

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR**

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA INDUSTRIAL

**NANOCOMPUESTOS EPOXI/CNTS PARA SU
APLICACIÓN EN TECNOLOGÍAS DE
APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO**

Antonio Martín-Cobos Blanco

Tutor: María Crespo Ribadeneyra

Director: Javier Pozuelo

Leganés, 2013

Título: NANOCOMPUESTOS EPOXI/CNTS PARA SU APLICACIÓN EN
TECNOLOGÍAS DE APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO

Autor: Antonio Martín-Cobos Blanco

Tutor: María Crespo Ribadeneyra

Director: Javier Pozuelo

EL TRIBUNAL

Presidente: _____

Vocal: _____

Secretario: _____

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día __ de
_____ de 20__ en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la
Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE

AGRADECIMIENTOS

Agradezco enormemente a mi tutora María Crespo y a mi director de proyecto Javier Pozuelo haberme aceptado entre ellos, y haber dedicado su tiempo y esfuerzo a ayudarme a finalizar mis estudios.

A mis padres Antonio y M^a Ángeles por darme la oportunidad de empezarlos.

RESUMEN DEL PROYECTO:

En el presente Proyecto de Fin de Carrera se han preparado materiales compuestos con la incorporación de nanotubos de carbono en una matriz polimérica epoxídica, con el objetivo de evaluar su aplicabilidad como **apantallante electromagnético** a altas frecuencias. Para ello, se han utilizado dos métodos de dispersión de nanotubos en la matriz: infiltración de la resina en una estructura laminar de nanotubos previamente conformada (*buckypaper*) y dispersión ultrasónica de alta energía de los nanotubos en la resina antes del curado. A través de estas técnicas se han fabricado materiales compuestos y se ha evaluado su eficiencia de apantallamiento electromagnético. Los resultados obtenidos han sido justificados a partir de las diferencias morfológicas de los nanotubos de carbono, derivadas de cada método de preparación.

Posteriormente se incorporaron también nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de magnetita, con el objetivo de estudiar una posible sinergia electromagnética al añadir inclusiones magnéticas a los transportadores de carga eléctrica. La eficiencia de apantallamiento electromagnético de este material compuesto fue evaluada y contrastada con los resultados obtenidos previamente para los materiales que solamente contenían nanotubos de carbono.

Además de las características de apantallamiento electromagnético, los materiales se caracterizaron complementariamente mediante Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM y HR-TEM), Difracción de Rayos X (DRX) y Magnetometría por Vibración de Muestra (VSM).

Los resultados mostrados en esta memoria, sugieren que estos materiales podrían ser adecuados como absorbentes electromagnéticos a altas frecuencias. Se han alcanzado valores de apantallamiento de hasta 11dB con espesores específicos inferiores a 1 milímetro, lo que respalda la relevancia de esta línea de investigación.

ABSTRACT

In this Project epoxy-based composites loaded with carbon nanotubes were prepared, with the aim of evaluating their applicability as electromagnetic shields in the GHz frequency range. For this purpose, two different methods of nanoreinforcement dispersion have been attempted: infiltration of the epoxy within a preformed laminar structure of carbon nanotubes (*buckypaper*) and direct high-energy ultrasonic dispersion of carbon nanotubes in the uncured matrix. Through these techniques composites were manufactured and their electromagnetic shielding efficiency has been assessed. The results have been justified based on the morphological differences of carbon nanotubes derived from each preparation method.

Subsequently magnetite-decorated carbon nanotubes were incorporated by ultrasonic dispersion, in order to study a possible electromagnetic synergy between magnetic inclusions and electric charge carriers. Electromagnetic shielding efficiency of this composite was evaluated and compared with results previously obtained from the materials containing only carbon nanotubes.

Besides electromagnetic shielding characteristics, materials were characterized by complementary methods as Transmission Electron Microscopy (TEM and HR-TEM), X-ray diffraction (XRD) and Vibrating Sample Magnetometry by (VSM).

The results presented suggest that these materials could be suitable as high frequency electromagnetic absorbers. EMI shielding values have been achieved up to 11 dB with a specific thickness of less than 1mm, supporting the relevance of this line of research.

ÍNDICE

1. APARTADO PRIMERO: MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos	2
2. APARTADO SEGUNDO: INTRODUCCIÓN TEÓRICA	3
2.1. Introducción a los materiales compuestos	3
2.2. Materiales nanocompuestos de matriz termoestable con nanotubos de carbono	5
2.3. Propiedades magnéticas y apantallamiento electromagnético	9
2.4. Combinación de características eléctricas y magnéticas para apantallamiento. CNTs y nanopartículas magnéticas	17
3. APARTADO TERCERO: MATERIALES, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	19
3.1. Materiales y métodos de síntesis.....	19
3.1.1. Materiales, reactivos y equipos.....	19
3.1.2. Procedimiento experimental	20
3.1.2.1. Oxidación y decoración de los nanotubos con nanopartículas de magnetita.....	20
3.1.2.2 Preparación de <i>composites</i> CNTs/epoxi	21
3.1.2.2.1 <i>Buckypapers</i> infiltrados.....	22
3.1.2.2.2. Dispersión por US de CNTs/epoxi.....	24
3.2. Técnicas de caracterización	26
3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	26
3.2.2. Análisis por microscopio de transmisión de electrones (TEM).....	27
3.2.3. Magnetometría por vibración de muestra (VSM).....	28
3.2.4. Eficiencia de apantallamiento electromagnético	29

4. APARTADO CUARTO: RESULTADOS Y COMENTARIOS.....	31
4.1. Caracterización de las nanopartículas de magnetita y de los nanotubos de carbono	31
4.2. Caracterización de los materiales compuestos.....	37
4.2.1. Apantallamiento electromagnético de <i>buckypapers</i> infiltrados y <i>US-CNTs/epoxi</i>	38
4.2.2. Combinación de propiedades eléctricas y magnéticas para apantallamiento. CNTs y nanopartículas magnéticas	44
5. APARTADO QUINTO: CONCLUSIONES.....	48
6. APARTADO SEXTO: APLICACIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	49
REFERENCIAS	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Red molecular tridimensional característica de la resina epoxi.....	4
Figura 2 Formas alotrópicas del carbono: a: diamante, b:grafito, c: diamante hexagonal, d: fullereno c60, e: fullereno c540, f: fullereno c70, g: carbono amorfo, h: nanotubo, i:grafeno ²⁰	7
Figura 3 Representación tridimensional de un nanotubo de carbono	8
Figura 4 Líneas de campo de un imán ilustradas mediante polvo de hierro	9
Figura 5 Ciclo de histéresis de un material ferro o ferrimagnético	10
Figura 6 Comportamiento de los materiales según sus dipolos magnéticos en presencia y ausencia de campo externo aplicado	11
Figura 7 Ciclo de histéresis de un material ferromagnético duro (a) y blando (b)	13
Figura 8 Relación entre el tamaño de partícula y la coercitividad	14
Figura 9 Representación de los diferentes mecanismos de apantallamiento EMI	15
Figura 10 Programa de la estufa para la decoración con magnetita	21
Figura 11 Resultado de preparación de <i>buckypapers</i> . De izquierda a derecha: <i>buckypaper</i> de CNTs tras el filtrado, <i>buckypaper</i> de CNx tras el filtrado y <i>buckypaper</i> de CNx infiltrado con epoxi.....	23
Figura 12 Molde para la infiltración y curado de los <i>buckypapers</i> con epoxi	23
Figura 13 Geometría del molde para preparar las dispersiones US-CNTs/epoxi	25
Figura 14 Muestras obtenidas del <i>composite</i> US-CNTs/epoxi tras el curado (izquierda) y tras el mecanizado (derecha).....	25
Figura 15 Esquema de funcionamiento del TEM ⁵⁵	27
Figura 16 DRX de los CNx (abajo) y los MWCNTs-Bayer (arriba) decorados con magnetita. Planos cristalográficos de la magnetita (negro) y los CNTs (rojo)	31
Figura 17 Imagen de TEM de los MWCNTs-Bayer (arriba) y de los CNx (abajo), ambos decorados con magnetita.....	33
Figura 18 Detalle de las nanopartículas de magnetita en los CNTs-Bayer (izquierda) y los CNx (derecha)	34
Figura 19 Ciclo de histéresis de los CNx decorados con magnetita	35

Figura 20 Ciclo de histéresis de un material en función de sus propiedades magnéticas	36
Figura 21 Eficiencia de apantallamiento por absorción para el <i>composite</i> US-CNTs/epoxi (2,5% en peso) (círculos) y <i>buckypaper</i> infiltrado (3,8% en peso) (cuadrados)	38
Figura 22 Conductividad eléctrica (AC) de <i>buckypaper</i> infiltrado (3,8%) (triángulos) y <i>composite</i> US-CNTs/epoxi (2,5%) (cuadrados)	39
Figura 23 Eficiencia de apantallamiento de <i>buckypaper</i> infiltrado: absorción (cuadrados), reflexión (triángulos) y total (círculos).....	40
Figura 24 Eficiencia de apantallamiento electromagnético total para <i>buckypapers</i> en configuración multicapa: capa simple (cuadrados), doble capa (círculos) y triple capa (triángulos).....	41
Figura 25 Eficiencia de apantallamiento de muestras de los <i>buckypapers</i> infiltrados, datos tomados mediante sonda de líquidos (triángulos) y cable coaxial (círculos): SEa (rojo), SEr (azul) y SEt (negro)	43
Figura 26 Método de medición mediante sonda de líquidos (izquierda) y con cable coaxial (derecha) ⁶⁶	44
Figura 27 Eficiencia de apantallamiento electromagnético por absorción para <i>composites</i> US-CNTs/epoxi (cuadrados) y US-CNTs Mag/epoxi (círculos).....	45
Figura 28 Conductividad (AC) de los <i>composites</i> US-CNTs/epoxi (cuadrados) y US-CNTs Mag/epoxi (círculos)	45

FASES DEL PROYECTO

Este Proyecto de Fin de Carrera ha sido estructurado en las siguientes fases:

- Documentación. Esta fase inicial se centra en recopilar y analizar la información relevante para el proyecto.
- Preparación de materiales. Engloba tanto la preparación de nanotubos de carbono decorados con magnetita como del material nanocompuesto. El material y los equipos utilizados pertenecen al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid, así como las instalaciones en las que se ha realizado el proceso.
- Caracterización. A continuación se procede al estudio de las propiedades de los nanotubos de carbono, los decorados con magnetita y los materiales compuestos preparados con ambos.
- Interpretación de resultados. En esta fase se discuten los resultados y datos obtenidos en la etapa previa.
- Redacción de la Memoria. En esta fase final se redacta el presente documento, a partir de toda la información obtenida de las diversas etapas anteriores. Incluye una presentación para la defensa del Proyecto.

ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

El presente Proyecto de Fin de Carrera se ha estructurado en 6 grandes apartados:

En el primer apartado se plantean los objetivos y motivación iniciales del proyecto, y se detallan las fases que han llevado a su consecución.

El segundo apartado, la introducción teórica, presenta la base teórica y física necesaria para comprender el funcionamiento de los materiales orientados al apantallamiento electromagnético. También se repasan conceptos relacionados con los materiales compuestos.

En el tercer apartado se identifican los materiales de partida y se expone el proceso de preparación de los materiales.

En el cuarto apartado se recopila la caracterización de los materiales empleados y las muestras preparadas, y se comentan los resultados obtenidos.

En el quinto apartado se presentan las conclusiones derivadas de los apartados anteriores y se resumen los objetivos cumplidos.

Para finalizar, en el sexto apartado se hace una perspectiva de futuro para este tipo de compuestos planteando distintas aplicaciones, así como líneas de investigación en las que mejorar los resultados obtenidos en este trabajo.

1. APARTADO PRIMERO: MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Motivación

La investigación en torno a los nanotubos de carbono (*carbon nanotubes*, CNTs) ha crecido exponencialmente desde su descubrimiento en 1991¹. Uno de los temas con mayor relevancia ha sido su incorporación en matrices aislantes de bajo peso específico, ya que se puede aumentar enormemente la conductividad eléctrica sin sacrificar su facilidad de procesado y ligereza. Además, dada la alta relación de aspecto de los nanotubos, pueden utilizarse como soportes para el crecimiento de partículas de elevada superficie específica (nanométricas), facilitando la obtención de materiales nanoestructurados.

Las propiedades de estos sistemas multifásicos pueden resultar muy atractivas, ya que surgen de combinar las ventajas nanométricas de cada uno de sus componentes en un material macroscópico. Dentro de esta línea de investigación, en este trabajo se ha planteado combinar nanotubos de carbono con nanopartículas de magnetita, y dispersarlos en una matriz polimérica termoestable. Esta combinación surge como respuesta a la necesidad de nuevos materiales para apantallamiento electromagnético, que puedan cumplir con los requisitos tecnológicos actuales: trabajar a muy altas frecuencias (GHz), ligereza, facilidad de procesado y bajo coste.

¹ <http://nanocarb.meijo-u.ac.jp/jst/english/Iijima/sumioE.html>

1.2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo se centra en la preparación de materiales compuestos (*composites*) mediante la incorporación de nanotubos de carbono en una matriz polimérica para su aplicación en apantallamiento electromagnético a altas frecuencias. Para ello se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- Evaluar la eficiencia de apantallamiento electromagnético según el método de preparación empleado para dispersar nanotubos en una matriz termoestable. Se han utilizado dos métodos de preparación: infiltración de *buckypapers* de nanotubos de carbono y dispersión ultrasónica de nanotubos en la resina epoxi antes del proceso de curado.
- Estudiar el efecto de la incorporación de constituyentes magnéticos en la superficie de los nanotubos con respecto al apantallamiento electromagnético.

2. APARTADO SEGUNDO: INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2.1. Introducción a los materiales compuestos

Los materiales compuestos o *composites* son sistemas que constan al menos de dos fases: una fase continua denominada matriz, y una fase dispersa denominada material de refuerzo. Con esta combinación se busca la transferencia de propiedades del refuerzo a la matriz al incorporar pequeñas cantidades de éste, sin sacrificar las de ambos componentes por separado, dando lugar a materiales más eficientes en multitud de aplicaciones².

Dentro de estos materiales se pueden diferenciar tres tipos de matrices³: metálica (MMC), cerámica (CMC) o polimérica (RP), y varios tipos de refuerzo: fibras continuas o cortas (elementos en forma de hilo), whiskers, partículas, estructuras laminares, etc.⁴

En aplicaciones estructurales, los materiales de refuerzo son los constituyentes principales que soportan las sollicitaciones mecánicas, debido a sus elevados valores de resistencia y rigidez. Análogamente, en el caso de aplicaciones electrónicas, la carga aporta las propiedades eléctricas y/o magnéticas requeridas para cada aplicación particular. La matriz por su parte, tiene la función de ligar el material de refuerzo, protegerlo del deterioro por agentes externos y asegurar una distribución estable y homogénea⁵.

La particularidad de los materiales nanocompuestos o *nanocomposites* es que, al menos una de las fases dispersas en la matriz, tiene alguna de sus dimensiones de menos de 100 nm. Además, cuando esta longitud es del mismo orden o menor que una cierta longitud crítica, que define el comportamiento magnético, eléctrico, etc, las propiedades de los materiales nanométricos difieren

² Jose L. Mesa Rueda, "Materiales compuestos (composites)", Ed. EKER, 2006.

³ J. L. Gonzáles Díez, "Materiales Compuestos", Fondo Editorial de Ingeniería Naval, 1995.

⁴ Juan José Viladoms Weber, "Análisis de las propiedades de los materiales compuestos sometidos a tensión o reflexión", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Mecánica, UDLAP, 2003.

⁵ Santiago Poveda Martínez, "Lecturas Complementarias: Materiales Compuestos", Ingeniería Gráfica: Metodologías de Diseño para Proyectos, Universidad Politécnica de Madrid.

notablemente de las encontradas en sus análogos no nanoestructurados. Es por esto que el control de las dimensiones a escala nanométrica abre un amplio abanico de posibilidades en el desarrollo de materiales compuestos con propiedades completamente nuevas⁶.

Dentro de los *nanocomposites*, los de matriz polimérica se caracterizan por su ligereza, bajo coste y facilidad de procesado. Las resinas epoxi son polímeros termoestables que curan al mezclarse con un catalizador o "endurecedor", formando una red tridimensional (Figura 1) caracterizada por enlaces covalentes entre distintas unidades o monómeros y en todas las direcciones⁷.

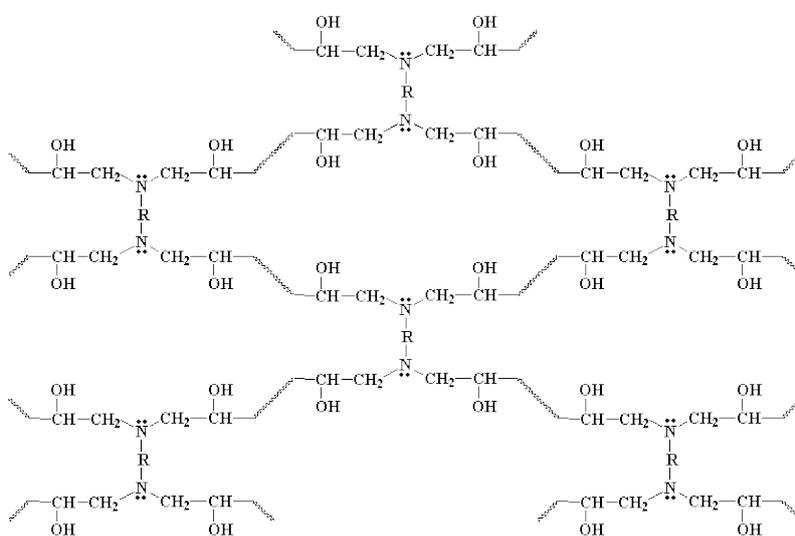


Figura 1 Red molecular tridimensional característica de la resina epoxi⁸

Este tipo de enlaces hacen que estos materiales se caractericen por una elevada temperatura de transición vítrea (temperatura por encima de la cual los enlaces secundarios entre las moléculas del material son más débiles que su movimiento térmico, tornándose elástico y flexible) y resistencia térmica. Una de las familias

⁶ Fernando Palacio Parada, "Nanomateriales".

http://www.phantomsnet.net/Resources/files/Nanomateriales_alta.pdf. Accedido en junio de 2013.

⁷ <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/08/resina-epoxi.html>. Accedido en mayo de 2013.

⁸ <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso04-05/epoxi/sintesis.html>. Accedido en marzo de 2013.

de agentes de curado más empleadas son las diaminas⁹. Gracias a la gran variedad de resinas disponibles, su ligereza y su relativa sencillez de curado, se hace muy interesante su uso como matriz en materiales compuestos para recubrimientos, fabricación de componentes electrónicos y piezas con geometrías complejas, etc.

2.2. Materiales nanocompuestos de matriz termoestable con nanotubos de carbono

Dentro de las matrices poliméricas, las resinas epoxi, como se ha mencionado anteriormente, presentan una gran versatilidad. Tienen aplicaciones en distintos sectores tecnológicos y su gran gama de estructuras químicas ha posibilitado una extensa investigación al combinarlas con nanotubos de carbono^{10,11}.

La incorporación de nanotubos de carbono en matrices epoxi presenta ciertas ventajas en la preparación de materiales apantallantes de la radiación electromagnética^{12,13,14}. La conductividad eléctrica de los nanotubos, que está íntimamente relacionada con el apantallamiento electromagnético, el carácter crítico de su tamaño y su elevada relación de aspecto, los hacen candidatos ideales para este tipo de aplicaciones¹⁵.

⁹ J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, J.J. Williams, "Thermosetting Polymers", Marcel Dekker, 2002.

¹⁰ Qing Y, Zhou W, Luo F, Zhu D, "Epoxy-silicone filled with multi-walled carbon nanotubes and carbonyl iron particles as a microwave absorber". Carbon 2010;48(14):4074-4080.

¹¹ Feng QP, Yang JP, Fu SY, Mai YW, "Synthesis of carbon nanotube/epoxy composite films with a high nanotube loading by a mixed curing-agent assisted layer-by-layer method and their electrical conductivity". Carbon 2010;48(7):2057-2062.

¹² Guadagno L, De Vivo B, Di Bartolomeo A, Lamberti P, Sorrentino A, Tucci V, Vertuccio L, Vittoria V, "Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites". Carbon 2011;49(6):1919-1930.

¹³ Kim YJ, Shin TS, Choi HD, Kwon JH, Chung Y, Yoon HG, "Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites". Carbon 2005;43(1):23-30.

¹⁴ Li N, Huang Y, Du F, He X, Lin X, Gao H, Ma Y, Li F, Chen Y, Eklund PC, "Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites". Nano Lett 2006;6(6):1141-1145.

¹⁵ Fernando Alcca Quispe, "Estructura y Síntesis de Nanotubos de Carbono", Capítulo 5.

Las formas alotrópicas más comunes del carbono son el diamante, el grafito y el carbono amorfo (Imágenes *a, b* y *g* de la Figura 2). Las morfologías sintéticas, como el grafeno (imagen *i* de la Figura 2), los fullerenos (imágenes *d, e* y *f* de la Figura 2) y los nanotubos (imagen *h* de la Figura 2) son costosas, pues no se encuentran en estado natural, y difíciles de fabricar. Sin embargo, todas ellas presentan propiedades nuevas e interesantes que no presentan las formas alotrópicas comunes. Es por ello que hay un creciente interés científico en estas estructuras, tanto a nivel sintético como en su incorporación para materiales compuestos^{16,17,18,19}.

¹⁶ Liu Z, Bai G, Huang Y, Ma Y, Du F, Li F, Guo T, Chen Y, "Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites". Carbon 2007;45 (4) 821-827.

¹⁷ Mahmoodi M, Arjmand M, Sundararaj U, Park S, "The electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of injection moulded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites". Carbon 2012;50(4):1455-1464.

¹⁸ Che RC, Zhia CY, Liang CY, Zhou XG, "Fabrication and microwave absorption of carbon nanotubes/CoFe₂O₄ spinel composite". Appl Phys Lett. 2006;88(3):033105.

¹⁹ Yang Y, Gupta MC, Dudley KL, "Towards cost-efficient EMI shielding materials using carbon nanostructure-based composites". Nanotechnology 2007;18:345701.

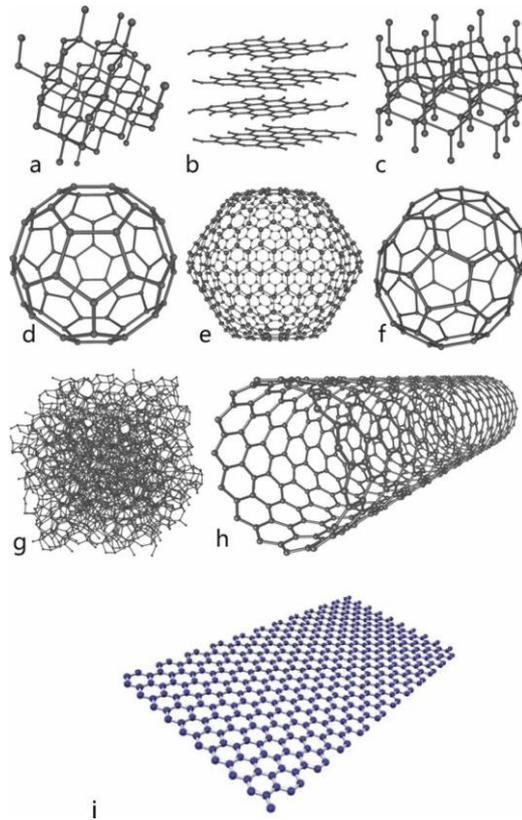


Figura 2 Formas alotrópicas del carbono: a: diamante, b: grafito, c: diamante hexagonal, d: fullereno c60, e: fullereno c540, f: fullereno c70, g: carbono amorfo, h: nanotubo, i: grafeno²⁰

Los CNTs son estructuras tubulares (Figura 3) cuyas paredes están formadas por átomos de carbono, y cuyo diámetro es del orden de 10^{-9} metros. Las paredes pueden estar constituidas por una o más láminas de grafito superpuestas, de manera que diferenciamos entre nanotubos monocapa (*single-walled carbon nanotube*, SWCNT) o multicapa (*multi-walled carbon nanotube*, MWCNT)²⁰.

²⁰ F. Qin and C. Brosseau, "A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles". J. Appl. Phys. 111, 061301 (2012).

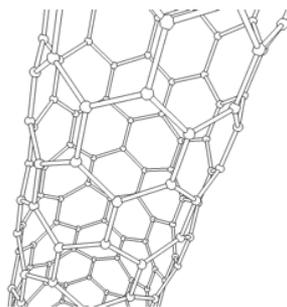


Figura 3 Representación tridimensional de un nanotubo de carbono²¹

Las propiedades de los nanotubos pueden variar según el método de síntesis y/o el tratamiento al que se sometan, pudiendo presentar desde carácter semiconductor a superconductor en determinadas condiciones. Algunos de los parámetros que intervienen en estas propiedades pueden ser la relación de aspecto, número de capas, cantidad de defectos, etc²².

Dada su alta relación de aspecto, los nanotubos pueden utilizarse como soportes para el crecimiento de partículas de elevada superficie específica (nanométricas). Se ha reportado en muchos trabajos la decoración de nanotubos con nanopartículas de distintos materiales^{11,18,23,24,25}. De forma general se ha visto que la superficie de los nanotubos actúa como centro de nucleación de estas partículas y a su vez inhibe la agregación de las mismas. De esta manera, la búsqueda de una combinación adecuada (nanopartícula-CNT) pueda reportar beneficios para la aplicación a la que se desee orientar el material.

²¹ <http://nanotubosdecarbono.com/>. Accedido en marzo de 2013.

²² John H. Lehman, Mauricio Terrones, Elisabeth Mansfield, Katherine E. Hurst, Vincent Meunier, "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes". *Carbon* 2011;49(3):2581-2602.

²³ Ima JS, Kima JG, Leeb SH, Lee YS, "Effective electromagnetic interference shielding by electrospun carbon fibers involving Fe₂O₃/BaTiO₃/MWCNT additives". *Mat Chem Phys*. 2010;124(2-3):434-438.

²⁴ Singh AP, Garg P, Alam F, Singh K, Mathur RB, Tandon RP, Chandra A, Dhawan SK, "Phenolic resin-based composite sheets filled with mixtures of reduced graphene oxide, γ -Fe₂O₃ and carbon fibers for excellent electromagnetic interference shielding in the X-band". *Carbon* 2012;50(10):3868-3875.

²⁵ Néstor Efrén Méndez, María González, María Crespo, Juan Baselga, Javier Pozuelo, "Synergic effect of magnetite nanoparticles and carbon nanofibres in electroagnetic shielding composites". Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química (IAAB), Universidad Carlos III de Madrid, 28911 Leganés, Madrid, Spain (No Publicado).

2.3. Propiedades magnéticas y apantallamiento electromagnético

El magnetismo es un fenómeno físico mediante el cual ciertos materiales interactúan entre sí. Estas interacciones magnéticas están originadas, a nivel atómico, por dos fuentes: el momento angular orbital (efecto análogo al campo generado por una corriente eléctrica circulando por una bobina) y el momento de spin de los electrones que componen los átomos de la materia en presencia de un campo externo²⁶. En los materiales no magnéticos se encuentran orientados aleatoriamente, de manera que sus polos se compensan anulando el momento magnético. Sin embargo, en los materiales magnéticos los electrones tienden a orientarse en la misma dirección, creando un campo magnético (Figura 4).

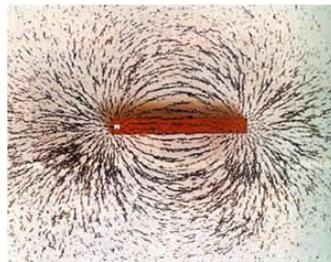


Figura 4 Líneas de campo de un imán ilustradas mediante polvo de hierro²⁷

La denominación de material magnético normalmente está asociada a los que presentan ferro o ferrimagnetismo. Este tipo de materiales pueden ser descritos mediante su curva de magnetización o ciclo de histéresis (Figura 5) donde puede observarse la variación de la magnetización (M) o densidad de flujo (B) frente a la fuerza del campo magnético exterior aplicado (H). Estos tres parámetros pueden relacionarse a través de la permeabilidad magnética (μ), que es la capacidad de un medio para atraer y hacer pasar a través de ella campos

²⁶ David Jiles, "Introduction to Magnetism and Magnetic Materials", Ed. Chapman and Hall, 1995.

²⁷ <http://www.csicenlaescuela.csic.es/proyectos/electricidad/experiencias/web/fust8.htm>. Accedido en marzo de 2013.

magnéticos, mediante la expresión $B = \mu \cdot (H+M)$. La permeabilidad se puede obtener de la relación $\mu = \chi+1$ siendo (χ) la susceptibilidad magnética²⁸.

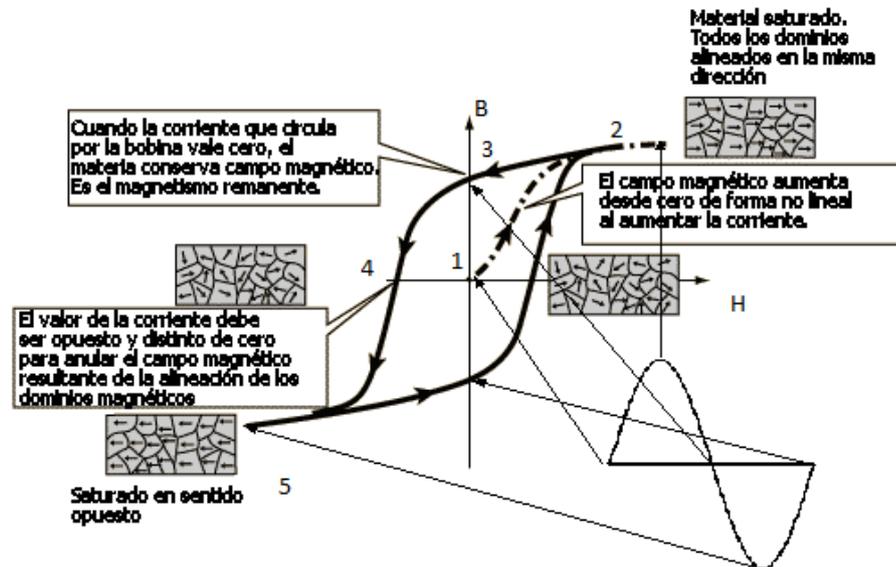


Figura 5 Ciclo de histéresis de un material ferro o ferrimagnético²⁹

La curva de magnetización o ciclo de histéresis presenta las siguientes zonas: desde el estado desmagnetizado (1), a medida que aumenta H se van agregando más dominios a la alineación paralela, hasta que todos están alineados en el estado de saturación (2) (B_{sat}). En dicho punto, un aumento de H no crea nuevas alineaciones. Si desde este estado (2) se disminuye la intensidad del campo H , se observa que el sistema no mantiene la misma trayectoria, puesto que los mecanismos de alineación de dominios, los movimientos de las fronteras de dominios y la agitación térmica (este último factor tiende al desalineamiento) son mecanismos altamente no lineales. Cuando H llega a cero (3), el material queda magnetizado, creando un campo de inducción residual (B_r) (remanencia). Si se aumenta ahora H en valores negativos (en el sentido opuesto de circulación de corriente al de la magnetización inicial), el material queda efectivamente

²⁸ http://e-educativa.catedu.es/44700165/aula/archivos/repositorio//2750/2957/html/24_histresis_magntica.html. Accedido en mayo de 2013.

²⁹ <http://www.etitudela.com/Electrotecnia/principiosdelaelectricidad/tema1.3/contenidos/01d56994aa1070f1e.html>. Accedido en marzo de 2013.

desmagnetizado al llegar al valor de coercividad $-H_c$ (4). Si se continúa aumentando la intensidad de H , se produce una nueva saturación en el sentido opuesto (5) y si desde allí se disminuye la intensidad de H , las situaciones anteriores se repiten sobre una curva simétrica en los puntos (6) y (7)³⁰.

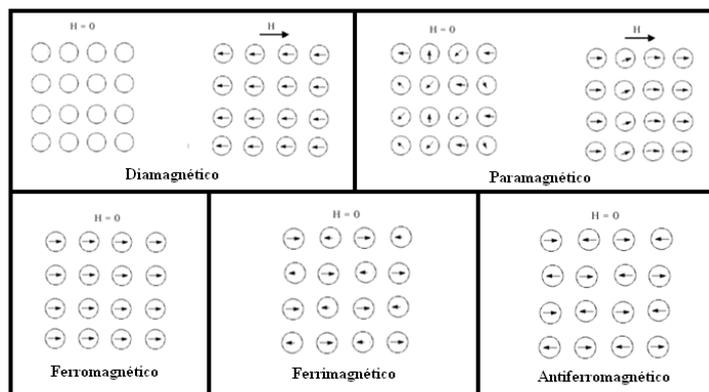


Figura 6 Comportamiento de los materiales según sus dipolos magnéticos en presencia y ausencia de campo externo aplicado³¹

Según el comportamiento de los dipolos magnéticos en presencia o ausencia de campo externo (Figura 6), los materiales se pueden clasificar en³²:

- **Diamagnéticos:** se caracterizan por ser repelidos por los imanes, comportamiento opuesto a los ferromagnéticos. Presentan una permeabilidad magnética inferior a la unidad, una inducción magnética negativa y una susceptibilidad magnética negativa y prácticamente independiente de la temperatura.
- **Paramagnéticos:** el paramagnetismo es la tendencia de los momentos magnéticos libres a alinearse paralelamente a un campo magnético externo. Este alineamiento de los dipolos atómicos con el campo

³⁰ "Ciclo de histéresis de materiales ferromagnéticos", Laboratorio de Física del Estado Sólido, Universidad Complutense de Madrid.

³¹ Unyong Jeong, Xiaowei Teng, Yong Wang, Hong Yang, Younan Xia, "Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications", Advanced Materials, 2007.

³² William F. Smith, "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Ed. McGraw-Hill, 1993.

tiende a fortalecer dicho campo. Si el paramagnetismo es puro el campo externo actúa sobre cada momento de forma independiente, sin que haya interacción entre estos. Este comportamiento también puede observarse en los materiales ferromagnéticos cuando se encuentran por encima de su temperatura de Curie³³.

- Ferromagnéticos: el ferromagnetismo es un fenómeno físico en el que se produce el ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos en una misma dirección y sentido. Estos materiales se dividen en dominios magnéticos³⁴ separados por paredes de Bloch³⁵. Dentro de cada uno de estos dominios, los momentos están alineados, manteniendo cierta energía potencial entre las fronteras de distintos dominios. Al ser sometidos a un campo magnético, los distintos dominios tienden a alinearse con él, formando un único dominio. De esta manera las paredes de Bloch avanzan en dirección a los dominios no alineados. Tras la presencia del campo, el dominio permanece durante un cierto intervalo. Estos materiales presentan valores de saturación (punto por encima de cual no aumenta la magnetización aunque se aumente la fuerza del campo aplicado). Además, por encima de su temperatura de Curie pasan a presentar comportamiento paramagnético.

Los materiales ferromagnéticos se pueden también clasificar según sus valores de coercitividad y pérdida de energía por histéresis (Figura 7), en ferromagnéticos blandos (baja coercitividad y una permeabilidad inicial alta) y duros (remanencia, coercitividad y densidad de flujo de saturación elevado).

³³ http://www.ecured.cu/index.php/Temperatura_de_curie. Accedido en mayo de 2013.

³⁴ <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/MagParticle/Physics/MagneticMatls.htm>. Accedido en mayo de 2013.

³⁵ Martin A. Plonus, "Electromagnetismo Aplicado". Reverte, 1994.

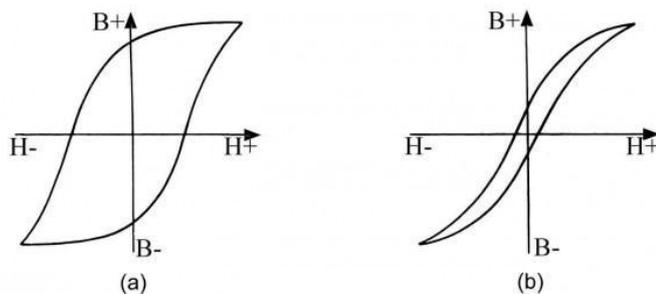


Figura 7 Ciclo de histéresis de un material ferromagnético duro (a) y blando (b)³⁶

- Ferrimagnéticos: se caracterizan por la ordenación de sus momentos magnéticos, pero a diferencia de los ferromagnéticos, no todos los momentos de una muestra se alinean en la misma dirección y sentido. Presentan, al igual que el ferromagnetismo, magnetizaciones de saturación (aunque no en valores tan altos) y temperatura de Curie.
- Antiferromagnéticos: por último, los materiales antiferromagnéticos presentan ordenamiento magnético de los momentos magnéticos bajo la aplicación de un campo externo en su misma dirección, pero al desaparecer dicho campo externo la mitad de los momentos magnéticos cambia de polaridad.

Sin embargo, hay un comportamiento magnético más que es de gran interés físico y objeto de este proyecto. Se trata del **superparamagnetismo**.

El superparamagnetismo se da en las partículas lo suficientemente pequeñas como para estar compuestas por un único dominio magnético. Esto es posible cuando el diámetro de dichas partículas se encuentra entre aproximadamente 50 y 100 nm, dependiendo del material. En estas condiciones, exhiben propiedades ferromagnéticas al aplicar un campo externo, y comportamiento paramagnético

³⁶ Irving L. Kosow, "Máquinas Eléctricas y Transformadores", Ed. Hispanoamericana, 1993.

al desaparecer dicho campo³⁷. Los materiales con comportamiento superparamagnético presentan un valor muy bajo de coercitividad, lo cual se puede justificar en base a sus características paramagnéticas.

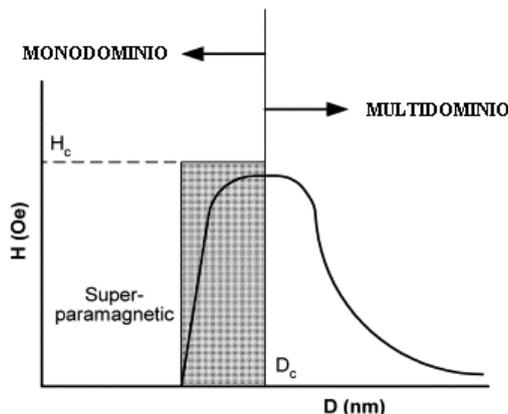


Figura 8 Relación entre el tamaño de partícula y la coercitividad³⁸

En la Figura 8 se muestra un esquema de la dependencia de la coercitividad con el tamaño de partícula del material. Se distinguen dos zonas: la zona multidominio (MD) en donde cada partícula presenta en su interior varios dominios magnéticos, y la zona de dominio único (SD) en donde cada partícula está asociada a un único dominio. En la zona MD tanto la coercitividad como la remanencia (capacidad de un material para retener el magnetismo que le ha sido inducido) son independientes del tamaño de partícula, sin embargo, en la zona SD la coercitividad y la remanencia aumentan drásticamente con éste. Si dentro de la zona SD el tamaño de partícula sigue disminuyendo, entramos en la zona superparamagnética (SPM) en donde tanto la coercitividad como la remanencia se hacen cero³⁶.

³⁷ Leandro Martín Socolovsky, Marcelo Knobel y José Marcelo Vargas, "Propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos". Revista Cubana de Física, Vol. 20, No. 1, 2003.

³⁸ Schüth F, "Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials", Angew. Chem. Int. Edn, 2003.

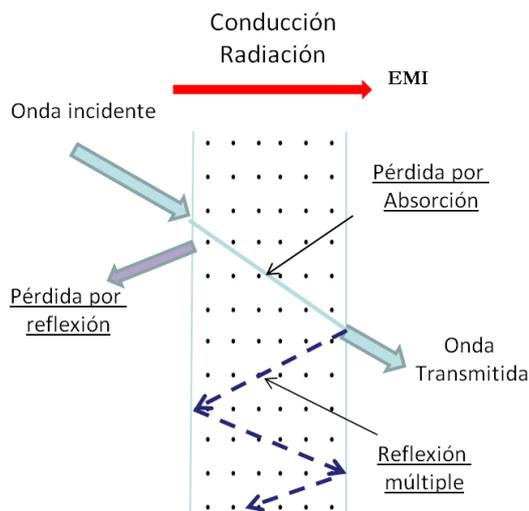


Figura 9 Representación de los diferentes mecanismos de apantallamiento EMI³⁹

El apantallamiento o blindaje electromagnético (*ElectroMagnetic Interference Shielding*, EMI de las siglas en inglés) consiste en la atenuación mediante reflexión, absorción o transmisión de la energía electromagnética a través de un elemento destinado a tal efecto (Figura 9).

Las pérdidas por reflexión son la proporción de energía reflejada en la superficie del material apantallante, siendo devuelta al medio del que proviene.

Para que un material sea capaz de reflejar la radiación es necesaria la presencia de cargas móviles (electrones o huecos) que puedan interactuar con el campo electromagnético incidente. Por ello son buenos apantallantes por reflexión los materiales altamente conductores eléctricos, cuyas nubes electrónicas favorecen este mecanismo. Las pérdidas por reflexión son función del cociente σ_r/μ_r y se ha reportado que disminuyen al aumentar la frecuencia⁴⁰.

³⁹ María Crespo Ribadeneyra, "Nanomateriales para el apantallamiento electromagnético: preparación de nanopartículas de Permalloy mediante microemulsiones", Proyecto Fin de Máster, Universidad Carlos III Madrid, 2010.

⁴⁰ Al-Saleh MH, Sundararaj U, "Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites". Carbon 2009;47(7):1738-1746.

La absorción es el mecanismo mediante el cual la radiación incidente dispersa energía electromagnética dentro del material apantallante. Cuando una onda electromagnética pasa a través de un material, su amplitud decrece exponencialmente debido a las corrientes inducidas en el material expuesto a la señal. Estas corrientes favorecen las pérdidas energéticas por efecto Joule y por ello el material es capaz de disipar esta energía en forma de calor.

Para que la absorción de la radiación sea significativa, el material apantallante debe contener dipolos eléctricos o magnéticos que interactúen con la radiación incidente. Los dipolos magnéticos están relacionados con una elevada permeabilidad magnética, característica de los materiales ferromagnéticos duros, que no son aptos para aplicaciones de apantallamiento. Sin embargo, mediante la reducción del número de dominios magnéticos (o del tamaño de partícula) se pueden conseguir materiales con menor permeabilidad, y por lo tanto aptos para estas aplicaciones⁴¹. Aquí es donde se manifiesta el atractivo de las nanopartículas magnéticas: su pequeño tamaño puede permitir que presenten comportamiento superparamagnético⁴¹.

El mecanismo de reflexión múltiple se produce como consecuencia de la reflexión de la onda con las diferentes superficies o interfases del material expuesto a la radiación, y en el tipo de materiales que nos ocupa pueden considerarse prácticamente nulas⁴⁰.

Si los materiales altamente conductores son buenos apantallantes considerando el apantallamiento por reflexión, los materiales magnéticos blandos son excelentes candidatos para apantallamiento mediante la absorción de radiación electromagnética debido a su alta permeabilidad⁴². Es por este motivo que los materiales mayoritariamente utilizados hasta la fecha consisten en láminas finas o redes de materiales conductores (metálicos). Este tipo de elementos tienen la

⁴¹ D. Peddis, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, "Magnetism in Nanoparticles: Beyond the Effect of Particle Size", Chem EUR. 2009.

⁴² Josep Balcells, Francesc Daura, Rafael Esparza, Ramón Pallás, "Interferencias Electromagnéticas en Sistemas Electrónicos", Edit. Marcombo.

ventaja de apantallar notablemente la radiación. Sin embargo, la mayor parte de ésta es reflejada, lo cual puede ser un inconveniente en ciertas aplicaciones⁴³.

Los materiales que presentan buenas propiedades apantallantes se caracterizan por tener una elevada superficie específica, y valores de permeabilidad magnética⁴⁴ y permitividad eléctrica que aseguren que la onda incidente no sea reflejada⁴⁵. Además, para lograr una absorción efectiva es necesario que el material apantallante tenga un tamaño del orden de la longitud de onda de la radiación⁴⁶, que para el rango en que se centra este trabajo (GHz) es del orden de los nanómetros. Es por ello que los materiales nanocompuestos que incluyan nanopartículas magnéticas y un material conductor como los CNTs podrían combinar propiedades magnéticas y eléctricas para lograr un mejor apantallamiento⁴⁷.

2.4. Combinación de características eléctricas y magnéticas para apantallamiento. CNTs y nanopartículas magnéticas

Como se ha expuesto anteriormente, la naturaleza conductora de los nanotubos permite preparar materiales compuestos de matriz polimérica con propiedades adecuadas para el apantallamiento electromagnético. Sin embargo, debido a su naturaleza no magnética estos materiales pueden interactuar solamente de forma eléctrica con la radiación electromagnética. De esta forma, surge la posibilidad

⁴³ <http://www.totalairdominance.50megs.com/articles/stealth.htm>. Accedido en mayo de 2013.

⁴⁴ H. Sokrollahi, K. Janghorban, "Soft magnetic composite materials (SMCs) Review". *J. Mater. Process. Tech.*, 189, (2007), 1-12.

⁴⁵ Renchao Che, Lian-Mao Peng, Xiaofeng Duan, Qing Chen and Xuelei Liang, "Microwave Absorption Enhancement and Complex Permittivity of Fe Encapsulated within Carbon Nanotubes". *Adv. Mat.*2004; 16(5):401-405.

⁴⁶ D. Hasegawa, H. Yang, T. Ogawa, M. Takahashi, "Challenge of ultra high frequency limit of permeability for magnetic nanoparticle assembly with organic polymer-Application of superparamagnetism", *J. Mag. Magn. Mat.*, 321, (2009), 746-749.

⁴⁷ S. Geetha, K. K. Satheesh Kumar, Chepuri R. K. Rao, M. Vijayan, D. C. Trivedi, "EMI Shielding: Methods and materials-A review", *J. App. Polym. Sci., Journal of Applied Polymer Science*, 112 (4), (2009), 2073 – 2086.

de combinarlos con constituyentes magnéticos, que pueden interactuar de forma efectiva con la parte magnética de la radiación^{23,24,25} y complementar así el comportamiento global del material. El tamaño de las nanopartículas, así como su disposición y densidad, es un factor clave para potenciar las propiedades de apantallamiento electromagnético de los nanotubos⁴⁸.

De entre las nanopartículas magnéticas, la magnetita es, sin duda, la más frecuentemente empleada. Esto es debido a que su preparación es relativamente sencilla, es biocompatible y su estructura es bastante estable frente a la oxidación⁴⁹.

⁴⁸ Tieshi Wang, Zhaohong Liu, Mingming Lu, Bo Wen, Qiuyun Ouyang, Yujin Chen, Chunling Zhu, Peng Gao, Chunyan Li, Maosheng Cao, and Lihong Qi, "Graphene-Fe₃O₄ nanohybrids: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties". *J. Appl. Phys.* 113, 024314 (2013).

⁴⁹ Huai-Liang Xu, Hong Bi, Ruey-Bin Yang, "Enhanced microwave absorption property of bowl-like Fe₃O₄ hollow spheres/reduced graphene oxide composites". *J. Appl. Phys.* 111, 07A522 (2012).

3. APARTADO TERCERO: MATERIALES, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

3.1. Materiales y métodos de síntesis

3.1.1. Materiales, reactivos y equipos

Los nanotubos usados en este proyecto han sido de dos tipos: MWCNTs (*Multi-Wall Carbon NanoTubes*) comerciales de Bayer y nanotubos multicapa dopados con nitrógeno (CNx) sintetizados mediante deposición química en fase vapor (CVD).

Para decorar ambos tipos de nanotubos con nanopartículas magnetita se utilizó como precursor tris(acetilacetato) de hierro (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) (99%, Sigma Aldrich, $T_f=179^\circ\text{C}$) y como disolvente Trietilenglicol (TREG, grado de síntesis, Sigma Aldrich). Todos los reactivos fueron utilizados sin ninguna purificación previa.

El polímero utilizado en todos los casos fue una resina epoxi, poli(propilenglicol) diglicidil éter (de nombre comercial DER736, $M_w=166$ g/mol)^{50,51} de la casa Dow Chemicals. Como agente de curado se utilizó la diamina meta-xilendiamina ($M_w=136,2$ g/mol, Sigma Aldrich).

⁵⁰ http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4295710_EN.htm. Accedido en marzo de 2013.

⁵¹ <http://www.dow.com/products/product/der-736/>. Accedido en marzo de 2013.

3.1.2. Procedimiento experimental

3.1.2.1. Oxidación y decoración de los nanotubos con nanopartículas de magnetita

Los nanotubos de carbono comerciales son fuertes y flexibles, pero presentan una gran dificultad para ser dispersados en un medio acuoso o disolvente orgánico. Para realizar el proceso de decoración con nanopartículas de magnetita hizo falta funcionalizar superficialmente los nanotubos para que la decoración se realizara eficazmente. Para lograr dicha funcionalización, se sometieron ambos tipos de nanotubos a un proceso de oxidación.

En el caso de los nanotubos comerciales de Bayer, el tratamiento se realizó mediante dispersión en mezcla sulfo-nítrica (H_2SO_4 y HNO_3 , 1:3 v/v), a razón de un mg por ml de disolución y manteniendo la mezcla en un baño de ultrasonidos durante dos horas. Posteriormente se filtraron y lavaron repetidas veces hasta alcanzar un pH cercano a la neutralidad⁵².

En el caso de los CNx la oxidación se llevó a cabo a través de un proceso de activación de peróxidos con luz ultravioleta (UV). Para ello se suspendió un gramo de CNx en 100 ml de H_2O_2 y la mezcla se expuso a una lámpara de UV durante 15 minutos. Posteriormente los nanotubos fueron filtrados, lavados y secados a vacío.

Con la oxidación, lo que se consigue es formar en las paredes de los nanotubos grupos funcionales que contienen oxígeno (C=O, COOH y OH). De esta manera

⁵² Kuyang Jiang, Ami Eitan, Linda S. Schadler, Pulickel M. Ajayan, and Richard W. Siegel, "Selective Attachment of Gold Nanoparticles to Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes". *Nano Letters*, 2003, 3 (3), pp 275–277.

se eleva la carga negativa superficial de los nanotubos, favoreciendo su solubilidad en medios polares⁵³.

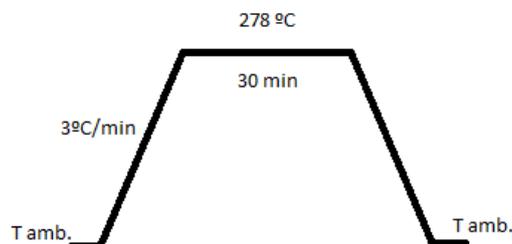


Figura 10 Programa de la estufa para la decoración con magnetita

Para la decoración de los nanotubos (CN_x y MWCNTs-Bayer) con nanopartículas de magnetita, 500 mg de nanotubos previamente oxidados se dispersaron en 150 ml de TREG y la mezcla se mantuvo en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Posteriormente se añadió 1gr de Fe(acac)₃, bajo atmósfera de nitrógeno y agitación, y la mezcla se calentó hasta 278 °C a razón de 3°C por minuto (Figura 10). Una vez alcanzada la temperatura, la mezcla se mantuvo en estas condiciones durante 30 minutos, tiempo tras el cual se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, preservando la atmósfera de N₂. Una vez concluida la síntesis, el producto fue filtrado, lavado y secado a vacío.

3.1.2.2. Preparación de *composites* CNTs/epoxi

Los materiales se prepararon mediante dos métodos:

- Infiltración de *buckypapers*. Mediante este procedimiento se prepararon compuestos infiltrando con resina epoxi una lámina continua de nanotubos

⁵³ Chung DDL. "Electrical applications of carbon materials". J Mater Sci 2004;39(8):2645–61.

de carbono (*buckypaper*), conformada previamente mediante filtrado. El objetivo de esta técnica fue evitar la dispersión libre de la carga por la matriz. De esta manera los nanotubos mantendrían una estructura compacta, obteniéndose el *composite* final al rellenar la resina los espacios entre los nanotubos.

- Dispersión ultrasónica de nanotubos de carbono en resina epoxi. En este caso se optó por realizar una mezcla de nanotubos en la resina líquida mediante un baño de ultrasonidos, y posteriormente se curó. El motivo de este método radica en su sencillez y facilidad de procesado.

3.1.2.2.1. *Buckypapers* infiltrados

El objetivo inicial fue preparar *buckypapers* con MWCNTs-Bayer y CNx, para establecer las diferencias entre ambos.

Para ello se dispersaron 50 mg de ambos tipos de nanotubos en aproximadamente 100 ml de H₂O mediante ultrasonidos. Posteriormente la mezcla se filtró lentamente a vacío. Una vez eliminado el disolvente, en el caso de los CNx oxidados con peróxidos y luz UV, los *buckypapers* se obtuvieron como una delgada lámina ligeramente adherida al filtro (Figura 11, centro). En el caso de los MWCNTs-Bayer oxidados con tratamiento ácido, los *buckypapers* que se obtuvieron no pudieron ser utilizados debido a que presentaban una dispersión no homogénea ni cohesionada (Figura 11, izquierda).



Figura 11 Resultado de preparación de *buckypapers*. De izquierda a derecha: *buckypaper* de CNTs tras el filtrado, *buckypaper* de CNx tras el filtrado y *buckypaper* de CNx infiltrado con epoxi

La causa del comportamiento de los *buckypapers* preparados con nanotubos sometidos a tratamiento ácido es, probablemente, la rotura de tubos ocasionada por la acción de la alta energía ultrasónica que se usó para dispersarlos durante casi dos horas. Al tener nanotubos más cortos, la energía superficial puede verse incrementada notablemente, favoreciendo la aglomeración masiva de estos en pequeñas islas y no en bloques continuos⁵⁴.



Figura 12 Molde para la infiltración y curado de los *buckypapers* con epoxi

Para la preparación de los *buckypapers* infiltrados, se infiltró la resina (previamente mezclada con el agente de curado y desgasificada repetidas veces)

⁵⁴ Chung DDL. "Electrical applications of carbon materials". J Mater Sci 2004;39(8):2645–61.

a vacío en los *buckypapers* de CN_x, en un molde de acero (Figura 12) . Para asegurar que el *composite* final tuviera las mismas dimensiones que el *buckypaper*, se colocaron galgas de 300 micras (grosor aproximado de los *buckypapers*) de espesor entre la tapa y el fondo del molde. El curado se realizó en una estufa de vacío a 80°C durante 90 minutos.

Como puede observarse (Figura 11, derecha) tras la infiltración la estructura original de los *buckypapers* se destruye, formando zonas vacías de carga. La causa de este efecto podría encontrarse en la expansión de las moléculas de H₂O contenidas en los *buckypapers*, almacenada tras su dispersión previa al filtrado. Al estar los nanotubos funcionalizados dichas moléculas de agua tendrían dificultad para separarse de las paredes. De esta manera, al someter el *buckypaper* a curado mediante temperatura éstas moléculas se agitarían, provocando la rotura de la estructura laminar.

Las muestras fueron posteriormente mecanizadas en forma de corona circular de 3 mm de diámetro interno y 7 mm de diámetro externo, medidas requeridas para su estudio mediante el analizador de redes en configuración de sonda coaxial.

3.1.2.2.2. Dispersión por US de CNTs/epoxi

El segundo tipo de muestras se prepararon dispersando mediante ultrasonidos 2.5% (w/w) de nanotubos en la resina epoxi.

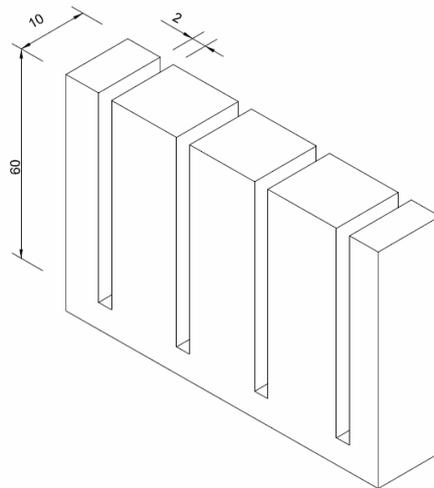


Figura 13 Geometría del molde para preparar las dispersiones US-CNTs/epoxi

Las dispersiones de CNTs en resina se realizaron manteniendo ésta junto con los nanotubos de 2 a 5 minutos en baño de ultrasonidos y posteriormente se añadió el acelerador. El curado se realizó en estufa a 80°C durante 90 minutos y enfriado dentro de la estufa.



Figura 14 Muestras obtenidas del *composite* US-CNTs/epoxi tras el curado (izquierda) y tras el mecanizado (derecha)

Las piezas se prepararon en un molde (Figura 13) y fueron posteriormente mecanizadas (Figura 14 derecha) en forma de corona circular de 3 mm de diámetro interno y 7 mm de diámetro externo, medidas requeridas para su estudio mediante el analizador de redes.

Tras la preparación de las muestras se procedió al análisis de sus propiedades y su evaluación.

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos que se dan al exponer una sustancia cristalina a un haz de rayos X de una determinada longitud de onda. Los rayos X interactúan con los electrones de los átomos que componen la materia, por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. Mediante este mecanismo, se produce la dispersión coherente de los haces al atravesar el material en ciertas direcciones, amplificados por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción.

La cristalografía de rayos X es una técnica que permite estudiar y analizar la estructura atómica de los materiales en base a este fenómeno físico.

La ecuación de Scherrer para medir el tamaño del dominio cristalino (τ), y la ley de Bragg para obtener la distancia interplanar (d) en función del ángulo de difracción (θ). Las ecuaciones son:

$$\tau = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2)$$

El equipo utilizado fue un difractor automático Philips X'Pert, con radiación $K\alpha$ cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Las condiciones de trabajo fueron de 40 kV y 40 mA con un rango de muestreo 2θ de 10° a 90° .

3.2.2. Análisis por microscopio de transmisión de electrones (TEM)

Un microscopio de transmisión de electrones utiliza un haz de electrones para visualizar la muestra sobre la que se enfoca. De esta manera puede conseguir hasta un millón de aumentos. La fuente de electrones es un cañón formado por un filamento de W incandescente, y son acelerados al aplicar un potencial negativo de entre 100 y 1000 kV y focalizados por dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada⁵⁵.

El equipo utilizado fue un microscopio Philips FEI Tecnical F20.

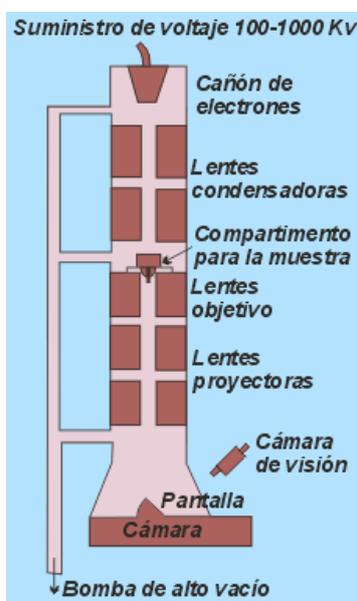


Figura 15 Esquema de funcionamiento del TEM⁵⁵

⁵⁵ <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/tem.htm>. Accedido en marzo de 2013.

En la Figura 15 puede observarse un esquema del mecanismo del TEM. Su funcionamiento es el siguiente: después de pasar a través de la muestra los electrones, éstos son recogidos y focalizados por las lentes objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. Después la imagen es ampliada de nuevo mediante lentes proyectoras, las cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla⁵⁵.

3.2.3. Magnetometría por vibración de muestra (VSM)

La magnetometría por vibración de muestra (*Vibrating Sample Magnetometry*) es un análisis que permite medir las propiedades magnéticas de una muestra. Dicha muestra es magnetizada mediante un campo magnético uniforme y posteriormente se le hace vibrar mediante un piezoeléctrico. Este movimiento induce un voltaje en una bobina captadora en función de la magnetización de la muestra. De esta manera se obtiene la curva de histéresis del material.

Mediante esta prueba se obtuvieron datos de magnetización (M) frente a campo magnético externo (H), y los valores de coercitividad (H_c) y magnetización de saturación (M_s).

El quipo utilizado fue un High Field CFMS de Cryogenic Ltd. con un campo magnético de 10 T.

3.2.4. Eficiencia de apantallamiento electromagnético

Para evaluar la capacidad de apantallamiento electromagnético de los materiales preparados se utilizó un analizador de redes de dos puertos modelo Agilent ENA E5071, acoplado con una línea coaxial de 7 mm de diámetro.

El analizador de redes es un instrumento de medida capaz de analizar las propiedades asociadas a la reflexión y transmisión de señales eléctricas, conocidas como parámetros de dispersión. Dicho equipo es capaz de medir la cantidad de energía reflejada y transmitida (P_T y P_R) al irradiar la muestra con la energía P_I . El rango de frecuencias tomado como objetivo fue de 0,5 a 18 GHz.

La eficiencia global de apantallamiento electromagnético SE_T está compuesta por tres factores: las pérdidas por reflexión, por absorción y por transmisión. La ecuación que recoge estos tres efectos tiene la expresión⁴⁰:

$$SE_T = 20 \cdot \log \frac{\eta_0}{4\eta_s} + 20 \log \left(\exp \left(\frac{2 \cdot d}{\delta} \right) \right) + 20 \log \left(1 - \exp \left(\frac{2 \cdot d}{\delta} \right) \right) \quad (3)$$

En la cual η_0 y η_s representan la impedancia del aire y del material, d es el espesor de la muestra analizada y δ es el espesor de piel del material (pequeña parte de la capa de material conductor en la que se provoca la reflexión, de manera que no se extrae apantallamiento de todo el volumen de material⁵⁶ y que es dependiente de la frecuencia f , la permitividad magnética μ y la conductividad σ según la expresión³⁹ $\delta = (\pi f \mu \sigma)^{-1/2}$.

El primer término de la Ecuación 3 representa las pérdidas por reflexión de la señal incidente, que depende exclusivamente de las impedancias, mientras que los otros dos términos dependen del espesor del material y de la piel. El tercer término puede ser despreciado cuando el espesor del material es significativamente mayor que el espesor de piel, y en dicha situación y de

⁵⁶ http://www.st-andrews.ac.uk/~www_pa/Scots_Guide/audio/skineffect/page1.html. Accedido en mayo de 2013.

acuerdo con Al-Saleh et. al.⁴⁰ se puede reescribir la Ecuación 3 como función de la conductividad σ y la permitividad eléctrica μ de la forma:

$$SE_T = SE_R + SE_A = \left(39.5 + 10 \log \frac{\sigma}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot \mu} \right) + \left(8.7d \sqrt{\pi \cdot f \cdot \mu \cdot \sigma} \right) \quad (4)$$

En la que tenemos que el término correspondiente a las pérdidas por reflexión depende del cociente σ/μ y el correspondiente a las pérdidas por absorción depende del producto $\sigma \cdot \mu$ y del espesor de la muestra.

Estas contribuciones se pueden calcular si se conocen los parámetros de dispersión $|S_{11}|^2$ y $|S_{21}|^2$ mediante un analizador de redes. La relación entre los parámetros de dispersión y las pérdidas por reflexión y absorción siguen las expresiones⁴⁰:

$$SE_T = 10 \log \frac{P_I}{P_T} = 10 \log \frac{1}{|S_{21}|^2} \quad (5)$$

$$SE_R = 10 \log \frac{P_I}{P_I - P_T} = 10 \log \frac{1}{1 - |S_{11}|^2} \quad (6)$$

$$SE_A = 10 \log \frac{P_I - P_R}{P_T} = 10 \log \frac{1 - |S_{11}|^2}{|S_{21}|^2} \quad (7)$$

De esta manera se estudiaron los valores de apantallamiento característicos para las configuraciones multicapa de los *buckypapers*.

4. APARTADO CUARTO: RESULTADOS Y COMENTARIOS

4.1. Caracterización de las nanopartículas de magnetita y de los nanotubos de carbono

Tras la preparación de las muestras de *composites* y *buckypapers* se procedió a la evaluación de sus propiedades. La primera prueba tiene como objetivo evaluar la cristalinidad de las nanopartículas de magnetita.

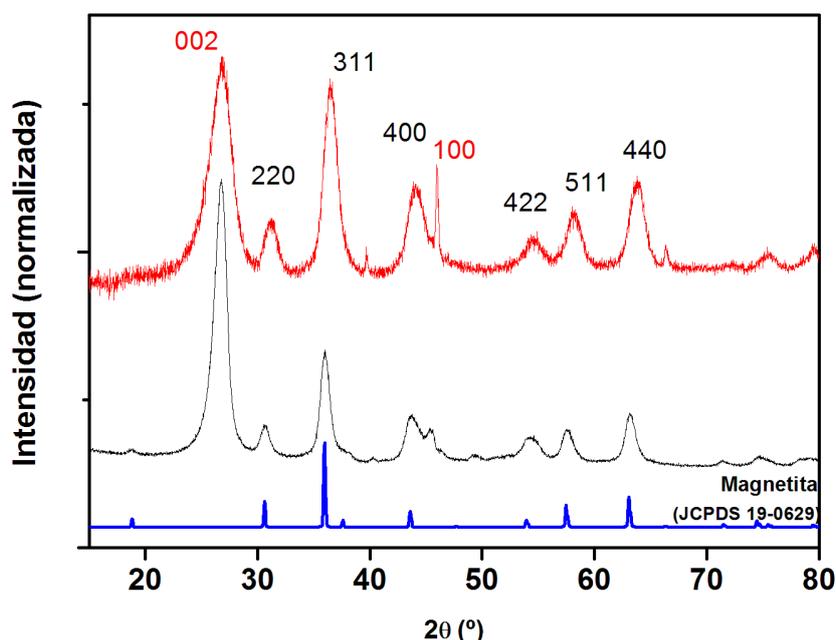


Figura 16 DRX de los CNx (abajo) y los MWCNTs-Bayer (arriba) decorados con magnetita. Planos cristalográficos de la magnetita (negro) y los CNTs (rojo)

En el DRX (Figura 16) de las muestras preparadas se observan los ángulos de difracción de las especies existentes. Los picos en $2\theta = 30,0^\circ / 35,5^\circ / 43,1^\circ / 53,5^\circ / 57,1^\circ / 62,6^\circ$ se pueden atribuir a los planos cristalográficos (220) / (311) / (400) / (422) / (511) / (440), los cuales corresponden a la estructura cristalina cúbica centrada en las caras, FCC⁵⁷, característica de la espinela. Los picos en 2θ

⁵⁷ Tran Thanh Tung, Jean-Francois Feller, TaeYoung Kim, Hyeongkeun Kim, Woo Seok Yang, Kwang S. Suh, "Electromagnetic Properties of Fe₃O₄-Functionalized Graphene and Its Composites with a Conducting Polymer". Journal of Polymer Science 2012; 50(5):927-935.

= 26,0° / 42,8° los podemos considerar correspondiente a los planos cristalográficos (002)/ (100) de la estructura hexagonal gráfica⁵⁸.

Para las partículas de magnetita, el tamaño de dominio cristalino (τ) se calculó a partir del pico más intenso (311) mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 1):

$$\tau = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Donde λ es la longitud del haz incidente ($K\alpha_{\text{CU}} = 0,1540598$ nm), β es la anchura a media altura del pico, y θ es el ángulo de difracción.

Para hallar la distancia interplanar d se utilizó la ley de Bragg con orden de difracción $n = 1$:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2)$$

La expresión que permite calcular el parámetro de red (a) a partir de la distancia interplanar (d) y de los índices de Miller (h, k, l) para una estructura con simetría cúbica tiene la expresión⁵⁹:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (8)$$

Sustituyendo los valores adecuados en las ecuaciones finalmente obtenemos un valor de tamaño de dominio cristalino $\tau = 8,62$ nm para las nanopartículas de magnetita de los CNx y de $\tau = 5,95$ nm en las obtenidas en los MWCNTs-Bayer. Estos resultados indican que el tamaño observado en las nanopartículas de magnetita es menor en los MWCNTs-Bayer. Los valores de parámetro de red son de $a = 0,826$ nm para las nanopartículas de magnetita de las muestras de CNx decorados y de $a = 0,844$ nm para las de MWCNTs-Bayer decorados.

⁵⁸ Jiaqi Wan, Wei Cai, Jiangtao Feng, Xiangxi Meng and Enzhong Liu, "In situ decoration of carbon nanotubes with nearly monodisperse magnetite nanoparticles in liquid polyols". J. Mater. Chem., 2007,17, 1188-1192.

⁵⁹ http://www.unedcervera.com/c3900038/ciencia_materiales/indices_miller.html. Accedido en mayo de 2013.

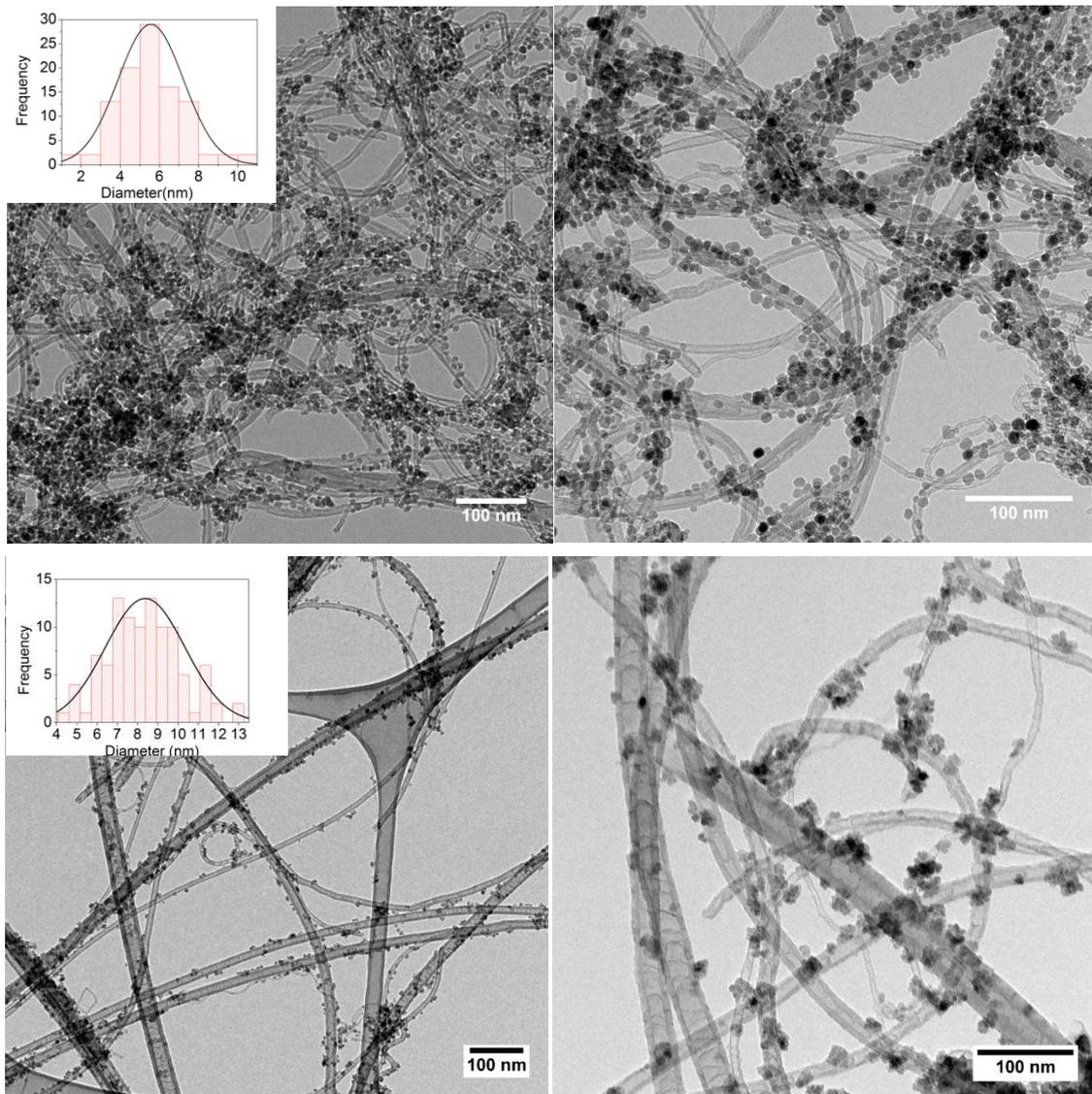


Figura 17 Imagen de TEM de los MWCNTs-Bayer (arriba) y de los CNx (abajo), ambos decorados con magnetita

Atendiendo al pico correspondiente al plano cristalográfico (002) del carbono, observamos una diferencia importante entre ambas muestras: el pico obtenido en los CNx es más intenso que el de los MWCNTs-Bayer.

Este comportamiento sugiere que la densidad de nanopartículas de magnetita contenida en los CNx es menor que la encontrada en los MWCNTs-Bayer, comportamiento que puede también apreciarse en las imágenes de TEM (Figura 17). En ellas se aprecia claramente que los CNTs-Bayer presentan un mayor número de partículas, estando más juntas entre ellas, a diferencia de los mayores

huecos que se aprecian en los CNx. Así mismo, la mayor anchura del pico en los CNTs-Bayer sugiere una menor cristalinidad, posiblemente motivada por un mayor número de defectos en las paredes de los nanotubos y a un menor alcance de los planos gráfiticos (es decir menor tamaño de los nanotubos con respecto a los CNx)⁶⁰. Este mayor número de defectos se atribuye al tratamiento de oxidación más agresivo al que son sometidos los nanotubos previamente a su decoración, lo cual se muestra consistente con la mayor densidad de partículas de magnetita contenida en los CNTs-Bayer, dada la mayor funcionalización de éstos^{60,61}.

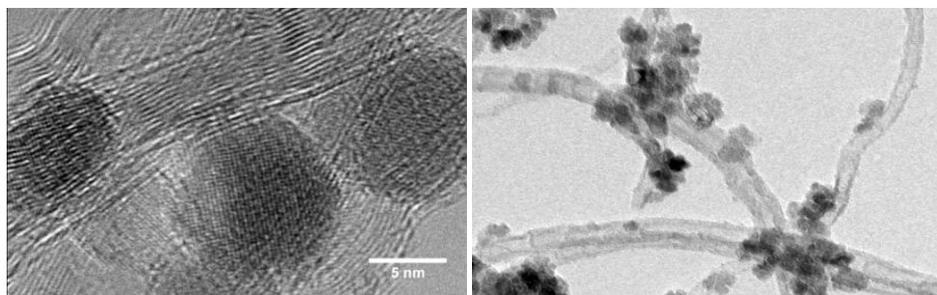


Figura 18 Detalle de las nanopartículas de magnetita en los CNTs-Bayer (izquierda) y los CNx (derecha)

En base a las imágenes de TEM se obtiene un valor de diámetro promedio $8,4 \pm 1,0$ nm para las nanopartículas de magnetita contenidas en los CNx, con valores que oscilan desde 4 nm de diámetro hasta del orden de 13 nm, mientras que en las de los CNTs-Bayer el tamaño medio de las partículas es de $5,5 \pm 0,9$ nm (Figura 18 izquierda), con valores límite inferior y superior de 3 y 8 nm.

El tamaño superior observado en las nanopartículas de la superficie de los CNx se puede atribuir a que, como puede apreciarse en las imágenes, las partículas se

⁶⁰ Giancarlo Cravotto, Davide Garella, Emanuela Calcio Gaudino, Francesco Turci, Serena Bertarione, Giovanni Agostini, Federico Cesano and Domenica Scarano, "Rapid purification/oxidation of multi-walled carbon nanotubes under 300 kHz-ultrasound and microwave irradiation". *New J. Chem.*, 2011,35, 915-919.

⁶¹ B.D. Cullity "Elements of X-Ray Diffraction" 2nd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978.

agrupan formando racimos (Figura 18 derecha), y en ellos se hace muy difícil detectar el borde de las partículas individuales. Esta agrupación es consecuencia de la formación de unas partículas sobre otras en zonas críticas, y cuyas causas podrían atribuirse a la atracción entre grupos los funcionales oxigenados de las paredes de los nanotubos (carga negativa) y los cationes de hierro (carga positiva) que se formen a partir de su precursor. Esta atracción podría propiciar la aglomeración de productos intermedios⁵⁸, dando lugar a zonas preferentes de nucleación de magnetita.

Para estudiar el comportamiento magnético de las nanopartículas se sometieron a análisis mediante magnetometría por vibración de muestra (*Vibrating Sample Magnetometry*) (Figura 19).

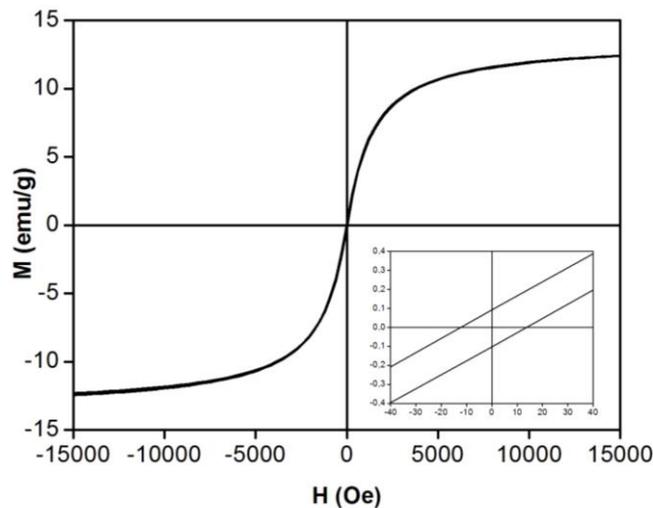


Figura 19 Ciclo de histéresis de los CNx decorados con magnetita

Los valores característicos observados de coercitividad (H_c) y magnetización de saturación (M_s) son, respectivamente, $H_c = 33,68$ Oe y $M_s = 14,79$ emu/g. En base al valor de coercitividad bajo junto con alta saturación podemos considerar un comportamiento magnético blando, caracterizado por una fácil magnetización y desmagnetización, en función de si hay o no campo externo aplicado. Por lo tanto, se espera que éste material presente alta permeabilidad magnética (μ).

Por lo tanto, debido a la ausencia observada de pérdidas por histéresis, junto con el tamaño de partícula observado mediante DRX y las imágenes de TEM, podemos considerar que las nanopartículas de magnetita presentan un comportamiento superparamagnético relacionado con sus dimensiones que, como se ha comprobado mediante TEM y DRX, se encuentra por debajo de los 50 nm, valor reportado como crítico para la magnetita^{62,63}.

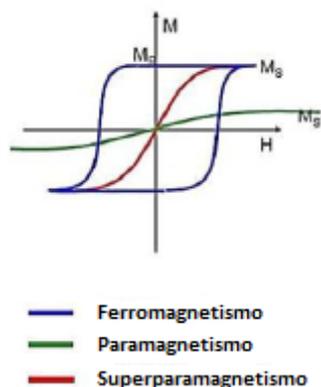


Figura 20 Ciclo de histéresis de un material en función de sus propiedades magnéticas

Al presentar carácter superparamagnético, éstas partículas tendrán un gran momento magnético y una elevada capacidad de alineación con un campo magnético externo aplicado, y prácticamente sin magnetismo residual ni coercitividad. Estas características favorecerán en gran medida la contribución de la magnetita al apantallamiento electromagnético del *composite*, permitiendo disipar una elevada cantidad de energía del campo magnético de la radiación incidente.

⁶² Robert F. Butler, Subir K. Banerjee, "Theoretical single-domain grain size range in magnetite and titanomagnetite" (<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/JB080i029p04049/abstract>. Accedido en junio de 2013

⁶³ D. J. Dunlop, "Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite". *Journal of Geophysical Research* 1973; 78(11):1780-1793.

4.2. Caracterización de los materiales compuestos

4.2.1. Apantallamiento electromagnético de *buckypapers* infiltrados y *US-CNTs/epoxi*

Para este estudio el sistema de medición utilizado fue el analizador de redes en configuración con sonda de líquidos. Este método consiste en obtener la eficiencia de apantallamiento electromagnético a través de la permitividad compleja del material. Para ello se toman muestras de permitividad eléctrica (ϵ) en sus componentes real (ϵ') e imaginaria (ϵ''). Una vez se conoce la componente imaginaria de la permitividad (ϵ'') y mediante la permitividad del vacío (ϵ_0) y la frecuencia (f) se puede obtener la conductividad (σ) mediante la ecuación:

$$\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' \quad (9)$$

Y, una vez se tiene el valor de conductividad de la muestra a cada frecuencia, se puede usar la Ecuación 2 para obtener la eficiencia de apantallamiento (SE):

$$SE_T = SE_R + SE_A = \left(39.5 + 10 \log \frac{\sigma}{2\pi \cdot f \cdot \mu} \right) + \left(8.7d \sqrt{\pi \cdot f \cdot \mu \cdot \sigma} \right) \quad (4)$$

Este método presenta una dificultad. De acuerdo con Al-Saleh et al.⁴⁰ las simplificaciones utilizadas en las ecuaciones implican que, para que dichas ecuaciones describan correctamente el efecto de apantallamiento por reflexión, la conductividad del material debe cumplir la condición $\sigma/f\mu \geq 7,4 \cdot 10^{-4}$. En caso contrario el modelo dará valores negativos de apantallamiento por reflexión, lo cual carece de sentido físico.

Los valores obtenidos para el cociente $\sigma/f\mu$ en las muestras de *composites* US-MWCNTs/epoxi a todas las frecuencias se encuentran por debajo de $5 \cdot 10^{-6}$, lo cual implica que no podemos evaluar el apantallamiento por reflexión mediante este método. Sin embargo, sabiendo que la componente mayoritaria de apantallamiento a altas frecuencias es la absorción⁴⁰ podemos comparar la eficiencia de apantallamiento exclusivamente por absorción entre ambos tipos de

materiales. Los *buckypapers* infiltrados, sin embargo presentan una alta conductividad (Figura 22), lo cual hace que sí satisfagan dicha condición.

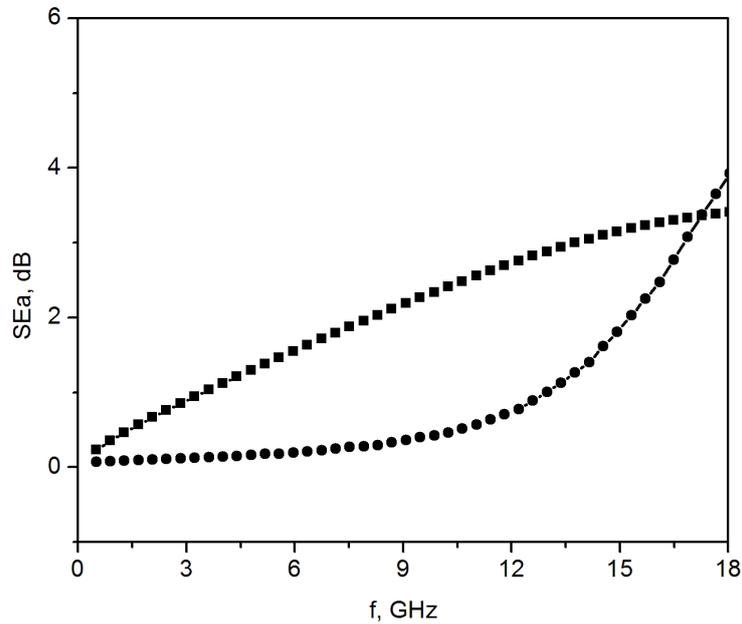


Figura 21 Eficiencia de apantallamiento por absorción para el *composite* US-CNTs/epoxi (2,5% en peso) (círculos) y *buckypaper* infiltrado (3,8% en peso) (cuadrados)

Como puede apreciarse en la Figura 21, las dos muestras presentan un comportamiento claramente diferenciado, siendo superior la eficiencia de apantallamiento por absorción obtenida con *buckypapers* infiltrados en la mayor parte del rango de frecuencias. En prácticamente todo el rango de frecuencias (hasta los 17 GHz) la eficiencia apantallante de los *buckypapers* infiltrados presentan valores característicos mayores. Sin embargo, ambos composites alcanzan el máximo, en torno a 4 dB, a 18 GHz. Este valor es remarcable para los *buckypapers* infiltrados, teniendo en cuenta que éstos tienen espesores característicos de 300 μm mientras que el de los *composites* US-CNTs/epoxi es de 2 mm.

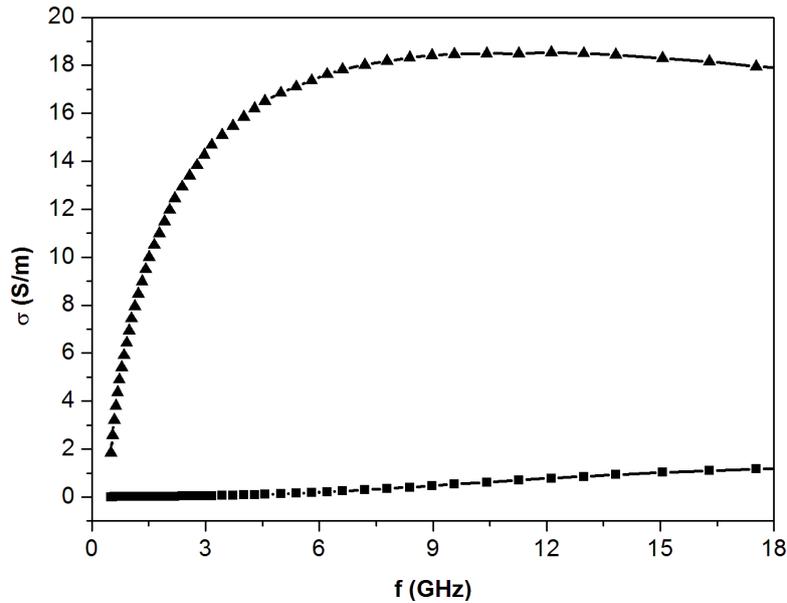


Figura 22 Conductividad eléctrica (AC) de *buckypaper* infiltrado (3,8%) (triángulos) y *composite* US-CNTs/epoxi (2,5%) (cuadrados)

Este resultado se corresponde con las expectativas sobre ambos materiales: los *buckypapers* infiltrados, debido a su proceso de preparación, presentan una elevada concentración de nanotubos en forma de lámina. Ello implica un nivel elevado de contacto entre los nanotubos, y por ende que las cargas se desplacen por el material con mayor facilidad que en el caso de los *composites* US-CNTs/epoxi. Este comportamiento puede ser justificado mediante los valores de conductividad (Figura 22). Como se puede observar, la conductividad de los *buckypapers* infiltrados alcanza valores de hasta 18 S/m (significativos para un material compuesto), mientras que los valores obtenidos en los *composites* preparados por dispersión US alcanzan valores cercanos a los 2 S/m a 18 GHz, manteniendo un carácter creciente en todo el rango de frecuencias. Se ha reportado previamente que valores de conductividad elevados no son un requisito indispensable para que un material se comporte como buen apantallante, pero que puede favorecer a que el material disipe la energía electromagnética⁴⁹. Además, valores muy elevados de conductividad (metales) favorecen la reflexión de la onda, mientras que conductividades muy bajas no la afectan significativamente. Este es el motivo de que un material compuesto con carga

conductora pero que permita la absorción: las características eléctricas de la carga permiten que se disipe la energía de la onda en el material, sin devolver la señal al medio del que proviene.

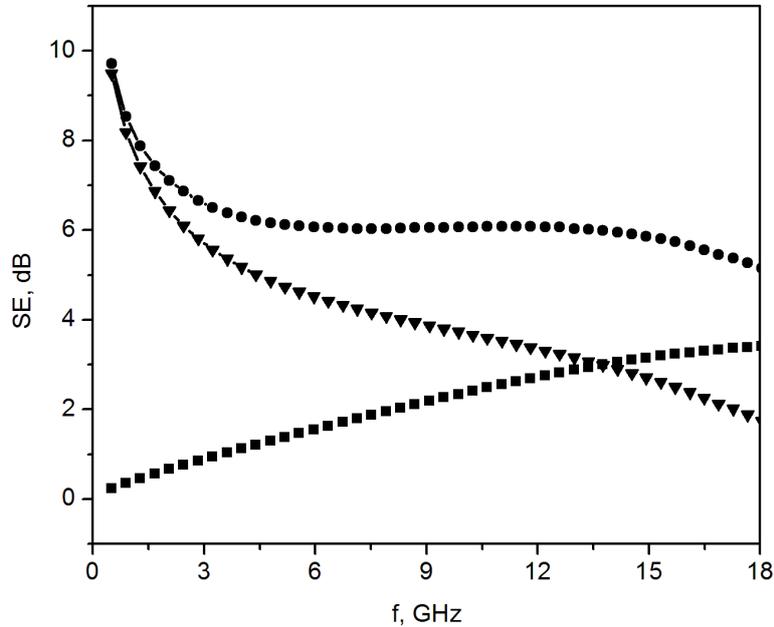


Figura 23 Eficiencia de apantallamiento de *buckypaper* infiltrado: absorción (cuadrados), reflexión (triángulos) y total (círculos)

Teniendo en cuenta que para los *buckypapers* infiltrados si se puede determinar la contribución de apantallamiento por reflexión, merece la pena evaluar sus eficiencia de apantallamiento total (Figura 23). Se puede observar que hasta frecuencias de 14 GHz la componente mayoritaria es la reflexión, punto a partir del cual cae rápidamente y la absorción toma un papel más relevante. Los valores de eficiencia de apantallamiento total se mantienen en torno a los 6 dB, con valores máximo y mínimo de 10 dB y 4 dB, a bajas y altas frecuencias respectivamente. La explicación a este comportamiento la podemos atribuir al pequeño espesor del material: para que se dé la absorción de la radiación, es necesario que el material disponga de un cierto espesor que permita a la onda atravesar gradualmente la carga (que es el material conductor) de manera que se disipe la energía electromagnética a través de la red de nanotubos. Al ser el

material de espesor delgado, el material podría presentar un comportamiento parecido al de un material conductor.

A la vista de los resultados obtenidos, el siguiente paso lógico consiste en determinar hasta qué punto podemos mejorar el comportamiento de los *buckypapers* infiltrados aumentando el grosor del material. Para ello se hicieron pruebas de apantallamiento mediante analizador de redes en configuración con cable coaxial, y junto con las Ecuaciones 5, 6 y 7 (método de Nicolson-Ross⁶⁴) se pueden determinar las contribuciones a la eficiencia de apantallamiento de los dos mecanismos de dispersión de la onda. Estas medidas se tomaron apilando dos y tres *buckypapers* infiltrados (Figura 24). El espaciamiento entre capas fue de 12 mm. Los resultados de esta prueba muestran diferencias en los valores máximos de SE y en la tendencia de las curvas, por lo que se consideró adecuado realizar también una comparativa entre ambos métodos analizando las mismas muestras.

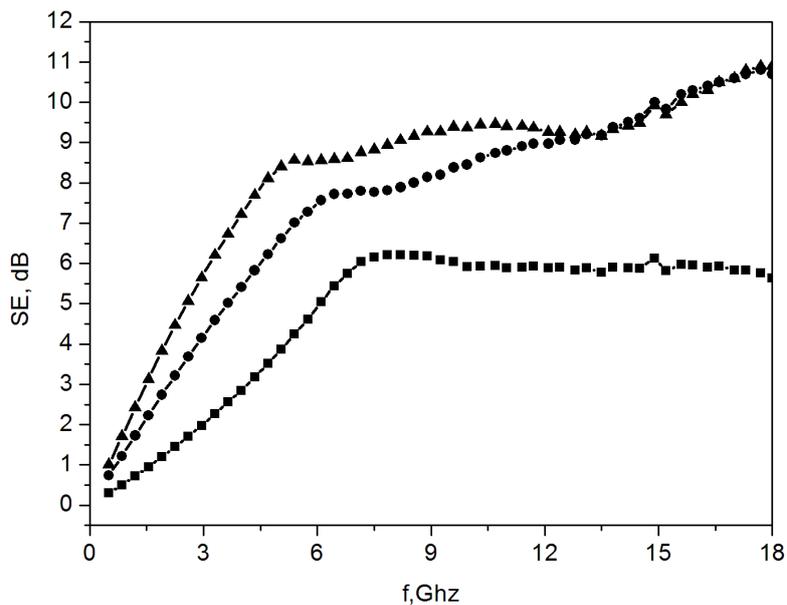


Figura 24 Eficiencia de apantallamiento electromagnético total para *buckypapers* en configuración multicapa: capa simple (cuadrados), doble capa (círculos) y triple capa (triángulos)

⁶⁴ J. B. Jarvis, M. D. Janezic, B. F. Riddle, R. T. Johnk, P. Kabos, C. G. Geyer, C. A. Grosvenor, "Measuring the Permittivity and Permeability of Lossy Materials: Solids, Liquids, Metals, Building Materials, and Negative-Index Materials", NIST Technical Note 1536.

De esta prueba se pueden extraer varias conclusiones. Como puede apreciarse, los tres sistemas presentan apantallamiento creciente en un mayor rango de frecuencias. Esto es un buen resultado, pues podemos conseguir no sólo un mayor valor de apantallamiento, sino en un mayor ancho de banda colocando *buckypapers* en configuración multicapa o preparándolos con mayor espesor.

Además, se puede observar que el sistema monocapa alcanza un pico de apantallamiento en 6 dB, punto a partir del cual el valor es ligeramente decreciente, alcanzando un valor final de 5,5 dB a 18 GHz. Esto no ocurre en las dos configuraciones multicapa. En ellas se aprecia una segunda etapa creciente, pero con menor pendiente. Esta segunda etapa termina alcanzando un valor de 11 dB a 18 GHz tanto en el caso de doble como de triple capa. Esto podría estar justificado por la teoría de "efecto geométrico". El "efecto geométrico" es un mecanismo mediante el cual la onda electromagnética puede ser absorbida cuando el espesor del material cumple la ecuación $t = n\lambda_m/4$ ($n = 1, 3, 5 \dots$) las ondas incidente y reflejada se desfasan 180° . Esto hace que las ondas reflejadas en la interfase aire-material se cancelen⁶⁵. Por lo tanto, estaríamos observando conjuntamente las contribuciones pertenecientes a las reflexiones de la onda en las distintas capas de material consecutivas.

Esta apreciación es importante: si aumentamos el número de capas del sistema, de un sistema simple a una configuración doble, obtendremos un mejor apantallamiento a todas las frecuencias, y especialmente a las frecuencias más altas (a partir de 10 GHz). Así mismo ampliaremos la banda a la que conseguimos mayor apantallamiento.

Ahora bien, si ampliamos de nuevo el sistema a una configuración de triple capa, los beneficios que obtendríamos serían apreciables únicamente en el rango bajo y medio de frecuencias: tendríamos algo más de apantallamiento hasta 5 GHz y ampliaríamos la banda de máximo apantallamiento. Este efecto sólo es apreciable

⁶⁵ Longjiang Deng and Mangui Han, "Microwave absorbing performances of multiwalled carbon nanotube composites with negative permeability". Appl. Phys. Lett. 91, 023119 (2007).

hasta 14 GHz, frecuencia a partir de la cual no se aprecia diferencia entre las configuraciones de doble y triple capa.

A la vista del diferente comportamiento observado en las muestras según el método de obtención de la eficiencia de apantallamiento, sobre todo a bajas frecuencias, se estudió las diferencias entre la eficiencia de apantallamiento de los *buckypapers* obtenida a través de cada método (Figura 25).

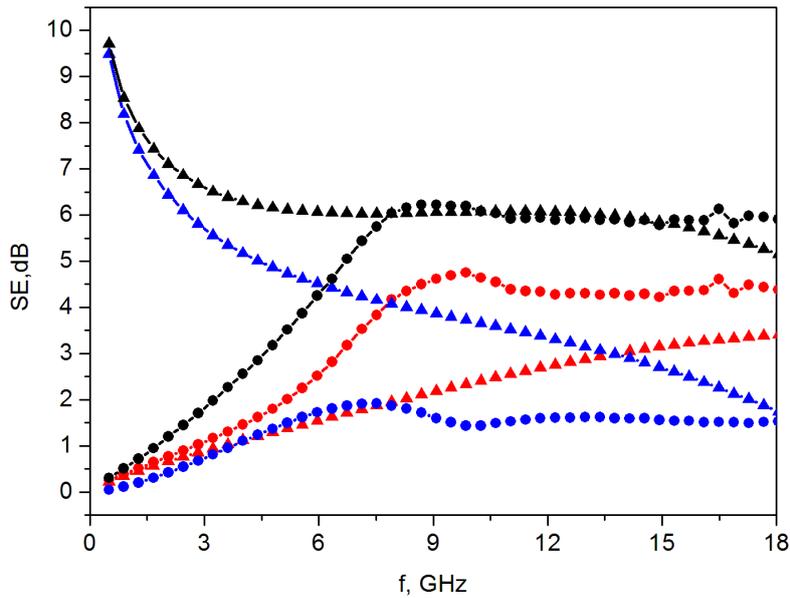


Figura 25 Eficiencia de apantallamiento de muestras de los *buckypapers* infiltrados, datos tomados mediante sonda de líquidos (triángulos) y cable coaxial (círculos): SEa (rojo), SEr (azul) y SEt (negro)

Puede apreciarse que los datos obtenidos por sonda de líquidos indican un elevado apantallamiento por reflexión hasta frecuencias del orden de 13 GHz, punto en que predomina la absorción. Por el contrario, las medidas calculadas a través de las ecuaciones de Nicolson-Ross indican valores mínimos de apantallamiento a bajas frecuencias, además de ser superior la absorción que la reflexión en todo el rango de frecuencias.

La sonda de líquidos toma las medidas únicamente por reflexión en la cara en contacto con el electrodo (Figura 26). A la vista de estos resultados parece razonable considerar que el método de análisis mediante sonda de líquidos

desestima SE_a y sobreestima SE_r , además de que la mayor diferencia se aprecia a bajas frecuencias, rango en que la medición es menos exacta⁶⁶.

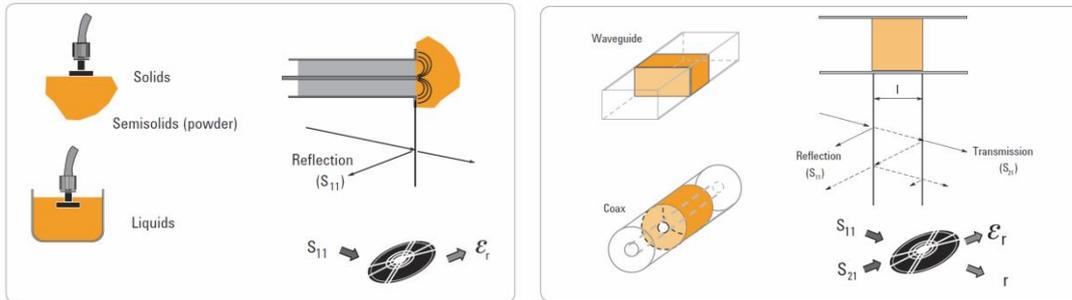


Figura 26 Método de medición mediante sonda de líquidos (izquierda) y con cable coaxial (derecha)⁶⁶

Por lo tanto cabe esperar que los valores reales de apantallamiento sean mejores que los observados en el primer estudio, ya que mediante las mediciones más rigurosas del analizador de redes en configuración coaxial se aprecia un apantallamiento principalmente por absorción.

Esto deja abierta una línea de trabajo futuro a realizar para entender más en profundidad el comportamiento de los materiales preparados.

4.2.2. Combinación de propiedades eléctricas y magnéticas para apantallamiento. CNTs y nanopartículas magnéticas

Para estudiar el efecto de la magnetita se prepararon dos tipos de *composites*: US-CNTs/epoxi y US-CNTs Mag/epoxi, éstos últimos preparados con CNTs-Bayer decorados con magnetita. Ambos fueron preparados con una carga de 2,5% en peso. Los resultados de apantallamiento obtenidos presentan la forma:

⁶⁶ "Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials", Agilent Technologies, 2013.

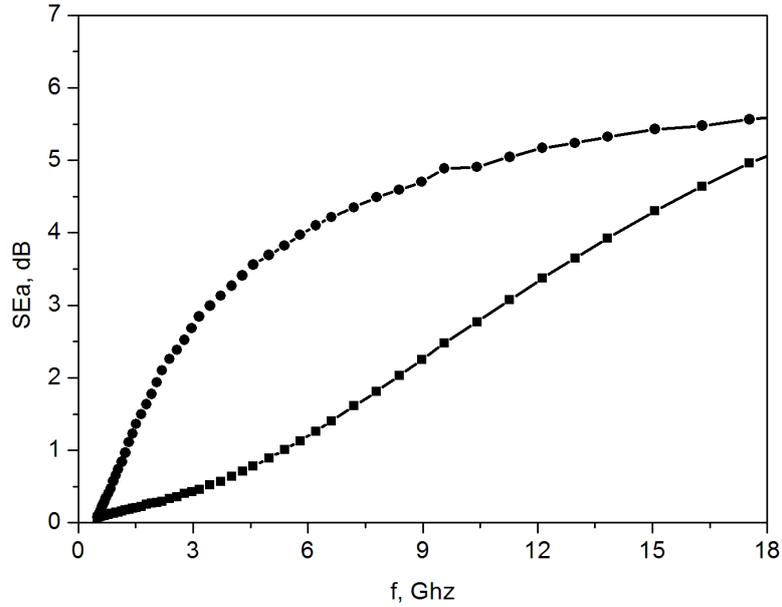


Figura 27 Eficiencia de apantallamiento electromagnético por absorción para *composites* US-CNTs/epoxi (cuadrados) y US-CNTs Mag/epoxi (círculos)

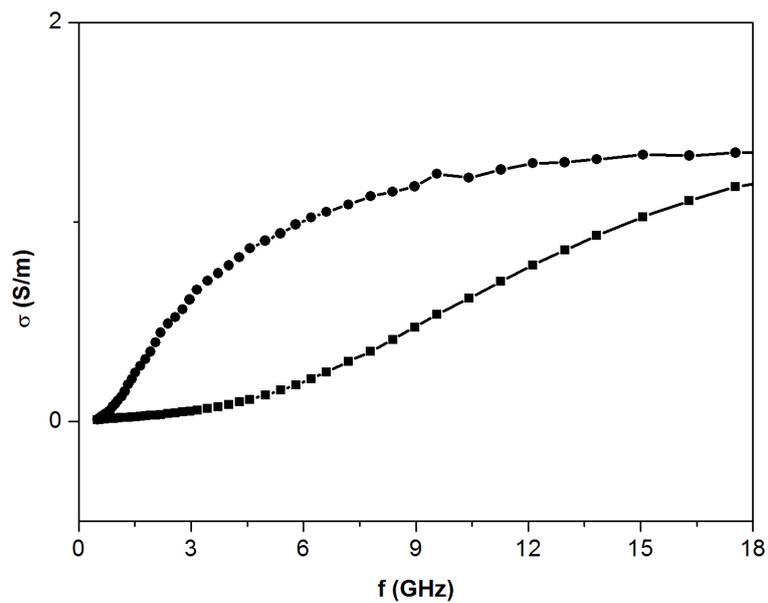


Figura 28 Conductividad (AC) de los *composites* US-CNTs/epoxi (cuadrados) y US-CNTs Mag/epoxi (círculos)

Se puede apreciar que la decoración de los nanotubos con magnetita amplifica en gran medida el efecto apantallante: en los *composites* con CNTs-Bayer exclusivamente oxidados, se observa un apantallamiento por absorción creciente

con pendiente prácticamente constante hasta los 18 GHz, frecuencia a la que el apantallamiento alcanza el valor de 5 dB. Sin embargo, en la muestra con CNTs-Bayer decorados con magnetita se puede apreciar un crecimiento del apantallamiento mucho mayor hasta los 8 GHz, punto en que se suaviza dicho crecimiento hasta alcanzar los 5 dB a 18 GHz. De esto se puede extraer la interesante conclusión de que el efecto conseguido mediante la decoración con magnetita tiene un efecto sinérgico entre las propiedades conductoras (Figura 28) de los nanotubos y las propiedades magnéticas de la magnetita, y que podría estar gobernado por la polarización inducida en la unión partícula-nanotubo, facilitando la dispersión de la onda por ambos mecanismos de forma conjunta⁶⁷.

Observaciones reportadas por otros autores⁴⁸ sugieren que la distribución de las nanopartículas de magnetita en una red conductora de nanotubos potencia la capacidad global de absorción de la radiación electromagnética, gracias a la polarización y relajación de las nanopartículas junto con la capacidad de los nanotubos de dispersar la energía implicada en dicho proceso^{68,69,70}. Esta dispersión, cuyo mecanismo es principalmente térmico, se ve potenciada por la capacidad de los nanotubos de transferir el calor gracias a su elevada conductividad. Además, la buena dispersión de las nanopartículas ayuda a evitar la formación de corrientes de eddy que puedan disminuir el apantallamiento a altas frecuencias^{69,70,71}.

También tiene gran importancia el efecto del tamaño de las nanopartículas: además de su carácter superparamagnético (que favorece la dispersión de la energía electromagnética mediante la polarización de las partículas), la elevada relación superficie/peso de éstas partículas y su tamaño inferior al espesor de piel

⁶⁷ R. C. Che, C. Y. Zhi, C. Y. Liang, and X. G. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 88, 033105 (2006).

⁶⁸ X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, Y. Y. Liu, W. N. Wang, X. G. Zhu, B. Lv, J. P. Lei, and C. G. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 89, 053115 (2006).

⁶⁹ Y. J. Chen, F. Zhang, G. G. Zhao, X. Y. Fang, H. B. Jin, P. Gao, C. L. Zhu, M. S. Cao, and G. Xiao, *J. Phys. Chem. C* 114, 9239 (2010).

⁷⁰ C. L. Zhu, M. L. Zhang, Y. J. Qiao, G. Xiao, F. Zhang, and Y. J. Chen, *J. Phys. Chem. C* 114, 16229 (2010).

⁷¹ Y. J. Chen, P. Gao, R. X. Wang, C. L. Zhu, L. J. Wang, M. S. Cao, and H. B. Jin, *J. Phys. Chem. C* 113, 10061 (2009).

característico hacen que todo el material magnético esté implicado en el mecanismo de absorción de energía electromagnética.

5. APARTADO QUINTO: CONCLUSIONES

Tras los resultados expuestos en el Apartado Cuarto, se presentan las siguientes conclusiones:

- Se han preparado *composites* mediante la incorporación de nanotubos de carbono en una matriz polimérica, mediante infiltración de *buckypapers* y dispersión ultrasónica de nanotubos en la matriz.
- Se ha evaluado la eficiencia de apantallamiento electromagnético de las muestras preparadas. Los *buckypapers* infiltrados funcionan como buenos apantallantes en el rango de frecuencias estudiado y presentan valores de conductividad de hasta 18 S/m entre 8 y 18 GHz. Los *composites* US-CNTs/epoxi presentan valores menores de apantallamiento, pero su preparación es más sencilla y por tanto menos costosos de fabricar.
- Se han decorado con éxito nanotubos comerciales con nanopartículas de magnetita superparamagnéticas.
- Se han preparado *composites* mediante dispersión ultrasónica utilizando como carga nanotubos de carbono decorados con magnetita.
- Se ha estudiado el comportamiento de éste material frente al *composite* preparado con nanotubos comerciales. Se ha observado que la decoración con nanopartículas magnéticas aumenta el apantallamiento electromagnético en prácticamente todo el rango de frecuencias.

6. APARTADO SEXTO: APLICACIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

A la vista de los resultados obtenidos, podemos considerar que la dispersión en lámina de los *buckypapers* los hace muy efectivos para aplicaciones de apantallamiento con reducido espesor del material. Entre este tipo de aplicaciones podríamos encontrar: aislamiento frente a ruido electromagnético en equipos de detección, protección de personal en zonas sometidas a elevada radiación y camuflaje de equipos aéreos frente a detección por radar.

En cuanto a los *composites* preparados mediante dispersión US, debido a su menor coste y a sus inferiores propiedades, podrían ser adecuados para aplicaciones de bajo requerimiento en espacio y presupuesto ajustado, como por ejemplo en aislamiento de edificios frente al ruido exterior.

La vía de investigación más relevante que deja abierta este Proyecto consiste en el perfeccionamiento del método de preparación de *buckypapers* infiltrados. Su objetivo sería llegar a una capa de CNTs cohesionada, que le otorgue elevadas propiedades electromagnéticas, y que sería de un gran interés comercial en la industria militar y electrónica. Además, sería de gran interés estudiar en detalle el efecto del espesor sobre el apantallamiento.

Así mismo, sería muy beneficioso perfeccionar el método de oxidación de los nanotubos y posterior decoración con magnetita, de manera que se disminuyera la agresividad del tratamiento al que son sometidos y que estropea sus cualidades.

Para finalizar, a la vista de las diferencias observadas en los resultados obtenidos de apantallamiento según el método de análisis, se considera adecuado estudiar en profundidad las propiedades de los *composites* por ambos métodos, y así evaluar en detalle estas propiedades. Además, este estudio se podría complementar con el análisis de la conductividad en DC de los *composites*, para

relacionar de forma más sistemática el efecto de la conductividad en el apantallamiento electromagnético.

REFERENCIAS

- ¹ <http://nanocarb.meijo-u.ac.jp/jst/english/Iijima/sumioE.html>
- ² Jose L. Mesa Rueda, "Materiales compuestos (composites)", Ed. EKER, 2006.
- ³ J. L. González Díez, "Materiales Compuestos", Fondo Editorial de Ingeniería Naval, 1995.
- ⁴ Juan José Viladoms Weber, "Análisis de las propiedades de los materiales compuestos sometidos a tensión o reflexión", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Mecánica, UDLAP, 2003.
- ⁵ Santiago Poveda Martínez, "Lecturas Complementarias: Materiales Compuestos", Ingeniería Gráfica: Metodologías de Diseño para Proyectos, Universidad Politécnica de Madrid.
- ⁶ Fernando Palacio Parada, "Nanomateriales".
http://www.phantomsnet.net/Resources/files/Nanomateriales_alta.pdf. Accedido en junio de 2013.
- ⁷ <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/08/resina-epoxi.html>. Accedido en mayo de 2013.
- ⁸ <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso04-05/epoxi/sintesis.html>. Accedido en marzo de 2013.
- ⁹ J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, J.J. Williams, "Thermosetting Polymers", Marcel Dekker, 2002.
- ¹⁰Qing Y, Zhou W, Luo F, Zhu D, "Epoxy-silicone filled with multi-walled carbon nanotubes and carbonyl iron particles as a microwave absorber". Carbon 2010;48(14):4074-4080.
- ¹¹ Feng QP, Yang JP, Fu SY, Mai YW, "Synthesis of carbon nanotube/epoxy composite films with a high nanotube loading by a mixed curing-agent assisted layer-by-layer method and their electrical conductivity". Carbon 2010;48(7):2057-2062.
- ¹² Guadagno L, De Vivo B, Di Bartolomeo A, Lamberti P, Sorrentino A, Tucci V, Vertuccio L, Vittoria V, "Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites". Carbon 2011;49(6):1919-1930.
- ¹³ Kim YJ, Shin TS, Choi HD, Kwon JH, Chung Y, Yoon HG, "Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites". Carbon 2005;43(1):23-30

- ¹⁴ Li N, Huang Y, Du F, He X, Lin X, Gao H, Ma Y, Li F, Chen Y, Eklund PC, "Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites". *Nano Lett* 2006;6(6):1141-1145.
- ¹⁵ Fernando Alca Quispe, "Estructura y Síntesis de Nanotubos de Carbono", Capítulo 5.
- ¹⁶ Liu Z, Bai G, Huang Y, Ma Y, Du F, Li F, Guo T, Chen Y, "Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites". *Carbon* 2007;45 (4) 821-827.
- ¹⁷ Mahmoodi M, Arjmand M, Sundararaj U, Park S, "The electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of injection moulded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites". *Carbon* 2012;50(4):1455-1464.
- ¹⁸ Che RC, Zhia CY, Liang CY, Zhou XG, "Fabrication and microwave absorption of carbon nanotubes/CoFe₂O₄ spinel composite". *Appl Phys Lett*. 2006;88(3):033105.
- ¹⁹ Yang Y, Gupta MC, Dudley KL, Towards cost-efficient EMI shielding materials using carbon nanostructure-based composites. *Nanotechnology* 2007;18:345701.
- ²⁰ F. Qin and C. Brosseau, "A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles". *J. Appl. Phys.* 111, 061301 (2012).
- ²¹ <http://nanotubosdecarbono.com/>. Accedido en marzo de 2013.
- ²² John H. Lehman, Mauricio Terrones, Elisabeth Mansfield, Katherine E. Hurst, Vincent Meunier, "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes". *Carbon* 2011;49(3):2581-2602.
- ²³ Ima JS, Kima JG, Leeb SH, Lee YS, "Effective electromagnetic interference shielding by electrospun carbon fibers involving Fe₂O₃/BaTiO₃/MWCNT additives". *Mat Chem Phys*. 2010;124(2-3):434-438.
- ²⁴ Singh AP, Garg P, Alam F, Singh K, Mathur RB, Tandon RP, Chandra A, Dhawan SK, "Phenolic resin-based composite sheets filled with mixtures of reduced graphene oxide, γ -Fe₂O₃ and carbon fibers for excellent electromagnetic interference shielding in the X-band". *Carbon* 2012;50(10):3868-3875.
- ²⁵ Néstor Efrén Méndez, María González, María Crespo, Juan Baselga, Javier Pozuelo, "Synergic effect of magnetite nanoparticles and carbon nanofibres in electroagnetic shielding composites". Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química (IAAB), Universidad Carlos III de Madrid, 28911 Leganés, Madrid, Spain (No Publicado).

- ²⁶ David Jiles, "Introduction to Magnetism and Magnetic Materials", Ed. Champman and Hall, 1995.
- ²⁷ <http://www.csicenlaescuela.csic.es/proyectos/electricidad/experiencias/web/fust8.htm>. Accedido en marzo de 2013.
- ²⁸ http://e-ducativa.catedu.es/44700165/aula/archivos/repositorio//2750/2957/html/24_histresis_magntica.html. Accedido en mayo de 2013.
- ²⁹ <http://www.etitudela.com/Electrotecnia/principiosdelaelectricidad/tema1.3/contenidos/01d56994aa1070f1e.html>. Accedido en marzo de 2013.
- ³⁰ "Ciclo de histéresis de materiales ferromagnéticos", Laboratorio de Física del Estado Sólido, Universidad Complutense de Madrid.
- ³¹ Unyong Jeong, Xiaowei Teng, Yong Wang, Hong Yang, Younan Xia, "Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications", *Advanced Materials*, 2007.
- ³² William F. Smith, "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Ed. McGraw-Hill, 1993.
- ³³ http://www.ecured.cu/index.php/Temperatura_de_curie. Accedido en mayo de 2013.
- ³⁴ <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/MagParticle/Physics/MagneticMatls.htm>. Accedido en mayo de 2013.
- ³⁵ Martin A. Plonus, "Electromagnetismo Aplicado". Reverte, 1994.
- ³⁶ Irving L. Kosow, "Máquinas Eléctricas y Transformadores", Ed. Hispanoamericana, 1993.
- ³⁷ Leandro Martín Socolovsky, Marcelo Knobel y José Marcelo Vargas, "Propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos". *Revista Cubana de Física*, Vol. 20, No. 1, 2003.
- ³⁸ Schüth F, "Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials", *Angew. Chem. Int. Edn*, 2003.
- ³⁹ María Crespo Ribadeneyra, "Nanomateriales para el apantallamiento electromagnético: preparación de nanopartículas de Permalloy mediante microemulsiones", Proyecto Fin de Máster, Universidad Carlos III Madrid, 2010.
- ⁴⁰ Al-Saleh MH, Sundararaj U, "Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites". *Carbon* 2009;47(7):1738-1746.
- ⁴¹ D. Peddis, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, "Magnetism in Nanoparticles: Beyond the Effect of Particle Size", *Chem EUR*. 2009.

- ⁴² Josep Balcells , Francesc Daura, Rafael Esparza, Ramón Pallás, “Interferencias Electromagnéticas en Sistemas Electrónicos”, Edit. Marcombo.
- ⁴³ <http://www.totalairdominance.50megs.com/articles/stealth.htm>. Accedido en mayo de 2013.
- ⁴⁴ H. Sokrollahi, K. Janghorban, "Soft magnetic composite materials (SMCs) Review". *J. Mater. Process. Tech.*, 189, (2007), 1-12.
- ⁴⁵ Renchao Che, Lian-Mao Peng, Xiaofeng Duan, Qing Chen and Xuelei Liang, "Microwave Absorption Enhancement and Complex Permittivity of Fe Encapsulated within Carbon Nanotubes". *Adv. Mat.* 2004; 16(5):401-405.
- ⁴⁶ D. Hasegawa, H. Yang, T. Ogawa, M. Takahashi, “Challenge of ultra high frequency limit of permeability for magnetic nanoparticle assembly with organic polymer-Application of superparamagnetism”, *J. Mag. Magn. Mat.*, 321, (2009), 746-749.
- ⁴⁷ S. Geetha, K. K. Satheesh Kumar, Chepuri R. K. Rao, M. Vijayan , D. C. Trivedi, “EMI Shielding: Methods and materials-A review”, *J. App. Polym. Sci., Journal of Applied Polymer Science*, 112 (4), (2009), 2073 – 2086.
- ⁴⁸ Tieshi Wang, Zhaohong Liu, Mingming Lu, Bo Wen, Qiuyun Ouyang, Yujin Chen, Chunling Zhu, Peng Gao, Chunyan Li, Maosheng Cao, and Lihong Qi, "Graphene–Fe₃O₄ nanohybrids: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties". *J. Appl. Phys.* 113, 024314 (2013).
- ⁴⁹ Huai-Liang Xu, Hong Bi, Ruy-Bin Yang, "Enhanced microwave absorption property of bowl-like Fe₃O₄ hollow spheres/reduced graphene oxide composites". *J. Appl. Phys.* 111, 07A522 (2012).
- ⁵⁰ http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4295710_EN.htm. Accedido en marzo de 2013.
- ⁵¹ <http://www.dow.com/products/product/der-736/>. Accedido en marzo de 2013.
- ⁵² Kuiyang Jiang, Ami Eitan, Linda S. Schadler, Pulickel M. Ajayan, and Richard W. Siegel, "Selective Attachment of Gold Nanoparticles to Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes". *Nano Letters*, 2003, 3 (3), pp 275–277.
- ⁵³ Chung DDL. "Electrical applications of carbon materials". *J Mater Sci* 2004;39(8):2645–61.
- ⁵⁴ Chung DDL. Electrical applications of carbon materials. *J Mater Sci* 2004;39(8):2645–61.
- ⁵⁵ <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/tem.htm>. Accedido en marzo de 2013.

- ⁵⁶ http://www.st-andrews.ac.uk/~www_pa/Scots_Guide/audio/skineffect/page1.html.
Accedido en mayo de 2013.
- ⁵⁷ Tran Thanh Tung, Jean-Francois Feller, TaeYoung Kim, Hyeongkeun Kim, Woo Seok Yang, Kwang S. Suh, "Electromagnetic Properties of Fe₃O₄-Functionalized Graphene and Its Composites with a Conducting Polymer". *Journal of Polymer Science* 2012; 50(5):927-935.
- ⁵⁸ Jiaqi Wan, Wei Cai, Jiangtao Feng, Xiangxi Meng and Enzhong Liu, "*In situ* decoration of carbon nanotubes with nearly monodisperse magnetite nanoparticles in liquid polyols". *J. Mater. Chem.*, 2007,17, 1188-1192.
- ⁵⁹ http://www.unedcervera.com/c3900038/ciencia_materiales/indices_miller.html.
Accedido en mayo de 2013.
- ⁶⁰ Giancarlo Cravotto, Davide Garella, Emanuela Calcio Gaudino, Francesco Turci, Serena Bertarione, Giovanni Agostini, Federico Cesano and Domenica Scarano, "Rapid purification/oxidation of multi-walled carbon nanotubes under 300 kHz-ultrasound and microwave irradiation". *New J. Chem.*, 2011,35, 915-919.
- ⁶¹ B.D. Cullity "Elements of X-Ray Diffraction" 2nd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978.
- ⁶² Robert F. Butler, Subir K. Banerjee, "Theoretical single-domain grain size range in magnetite and titanomagnetite"
(<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/JB080i029p04049/abstract>. Accedido en junio de 2013
- ⁶³ D. J. Dunlop, "Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite". *Journal of Geophysical Research* 1973; 78(11):1780-1793.
- ⁶⁴ J. B. Jarvis, M. D. Janezic, B. F. Riddle, R. T. Johnk, P. Kabos, C. G. Geyer, C. A. Grosvenor, "Measuring the Permittivity and Permeability of Lossy Materials: Solids, Liquids, Metals, Building Materials, and Negative-Index Materials", NIST Technical Note 1536.
- ⁶⁵ Longjiang Deng and Mangui Han, "Microwave absorbing performances of multiwalled carbon nanotube composites with negative permeability". *Appl. Phys. Lett.* 91, 023119 (2007).
- ⁶⁶ "Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials", Agilent Technologies, 2013.
- ⁶⁷ R. C. Che, C. Y. Zhi, C. Y. Liang, and X. G. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 88, 033105 (2006).

Referencias

- ⁶⁸ X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, Y. Y. Liu, W. N. Wang, X. G. Zhu, B. Lv, J. P. Lei, and C. G. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 89, 053115 (2006).
- ⁶⁹ Y. J. Chen, F. Zhang, G. G. Zhao, X. Y. Fang, H. B. Jin, P. Gao, C. L. Zhu, M. S. Cao, and G. Xiao, *J. Phys. Chem. C* 114, 9239 (2010).
- ⁷⁰ C. L. Zhu, M. L. Zhang, Y. J. Qiao, G. Xiao, F. Zhang, and Y. J. Chen, *J. Phys. Chem. C* 114, 16229 (2010).
- ⁷¹ Y. J. Chen, P. Gao, R. X. Wang, C. L. Zhu, L. J. Wang, M. S. Cao, and H. B. Jin, *J. Phys. Chem. C* 113, 10061 (2009).

Referencias