados en condensadores planares podemos enfocarnos en algunos de los siguientes aspectos:

- 1) Mejorar los valores de la capacitancia
- 2) Mejorar los materiales (R-GO)
- 3) Mejorar la geometría (invariantes de escala)
- 4) Mejorar la flexibilidad (elastómetros)
- 5) Mejorar las técnicas de integración electrónica

En principio (1) y (2) están relacionados, pues al emplear electrodos de óxido de grafeno reducido (r-GO) se incrementa considerablemente la capacitancia. ¿Por qué es esto beneficioso? Hemos visto en la figura 9.2, que para valores pequeños de capacitancia - en el orden de pico Faradios - dos escalas diferentes de un capacitómetro pueden dar resultados diferentes. Esto se soluciona al emplear capacitancias de mayor valor. Pues el ruido electromagnético y las capacitancias parásitas de contactos y cables tienen menos influencia en capacitancias mayores.

¿Se puede mejorar la geometría interdigital? En principio podemos proponer nuevas formas geométricas (3) para los electrodos del condensador planar, algunas de ellas darán un ligero incremento de la capacitancia con respecto a los condensadores interdigitales. También pueden ser útiles en la caracterización isotrópica de algún material, pues el condensador interdigital standard tiene los electrodos (dedos) en una sola dirección infiriendo anisotropía en una dirección preferencial. A diferencia de estos, el que se propone en la figura 10.2 tiene un número de electrodos alineados perpendicularmente a la dirección inicial. De esta manera, cuando el condensador está en operación, el campo eléctrico dentro de este estará más isotrópicamente distribuido. En un futuro trabajo se estudiará la influencia de este tipo de condensadores en las mediciones. Podemos también comentar que estos tipos de geometría tienen como propiedad ser invariantes a cambio de escala lo que permite una programación fácil al momento de hacer análisis numérico.

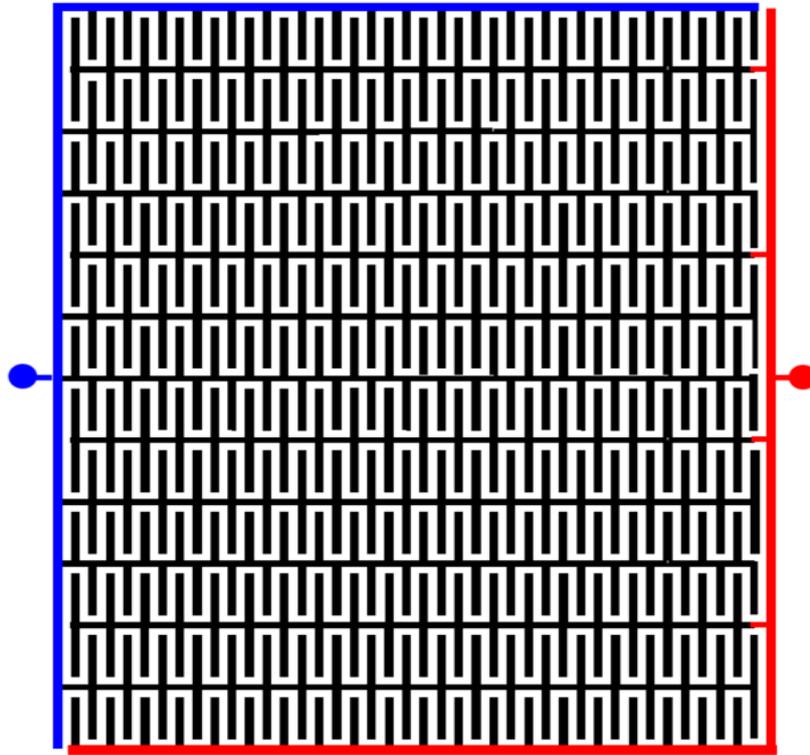


Figura 10.2: Ejemplo de un condensador planar no-interdigital generado modularmente.

Una aplicación que está recientemente en aumento son los dispositivos usables (wearable devices) e implantes médicos tales como pieles inteligentes y dispositivos de monitoreo del movimiento del cuerpo humano. Entonces para estas aplicaciones es conveniente combinar los materiales basados en r-GO con sustancias elásticas o elastómetros (4) como por ejemplo titanato de bario–Ecoflex™ el cual puede alongarse 100%.

Es también importante mejorar la integración (5) de la electrónica, colección de datos y comunicación. Para esto es conveniente mejorar la miniaturización de los sensores. Lo que se puede lograr tomando en cuenta los puntos (2) y (3). Todo esto para seguir los adelantos recientes de los sensores, los cuales están ahora siendo parte de sistemas mucho más grandes y complejos.

CAPÍTULO 11

CONCLUSIONES Y TRABAJOS A FUTURO

- De los parámetros estudiados para condensadores planares de geometría de bandas, geometría interdigital, y geometría modular (self replicating) se puede concluir que la longitud de la separación dieléctrica es un parámetro muy importante para obtener mayores valores de capacitancia. También obtendremos mayores valores de capacitancia si hacemos que la separación entre los electrodos sea bien pequeña.
- Entre las tres geometrías estudiadas se encontró que la longitud de la separación dieléctrica es mayor en la geometría interdigital. Como trabajo a futuro se puede lograr diseñar una geometría que supere al interdigital y pueda resultar innovador.
- Se encontró que los electrodos de óxido de grafeno reducido son mejores que otros materiales como el cobre y aluminio en almacenamiento de energía. Los valores de capacitancia para esta forma de grafeno arrojan un valor de 0.62mF con la adición del electrolito de hidróxido de potasio. El hidróxido de potasio es de suma importancia para incrementar la capacitancia en los condensadores,
- Se mostró la mejor metodología para colocar el KOH sobre nuestro condensador planar, así como la adición de otros materiales como la cinta Kapton que también contribuye a obtener valores altos de capacitancia.
- Una de las características que se deben analizar en el futuro son las capacitancias volumétricas en F/cm^3 , sobre todo cuando las micro estructuras geométricas de los electrodos son altamente porosos (e-g. carbon aerogels).
- Los resultados de la simulación en COMSOL Multiphysics confirman lo que se obtuvo en la sección 9.1 con respecto a valores de capacitancias con respecto a parámetros como separación dieléctrica, ancho y largo del electrodo tanto para cobre como aluminio. La longitud de la separación dieléctrica es un parámetro crucial para la obtención de altas capacitancias, así el espacio entre los electrodos, mientras más pequeño sea ese espacio más capacitancia.

- Se calcularon capacitancias parciales tanto en simulaciones como en medidas experimentales dando una cercanía de valores, lo que resulta interesante ya que se puede extrapolar para otros valores. Lo que intentamos hacer es hallar una metodología de cálculo para la geometría interdigital, entonces partimos desde la geometría más simple de bandas y luego agregamos cada vez más figuras que se asemejen a un interdigital.
- Para la caracterización de los electrodos de óxido de grafeno reducido por el equipo CNC 3018; por espectroscopía Raman observamos que aparecen las bandas G, D y 2D ubicados en 1343 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} 2688 cm^{-1} y respectivamente. Esta banda 2D indica una considerable reducción de la película de GO apuntando fuertemente a la presencia de pocas capas de grafeno.
- Se encontró que la más adecuada potencia de salida del láser del equipo CNC 3018 es para una potencia de salida del 15%, es decir, de 825mW. Este resultado nos parece interesante debido a que podemos observar claramente la aparición de la banda 2D para el óxido de grafeno reducido (r-GO)
- Para elaborar electrodos de óxido de grafeno reducido r-GO, la técnica de sping coating es de suma importancia por la uniformidad de distribución de la sustancia sobre el sustrato.
- Las imágenes SEM para los electrodos de óxido de grafeno reducido (r-GO) muestra flakes y aglomerados de R-GO, se pueden observar que existen flakes cuyas medidas están en el orden de nanómetros, también podemos ver directamente que el material es poroso. Estas imágenes son cruciales, porque nos confirman que nuestro material tiene una alta área superficial y es poroso, este hecho mejoraría la movilidad del electrolito KOH (colocado sobre la mica PVC) a través de los electrodos del supercondensador interdigital, como consecuencia se mejoraría la capacitancia de nuestro condensador planar
- Del análisis de cada una de las imágenes MEB de la muestra de grafeno Aldrish, se concluye que la muestra presenta despliegue de las hojas de grafeno y grietas en el orden micrométrico y manométrico, esta grieta nos confirma que nuestra muestra es micro y nano porosa. Estos resultados son de vital importancia porque tenemos muestra de grafeno que posee poros en el orden manométrico (500nm), y estas muestras serán usadas como electrodos de nuestro condensador como trabajo a futuro.

BIBLIOGRAFÍA

1. **Hyperphysics.** [En línea] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/electric/capcon.html>.
2. **Rajan, Kishore Sundara.** Moisture Measurement in Paper Pulp Using Fringing Field . Washington : s.n., 2003.
3. *Conducting polymer/graphene hydrogel electrodes based aqueous smart Supercapacitors: A review and future prospects.* **Shahid Bashir, Khadija Hasan, Maryam Hina, Razium Ali Soomro, M.A.Mujtaba, S.Ramesh, K.Ramesh, Navaneethan Duraisamy, Rishya Manikam.** 2021, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 898.
4. **Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial.** Conceptos básicos de la espectroscopía Raman. [En línea] <https://www.inta.es/ExoMarsRaman/es/instrumento-rls/espectroscopia-raman/#>.
5. *Raman spectrum of graphene and graphene layers.* **A..C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, and A.K. Geim.** 2006, Physical Review Letters, Vol. 18.
6. *Patterning and Electronic Tuning of Laser Scribed Graphene for Flexible All-Carbon Devices.* [19] **Veronica Strong, Sergey Dubin, Maher F. El-Kady, Andrew Lech, Yue Wang, Bruce H. Weiller, and Richard B. Kaner.** 2012, ASC Nano, Vol. 6, págs. 1395-1403.
7. *Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage.* **B., Maher F. El-Kady & Richard B. Kaner.** 2013, Nature Communications, pág. 9.
8. **Qaiser, Arslan.** *Designing a Capacitive Sensor using COMSOL.* 2010.
9. **Truong, Scott.** Design of Handheld Skin Moisture Measuring Device for Application towards Eczema. Ontario, Canada : s.n., 2009.
10. *Interdigital Sensors and Transducers.* **Alexander V. Mamishev, Kishore Sundara-Rajan, Fumi Yang, Yanqing Du, Markus Zahn.** 5, 2004, Vol. 92, pág. 38.
11. *Raman Intensity of graphene.* **Casiraghi, C.** 248, 2011, Basic Solid State Physics, Vol. 11, pág. 5.
12. *Raman fingerprint of charged impurities in graphene.* **C. Casiraghi, S. Paisana, K.S. Novoselov, A.K. Geim and A.C. Ferrari.** 2007, Applied Physics Letters.

13. *Raman spectroscopy in graphene*. **L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus**. 2009, Physics Reports.
14. *General equation for the determination of the crystallite size of nanographite by raman spectroscopy*. **L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M. A. Pimenta**. Applied Physics Letters.
15. *Ultraviolet Raman microscopy of single and multilayer graphene*. **I. Calizo, I. Bejenari, M. Rahman, G. Liu, and A. Balandin**. Journal of Applied Physics.
16. **Gavelán, Ricky Nelson Burgos**. Estudo das propriedades estruturais a través de espectroscopia Raman de amostras de grafite de poucas camadas (GPC) obtidas por clivagem mecánica. Brasil : s.n., 2011.
17. *Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films*. **Jung Joon Yoo, Kaushik Balakrishnan, Jingsong Huang, Vincent Meunier, Bobby G. Sumpter, Anchal Srivastava, Michelle Conway, Arava Leela Mohana Reddy, Jin Yu, Robert Vajtai, and Pulickel M. Ajayan**. 2011, Nature nanotechnology, págs. 496-500.
18. *Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films*. **Wei Gao, Neelam Singh, Li Song, Zheng Liu, Arava Leela Mohana Reddy, Lijie Ci, Robert Vajtai, Qing Zhang, Bingqing Wei & Pulickel M. Ajayan**. 2011, Nature nanotechnology, págs. 496-500.
19. *Towards high performance flexible planar supercapacitors: In situ laser scribing doping and reduction of graphene oxide films*. **Aya Hamed, Amr Hessein, Ahmed Abd El-Moneim**. 2021, Applied Surface Science.
20. *General fabrication of metal oxide nanoparticles modified graphene for supercapacitors by laser ablation*. **Chenguang Zhu, Xia Dong, Xuesong Mei, Meng Gao, Kedian Wang, Dongmei Zhao**. 2021, Applied Surface Science, Vol. 568.
21. *Determination of Sugar Content in Sugar Solutions using Interdigital Capacitor Sensor*. **N. Angkawisittpan, T. Manasri**. 1, 2012, Measurement Science Review, Vol. 12.
22. *A High Sensitivity IDC-Electronic Tongue Using Dielectric/Sensing Membranes with Solvatochromic Dyes*. **Md. Rajibur Rahaman Khan, Alireza Khalilian and Shin-Won Kang**. 16, 2016, sensors.
23. *A comparative study of capacitive humidity sensor based on Keratin film, Keratin/graphene oxide, and keratin/carbon fibers*. **H. Hammouchea, *, H. Achour a, S. Makhlof b, A. Chaouchi a, M. Laghrouhec**. 2021, Sensors and Actuators A: Physical.
24. *Possibility of large-scale patterning of a printed circuit board to produce copper oxide nanowire all-solid-state micro-supercapacitors array with high specific capacity*.

- O.DusaneSmrutiranjanaParida, BalwantKr SinghRajiv.** 2021, Materials Science and Engineering: B, Vol. 273.
25. *Interdigital sensors: Biomedical, environmental and industrial.* **Nasrin Afsarimanessa, Anindya Naga,*, Md. Eshart E Alahi b, Tao Hana.,** 2020, Interdigital sensors: Biomedical, environmental and industrial.
26. *Facile fabrication of rGO/LIG-based temperature sensor with high sensitivity.* **Ronggang Hana, Liang Wang, Xinling Tang, Jing Qian, Jiabing Yu, Xianping Chen, Yexiong Huang.** 2021, Materials Letters, Vol. 304.
27. *Highly-sensitive NO₂ gas sensors based on three-dimensional nanotube graphene and ZnO nanospheres nanocomposite at room temperature.* **Shuyang Ying, Yanyan Wang, Zhekun Wu, Manman Huang, Lei Dong, Jiang Zhao, Changsi Peng.** 2021, Applied Surface Science, Vol. 566.
28. *Ultrasensitive NO₂ gas sensor with insignificant NH₃-interference based on a few-layered mesoporous graphene.* **Daniel Matatagui, Jesús López Sánchez, Alvaro Peña, Aída Serrano, Adolfo del Campo, Oscar Rodríguezde la Fuente, Noemí Carmona, Elena Navarro, Pilar Marín, María del Carmen Horrillo.** 2021, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 335.
29. *In situ decoration of laser-scribed graphene with TiO₂ nanoparticles for scalable high-performance micro-supercapacitors.* **Laura Fornasini, Silvio Scaravonati, Giacomo Magnani, Alberto Morengi, Michele Sidoli, Danilo Bersani, Giovanni Bertoni, Lucrezia Aversa, Roberto Verucchi, Mauro Riccò, Pier Paolo Lottici, Daniele Pontiroli.** 2021, Carbon, Vol. 176, págs. 296-306.
30. *Performance enhancement of graphene/GO/rGO based supercapacitors: A comparative review.* **Md Tanvir Uddin Malik, Aditya Sarker, S.M. Sultan Mahmud Rahat, Sanzeeda Baig Shuchi.** 2021, Materialstoday communications, Vol. 28.
31. *Laser-oxidized Fe₃O₄ nanoparticles anchored on 3D macroporous graphene flexible electrodes for ultrahigh-energy in-plane hybrid micro-supercapacitors.* **HuilongLiu, Kyoung-sikMoon, JiaxiongLi, YingxiXieJunboLiuaZhijianSunLongshengLuaYongTangaChing-PingWong.** 2020, Nano Energy, Vol. 77.
32. *Graphene oxide humidity sensor with laser-induced graphene porous electrodes.* **Congcong Zhu, Lu-QiTao, Ying Wang Kai Zheng, Jiabing Yu, Xiandong L, Xianping Chen, Yexiong Huang.** 2020, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 325.
33. *Digital ammonia gas sensor based on quartz resonator tuned by interdigital electrode*

- coated with polyaniline film.* **Xiang Yu, Xiangdong Chen, Xinpeng Chen, Xuan Zhao, Xinglin Yu, Xing Ding.** 2020, *Organic Electronics*, Vol. 76.
34. *An interdigital electrode type sensor based on P(VDF-TrFE) nanofibers.* **Yongyong Zhuang, Shuang Han, Weihua Liu, Xiaoyong Wei, Zhuo Xu.** 2020, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 831.
35. *Effect of interdigital electrode gap on the performance of SnO₂-modified MoS₂ capacitive humidity sensor.* **Yalei Zhao, BinYang Jingquan Liu.** 2018, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 271, págs. 256-263.
36. *Ultraviolet illumination effect on monolayer graphene-based resistive sensor for acetone detection.* **Chia-MingYang, Tsung-ChengChenbYu-ChengYangbMing-CheHsiaobMeyyaMeyyappaneChao-SungLaibfg.** 2017, *Vcuum*, Vol. 140, págs. 89-95.
37. *Layer-by-layer printing of laminated graphene-based interdigitated microelectrodes for flexible planar micro-supercapacitors.* **KaiChuabHongchangPangcJieZhangdPengChena, GengzhiSunaJiaAnbChee.** 2015, *Electrochemistry Communications*, Vol. 51, págs. 33-36.
38. *Detection of bacterial endotoxin in food: New planar interdigital sensors based approach.* **Mohd Syaifudin Abdul Rahman, Subhas Chandra Mukhopadhyay, Pak-LamYuaJavierGoicoecheabIgnacio R.MatiasbChinthaka P.GooneratnecJürgenKoselc.** 2013, *Journal of Food Engineering*, Vol. 114, págs. 346-360.
39. **Uppsala Universitet.** Lab - Introduction to Finite Element Methods and COMSOL Multiphysics. Suecia : s.n.
40. *Crosslinked Polymer Ionic Liquid/Ionic Liquid Blends Prepared by Photopolymerization as Solid-State Electrolytes in supercapacitors.* **Po-Hsin Wang, Tzong-Liu Wang, Wen-Churng Lin, Hung-Yin Lin, Mei-Hwa Lee and Chien-Hsin Yang.** 2018, *Nanomaterials*, Vol. 8.
41. **Hurtado, Ivan Darío.** Fabricación de circuitos impresos con el método de serigrafía. [En línea] <https://www.youtube.com/watch?v=Z12uLZzvoRE>.
42. **COMSOL . MEMS Module Model Library.** 2008.
43. **COMSOL.** COMSOL. [En línea] www.comsol.com/trademarks.
44. **Comsol.** Comsol. [En línea] <https://www.comsol.com/model/computing-capacitance-12689>.
45. *Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films.* [17] **Wei Gao, Neelam Singh, Li Song, Zheng Liu, Arava Leela Mohana Reddy, Lijie Ci, Robert Vajtai, Qing Zhang, Bingqing Wei and Pulickel M. Ajayan.** 2011, *Nature Nanotechnology*, Vol. 6, págs. 496-500.

46. **Menacho, Lucila.** ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA POTENCIA RAMAN APLICADA SOBRE EL SISTEMA DE PARTÍCULAS FINAS DE OXIDO DE HIERRO/GRAPHENO. Lima : s.n., 2016.
47. **Jaime Renau-Piqueras, Magdalena Faura.** España : s.n., 1994.
48. *Flexible molecular-scale electronic devices.* **Park, S et al.** 2012, Nat Nanotech, Vol. 7, págs. 438-442.
49. *Graphene-based materials for supercapacitor electrodes.* **Qingqing Ke, John Wang.** 2016, A review J Materiomics, Vol. 2, págs. 37-54.
50. **The Graphene - Info.** Graphene - Info THE GRAPHENE EXPERTS. [En línea] [1] <https://www.graphene-info.com/carbon-nanotubes-and-graphene-combined-make-excellent-low-cost-supercapacitors>.
51. **Boylestad, Robert L.** *Introductory Circuit Analysis.* Edinburgh Gate : Pearson, 2014.
52. **Truong, Scott.** *Electrical and Biomedical Engineering.* Canada : s.n., 2009.
53. **Solís, P.** *Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno (Tesis doctoral).* España : s.n., 2011.

APÉNDICE

A1. PASOS PARA SIMULAR UN CONDENSADOR PLANAR EN COMSOL MULTIPHYSICS 5.4

Key steps in computing capacitance using COMSOL Multiphysics 5.4

- Apply the Terminal domain feature on the electrodes, or
- Remove the electrode domains from the selection of the physics interface and apply appropriate boundary conditions (Ground or Boundary Terminal) at the interface with the air or dielectric.

The following model serves as an example of the second approach

To sum up, the simulation is composed of seven steps:

En resumen, la simulación consta de 7 pasos:

- 1) **Geometry:** Define the system geometry
- 2) **Material domains:** The capacitor is composed by metal, dielectric and environment which interacts with this capacitor. We need to select the [metal domains](#) and [insulators](#), in this example: dielectric PVC and air(environment which interacts with this capacitor).
- 3) **Define Ground and Terminal boundaries:** [Ground boundary](#) and [Terminal boundary](#) are used by Comsol Multiphysics to establish electrostatic conditions of the system (capacitors). See Figure A1 and step 24.

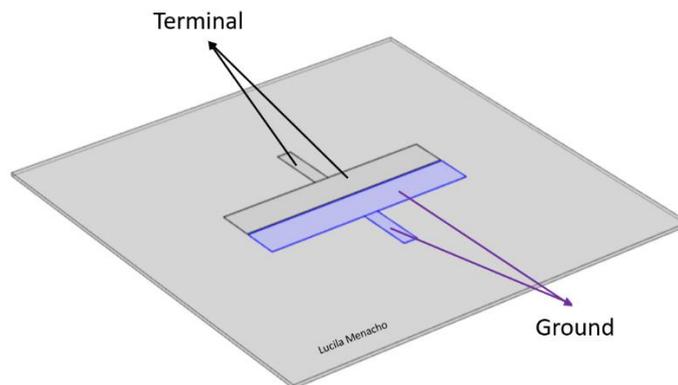


Figure A1: Ground and Terminal boundaries in our planar capacitor.

- 4) **Add Material:** In our case we have added copper, PVC and air. In case where it is not found the material in the library, we can create it, this will require add material characteristic parameter.
- 5) **Mesh:** We must select the mesh size. In this example we have used as element size: [Extremely fine](#).
- 6) **Results:** We must define a plane1 **-3D Plot Group 1:** in which we are going to see [the electric field intensity \(Slice 1\)](#) and [the arrow plot for the electric fields \(Arrow Volume 1\)](#). In addition to this, we must define other plane 2 (in this example, we have selected plane1 and plane 2 in the same position in order to see physical parameters

clearly) selecting **Cut Plane 1** in **Data Sets** previously, and in **2D Plot Group 2** we will see a contour plots for the electric potential (equipotential).

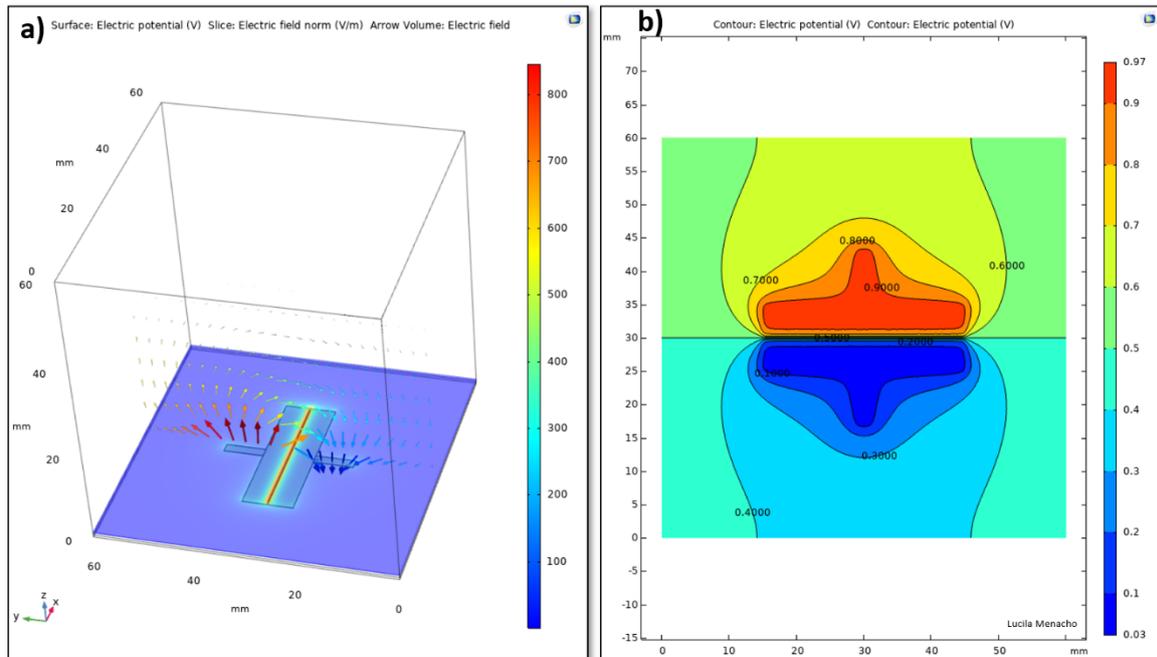


Figure A2: Our results. a) 3D Plot Group 1 of Electric potential surface, electric field norm and arrow volume. b) 2D Plot Group 2 of electric potential contour.

7) **Global Evaluation I.** Finally, we must select **Maxwell capacitance** to compute the value.

En la figura A.2 observamos a nuestro condensador encerrado dentro de un cubo, el cual es un bloque de 60x60x60 mm. También tener en cuenta que este bloque está posicionado en el origen de coordenadas (0,0,0). Se ha construido dos bandas de cobre y los dos terminales de cobre:

Banda 1: dimensiones: 30x5x0.1 → coordenadas: (15, 24.9, 0.5)

Banda 2: dimensiones: 30x5x0.1 → coordenadas: (15, 30.1, 0.5)

Después hacer click en Build Slected para cada banda.

Ahora construiremos los terminales luego click en build selected:

Terminal 1: dimensiones: 2x8x0.1 → coordenadas: (29, 16.9, 0.5)

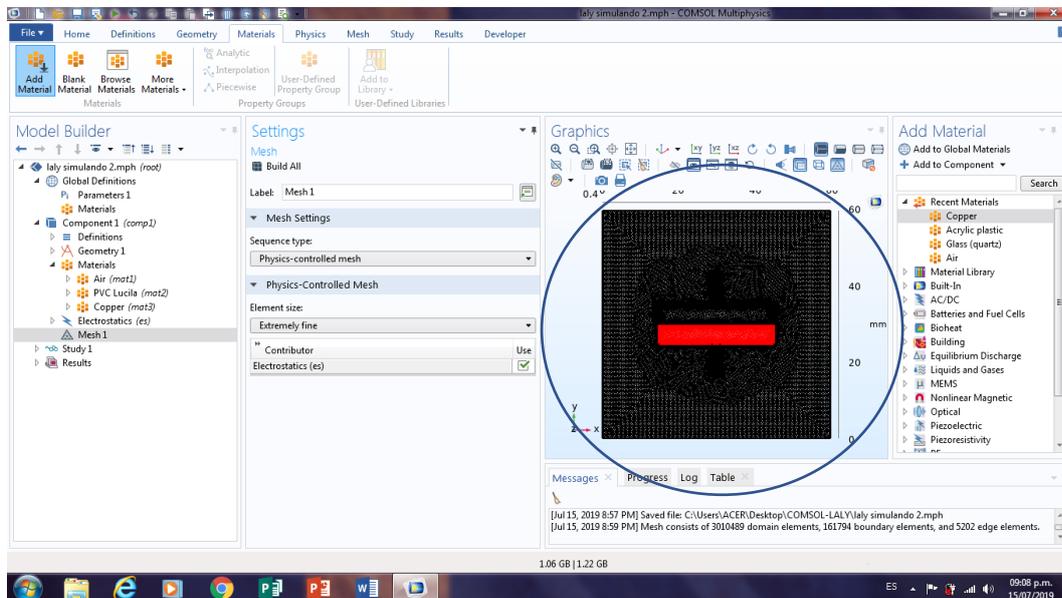
Terminal 2: dimensiones: 2x8x0.1 → coordenadas: (29, 35.1, 0.5)

En la librería no está el PVC ni el PET; entonces procederemos a crear estos materiales; en este caso crearemos el PVC. Click en Blank. Luego colocar el nombre del material, luego

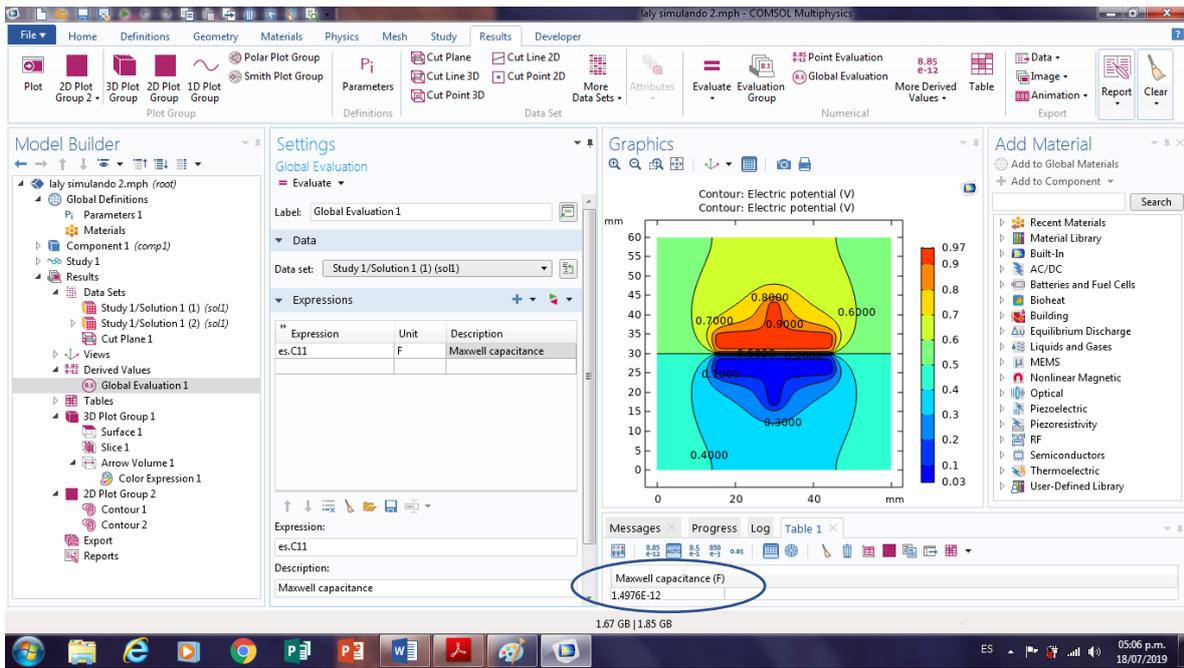
seleccionar el dominio del material, luego colocar el valor de permitividad relativa (constante dieléctrica) de mi material en este caso el PVP. Ahora añadiremos el material cobre. Click en recent materials (Ya que ahí se guardan los materiales usados recientemente). Doble click en copper. Seleccionar dominio, y listo.

Mesh: Click en Mesh, luego elegimos el tamaño de malla que queremos; en este caso se ha elegido Extremely fine (el cual es el tamaño más pequeño de malla). Hay la posibilidad de que el tamaño de malla elegido, sea mayor que el tamaño mínimo de algún elemento de la geometría. Si este fuese el caso sale un error: Warning. Entonces no es posible hacer la simulación. y debemos elegir otro tamaño de malla.

Click en Build All: Aquí se observa como el programa ha dividido en más dominios (nodos). Al principio teníamos como 6, y ahora tenemos 3 millones de nodos



Global Evaluation I: Ahora hallaremos la capacitancia. En la sección Replace Expression, se selecciona Model – Component I – Electrostatics – Terminals – es.CII- Maxwell capacitance, y habremos obtenido el valor de capacitancia en este caso: 1.50 pF



Para mayor detalle revisar la referencia (42).

A2 Midiendo condensadores comerciales con diferentes capacitómetros

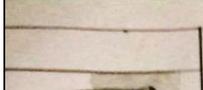
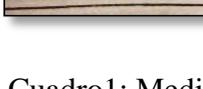
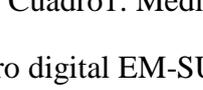
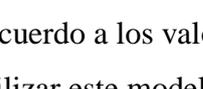
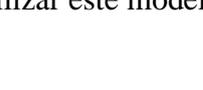
Se utilizó varios tipos de capacitómetros para corroborar si los valores de las capacitancias en nuestras muestras estarían bien medidos, para ello se utilizó los siguientes instrumentos:

- Capacímetro digital EM-SUN, Modelo EM 6013B
- LCR meter, Smart Tweezers, para capacitancias hasta una frecuencia de 10kHz
- Medidor Precision LCR meter, Keysight Modelo E4980A ($f = 20 \text{ Hz} - 2\text{MHz}$)
- LCR/ESR handheld meter BK PRECISION Modelo 886

Como las dimensiones de nuestros capacitores eran muy pequeñas, se utilizó el microscopio óptico Olympus y la estación de soldadura Weller WTCPT, PU120T power unit TC201T.

Resultados y discusiones:

Necesitábamos saber que instrumento de medición de capacitancias era más preciso. Por ello se midió diversos capacitores estándar (con valores definidos) para saber cuál de los instrumentos se aproximaba al valor con una determinada frecuencia. Ver cuadro 1

	II	III	IV
	2,6	2,3	2,5
	2,7	2,4	2,7
	3,7	3	3,9
	10	9,7	10
	10,9	10,5	10,8
	11	10,7	11
	33,2	32,6	33,4
	34,3	33,8	34,7
	44,9	43,8	44,9
	47,4	46,3	47,4
	64,1	63,9	65,4
	73,9	72,2	74
	214,8	194 ¹⁰⁰⁰	213
	219,3	198 ¹⁰⁰⁰	218

Cuadro1: Mediciones de condensadores estándar, en pF.

Para el capacitómetro digital EM-SUN, Modelo EM 6013B, se obtuvo mejores valores de capacitancias de acuerdo a los valores estándares, es por ello que a partir en adelante nos centraremos en utilizar este modelo de capacitómetro por tener mayor precisión.