



Modificación de la conductividad eléctrica de tinta comercial para impresión inkjet utilizando nanotubos de carbono multipared

Modifying the electrical conductivity of commercial ink for inkjet printing using multi-walled carbon nanotubes

Fernando Pantoja-Suárez

Departamento de Materiales, Facultad de Ingeniería Mecánica, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador
fernando.pantoja@epn.edu.ec

Luis Felipe Urquiza

Departamento de Electrónica, Telecomunicaciones y Redes, Facultad de Ingeniería en Electrónica, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador
luis.urquiza@epn.edu.ec

Carlos Hernández-Chulde

Department of Network Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), Barcelona, España
carlos.hernandez.ch@hotmail.com

Enric Bertran-Serra

ENPHOCAMAT (FEMAN) Group, Dep. Applied Physics, Universitat de Barcelona, España
Institute of Nanoscience and Nanotechnology (IN2UB), Universitat de Barcelona, España
ebertran@ub.edu

doi: <https://doi.org/10.36825/RITI.07.14.024>

Recibido: Julio 13, 2019

Aceptado: Octubre 30, 2019

Resumen: La conductividad eléctrica de la tinta comercial de color negro fue modificada al introducir nanotubos de carbono (NTC) multipared en porcentajes de 0,5 hasta 1,5% en peso. Los grupos carboxílicos, presentes en la superficie de los NTC, fueron suficientes para que la dispersión de las nanoestructuras fuera adecuada en la tinta. Además, no se distinguió incompatibilidad entre los NTC y los componentes de la tinta. De hecho, se pudo constatar una sinergia entre el pigmento negro y los NTC. La aplicación de la tinta utilizando el bolígrafo corrector modificado permitió obtener líneas uniformes sobre papel ordinario a base de fibras de celulosa y sobre papel fotográfico. Los patrones dibujados a mano que mejor conductividad presentaron fueron aquellos realizados sobre papel ordinario y cuyo contenido de NTC fue igual o superior al 1% en peso.

Palabras clave: *Nanotubos de Carbono, Black Carbon, Tinta Conductora, Método Van der Pauw, Resistencia por Cuadro, Espectroscopía Raman.*

Abstract: The electrical conductivity of the black commercial ink was modified by introducing multi-walled carbon nanotubes (CNTs) in percentages of 0.5 to 1.5% by weight. The carboxylic groups, present on the surface of the CNTs, were sufficient for the dispersion of the nanostructures to be adequate in the ink. In addition, no incompatibility was distinguished between the CNTs and the ink components. In fact, a synergy between the black pigment and CNT could be observed. The application of the ink using the modified corrector pen made it possible to obtain uniform lines on ordinary paper based on cellulose fibres and on photographic paper. The patterns drawn by hand with the best conductivity were those made on ordinary paper and whose CNT content was equal to or greater than 1% by weight.

Keywords: Carbon Nanotubes, Black Carbon, Conductive Ink, Van der Pauw Method, Resistance by Frame, Raman Spectroscopy.

1. Introducción

A través del tiempo, los nanotubos de carbono (NTC) se han ganado una merecida reputación. Gracias a sus propiedades físicas, químicas, electrónicas, térmicas, mecánicas y opto eléctricas, los grupos de investigación e industriales de todo el mundo están mejorando constantemente su producción [1], [2]. Es un material versátil que se puede obtener recubriendo superficies, en forma de polvo o incluso en fibras. La tecnología para la producción de estos materiales nanoestructurados basados en carbono ha madurado tanto que se los puede encontrar en infinidad de materiales y objetos muy utilizados en la actualidad [3], [4]. Por ejemplo, se han desarrollado procesos industriales para formar largas fibras y luego construir telas conductoras de alto rendimiento [5], [6]. También se encuentra en forma de polvo que actúa como material conductor de relleno de polímeros [7], [8]. Además, utilizando este material se pueden fabricar pantallas flexibles, sensores electroquímicos, antenas RF, celdas solares y dispositivos de almacenamiento de energía. El desarrollo de ese tipo de dispositivos es una de las aplicaciones en las que destacan los NTC y otros materiales a base de carbono [9], [10], [11]. Sus características y propiedades pueden controlarse dependiendo de las aplicaciones en las que se los quiere utilizar. La diversidad en morfología y la posibilidad de su funcionalización hacen de los NTC candidatos idóneos para la producción de tintas conductoras. Además, la producción a gran escala de estas nanoestructuras, permiten adquirirlos a nivel global [12].

Varios grupos de investigación han producido tintas en base de agua con NTC. Se reportan valores de resistencia por cuadro (R_{\square}) en el orden de pocos $K\Omega/\text{cuadro}$ [10], [13], [14]. Las soluciones son preparadas a partir de los diferentes elementos que conforman una tinta. Principalmente disolventes, agua, material de relleno (NTC) y glicerina. La glicerina se la utiliza para obtener una viscosidad adecuada para la aplicación de la tinta sobre los sustratos. Los principales problemas que se reportan son la dificultad para obtener una dispersión óptima de los NTC, ya que se producen aglomeración o decantación de las nanoestructuras. Uno de los métodos utilizados para evitar esos inconvenientes es modificar la química superficial de los NTC con diferentes grupos funcionales. Sin embargo, en la literatura no se ha considerado incluir los NTC en tinta comercial. La tinta comercial para impresión *inkjet* puede transformarse en materia prima para la fabricación de capas delgadas conductoras. De ese modo, como ya se ha demostrado en varias investigaciones previas, es posible crear patrones conductores sobre sustratos flexibles.

En ese sentido, en este trabajo se presentan los resultados obtenidos luego de haber incluido en tinta comercial diferentes porcentajes en peso de los NTC. Se evaluó la dependencia de la R_{\square} en función de la concentración de los NTC en patrones dibujados a mano sobre papel ordinario (cartulina) y sobre papel fotográfico. Además, utilizando la espectroscopía Raman, fue posible corroborar la naturaleza del pigmento utilizado para dar el color negro de la tinta utilizada. La morfología de los patrones fue examinada con un microscopio electrónico de barrido.

2. Sección experimental

La tinta conductora se la obtuvo a partir de dos componentes: tinta para impresoras EPSON (Serie XP) de la marca Moorim Chemtech (Incheon-Korea del Sur) de color negro y NTC multipared producidos por la empresa Iolitec (Heilbronn-Alemania). Según la ficha técnica de la tinta, su composición en peso es etilenglicol (5-10%),

dietilenglicol (10-20%), glicerina (10-20%), agua (30-50%) y el porcentaje restante corresponde a pigmento negro. Mientras que los nanotubos tienen un diámetro externo y longitud en el rango de 10-20 nm y 10-30 μm , respectivamente. Además, presentan grupos funcionales carboxílicos. Los nanotubos fueron incorporados a la tinta en proporciones de 0,5 hasta 2 % en peso. Para asegurar una distribución adecuada de las nanoestructuras, las muestras fueron sometidas a un baño de ultrasonido durante 2 horas. Luego, con la ayuda de una pipeta, se vertieron las diferentes mezclas de tinta dentro de envases vacíos de bolígrafos correctores tipo *squeeze* junto con 10 esferas de vidrio $\text{\O} 4\text{mm}$ (Figura 1).

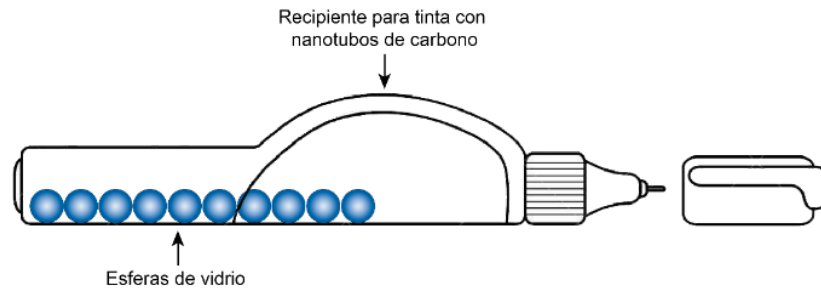


Figura 1. Ilustración de envase que contiene la tinta con los NTC.

Con este sistema se depositaron patrones uniformes sobre dos tipos de sustrato: papel ordinario (cartulina) y papel fotográfico EPSON (*premium glossy*). Sin embargo, no se pudieron realizar patrones con la tinta que contenía 2% en peso de nanotubos. En ese caso, se obtuvieron demasiadas aglomeraciones de las nanoestructuras, lo que produjo que el mecanismo de *bolígrafo* se obstruyera. Al parecer la tinta se saturó de NTC. Sin embargo, con las otras mezclas de tinta y nanotubos (0,5; 1,0 y 1,5% en peso) se pudieron dibujar patrones a mano alzada sin ningún inconveniente. Inclusive, luego de dejar 30 días la tinta en reposo, al agitar el recipiente manualmente se obtuvieron valores de la resistencia por cuadro (R_{\square}) inferiores a los que presentan los sustratos y la tinta sin nanotubos.

3. Resultados y discusión

La R_{\square} de los patrones fue determinada utilizando el método Van der Pauw [15]. Este método establece que, independientemente de la forma del patrón bajo estudio, es posible determinar su resistencia eléctrica.

Aunque es recomendable utilizar patrones simétricos y que hayan sido depositados sobre superficies planas. Las geometrías que se muestran en la Figura 2 son las recomendadas para determinar la resistencia de láminas delgadas. En este estudio se utilizó la geometría tipo cruz griega. Así, haciendo uso de una unidad de medición/fuente Keysight (serie B2900) se obtuvieron los valores de R_{\square} de la cartulina (fibras de celulosa), del papel fotográfico (fibras de celulosa recubiertas con capas de polímeros y óxido de titanio) y de los patrones realizados utilizando la tinta con y sin NTC. En la Tabla 1 se presentan los valores de resistencia por cuadro obtenidos a través del método Van der Pauw.

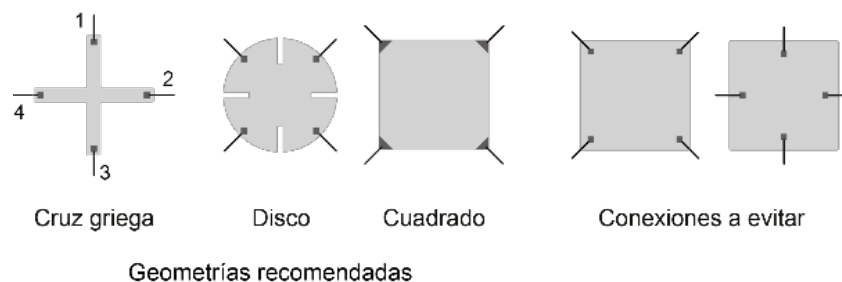
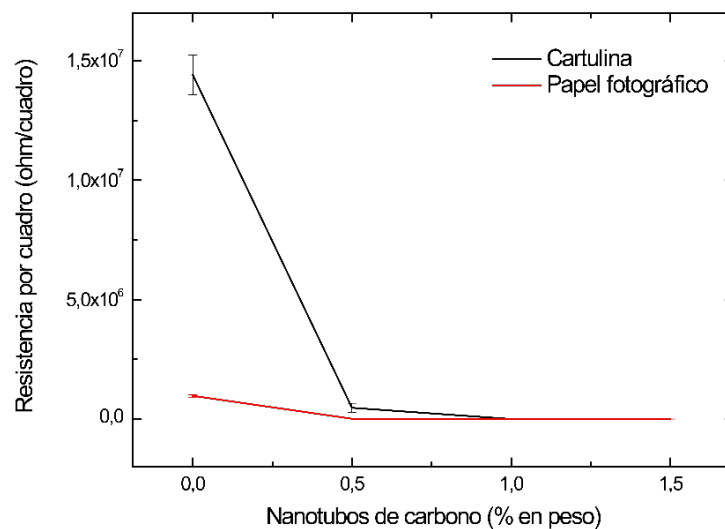


Figura 2. Geometrías recomendadas para realizar el método Van der Pauw.

Tabla 1. Valores de la resistencia por cuadro obtenidos por el método Van der Pauw.

	NTC multipared (% en peso)	R_{\square} (Ω /cuadro)
Cartulina	Sustrato	$1,07 \times 10^{10}$
	0	$1,44 \times 10^7$
	0,5	$4,81 \times 10^5$
	1	$3,28 \times 10^3$
	1,5	$2,48 \times 10^3$
Papel fotográfico	Sustrato	$5,60 \times 10^9$
	0	$9,75 \times 10^5$
	0,5	$2,02 \times 10^4$
	1	$8,00 \times 10^3$
	1,5	$7,03 \times 10^3$

La Figura 3 muestra gráficamente el efecto que tiene la inclusión de los NTC en el comportamiento eléctrico de la tinta. Tanto sobre la cartulina como sobre el papel fotográfico se observa un decrecimiento de la R_{\square} . La resistencia por cuadro decrece hasta siete órdenes de magnitud en comparación a los sustratos y hasta cuatro órdenes de magnitud en comparación a la resistencia que presentan los patrones obtenidos a partir de tinta que no contienen NTC.

**Figura 3.** Dependencia de la resistencia por cuadro de la tinta con el % en peso de los NTC.

Además, se puede destacar que no existe mayor diferencia entre la R_{\square} de la tinta que contiene 1 y 1,5% en peso de NTC. Esto permite afirmar que el 1% en peso de este material basado en carbono es suficiente para disminuir la resistencia por cuadro de los patrones depositados por este método. Muy probablemente el límite de percolación se encuentra alrededor de ese valor [8]. La disminución de la resistencia ha sido ampliamente explicada por la clásica teoría de percolación [16], [17]. En nuestro caso, se produce por la conducción de los electrones entre los materiales de relleno de la tinta. Es decir, el pigmento de color negro y los NTC. Además, está directamente relacionado con el grado de porosidad del papel.

Así, el patrón de tinta sin NTC sobre papel fotográfico presenta menor resistencia por cuadro que el patrón sobre la cartulina porque el material de relleno (muy probablemente partículas de carbono) están más próximas entre sí que en el caso del patrón sobre la cartulina (Figura 4a, 4b). Sin embargo, la R_{\square} de los patrones depositados

sobre cartulina es ligeramente inferior que la R_{\square} de los patrones obtenidos sobre papel fotográfico cuando el porcentaje en peso de los NTC supera el 1%.

La posible explicación para ese comportamiento es que los nanotubos sobre las fibras de celulosa de la cartulina, por sus características químicas y geométricas, se integran a sus paredes y además las conectan entre sí. Actuando como puentes que permiten el paso de los portadores de carga entre las fibras de celulosa (Figura 4c). Nótese que las fibras quedan embebidas en la tinta conductora. En el caso de los patrones sobre el papel fotográfico, al ser un sustrato menos rugoso que la cartulina, la tinta con y sin NTC forma una capa que presenta grietas (Figura 4b, 4d). Por la evidencia encontrada, esos defectos influyen en el comportamiento eléctrico de los patrones dibujados a mano. Cabe mencionar, que el número de grietas tiende a incrementarse si el sustrato es doblado.

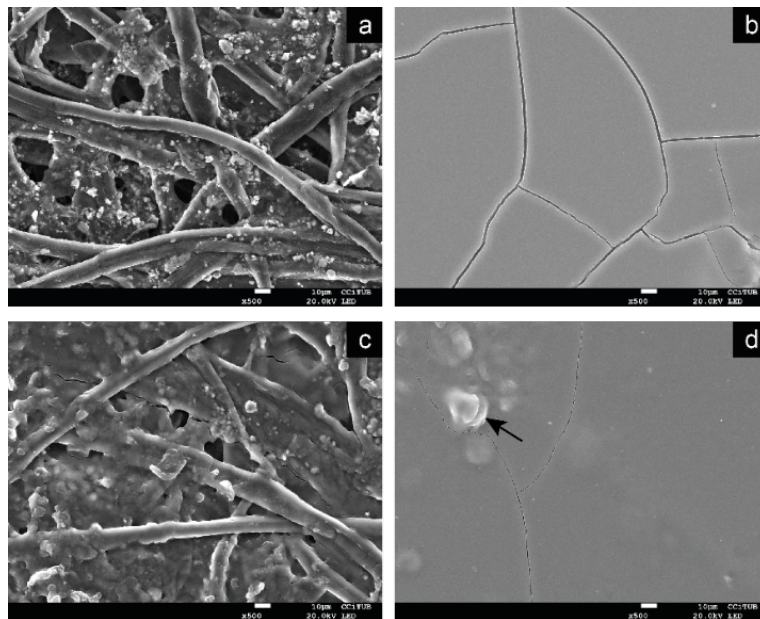


Figura 4. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido. Las imágenes (a), (b) corresponden a la tinta sin NTC sobre cartulina (a) y sobre papel fotográfico (b). Las imágenes (c), (d) corresponden a la tinta con 1% en peso de NTC sobre cartulina (c) y sobre papel fotográfico (d).

La obtención de patrones con tinta conductora sobre papel fotográfico queda limitado al uso donde existe poca manipulación. En cambio, los patrones sobre la cartulina no tienen ese limitante. Hace falta un estudio detallado para determinar la dependencia de la resistencia por cuadra de los patrones en función del número de ciclos de doblado del sustrato, tal como lo plantea el estudio presentado por Han, J. *et al.* [10]. En dicho estudio se somete a diferentes ciclos de doblado a muestras de papel que contienen tinta conductora. La conducción de los patrones sobre papel se mantiene, incluso cuando el sustrato es sometido a esfuerzos mecánicos (plegado, arrugado, arrugado). Se atribuye este comportamiento a la excepcional adhesión de los nanotubos de carbono sobre papel de celulosa.

Adicionalmente, aunque en la Figura 4d se observan algunas pequeñas colinas, que probablemente corresponden a aglomeraciones de NTC, en general, no se observaron aglomeraciones de esas nanoestructuras. Las micropartículas que se observan en la Figura 4a bien pueden ser producto de la aglomeración de las partículas del pigmento negro. Aunque en la hoja de datos de la tinta proporcionada por el fabricante no se especifica el tipo de pigmento utilizado, es común que este tipo de tinta contenga partículas de carbono del tipo *carbon black*.

Para corroborar esa hipótesis, se realizó una espectroscopia Raman utilizando un sistema micro Raman (Horiba LabRam HR800, Japón). Un láser verde de 532 nm de longitud de onda, 0.5 mW de potencia y un objetivo de 50LWD fue utilizado durante las mediciones. En la Figura 5 se observan los espectros Raman de la tinta con y sin nanotubos de carbono. De acuerdo con la literatura de referencia [18], el espectro Raman corresponde al

espectro del pigmento negro tipo *carbon black*. El diámetro de estas partículas a base de carbono suele estar en el rango de 10 a 100 nm [19]. El espectro Raman de la tinta con nanotubos varía ligeramente. Muy probablemente el espectro producido por la interacción entre los fotones y los NTC se encuentra solapado por el espectro producido por la interacción entre los fotones y las partículas de pigmento. En cualquier caso, mediante esta técnica de caracterización se confirmó la presencia de materiales basados en carbono en los patrones. Se pueden distinguir fácilmente dos de las bandas características de estos materiales. Una corresponde a la banda D ($\sim 1352\text{ cm}^{-1}$), que se la relaciona con el número de defectos estructurales (defectos del tipo bordes o límites cristalinos) de las muestras analizadas [20]. La otra corresponde a la banda G ($\sim 1592\text{ cm}^{-1}$) y se relaciona con la red grafitica ideal [21].

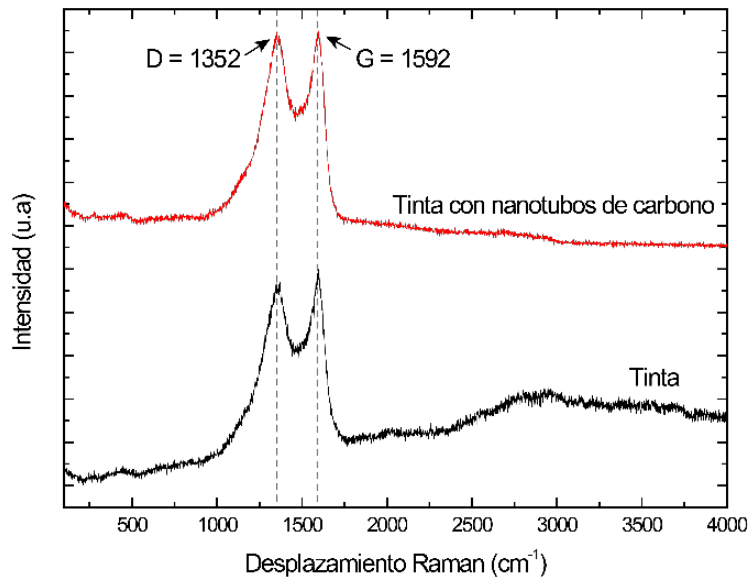


Figura 5. Espectros Raman de la tinta con y sin NTC.

Al realizar la deconvolución del espectro Raman obtenido de los patrones obtenidos con tinta modificada con NTC fue posible identificar otras bandas (Figura 6). Se utilizaron cuatro curvas Lorentzianas (bandas D, D', D'' y G) y una curva Gaussiana (banda A). A excepción de la banda A, las restantes representan los sitios grafiticos de las muestras. La banda A es asignada a la fracción amorfa [21]. La Tabla 2 muestra las características Raman del espectro mostrado en la Figura 6. La banda D'' se encuentra alrededor de 1220 cm^{-1} y está relacionada con las impurezas de la red de grafito [22]. Otra banda de primer orden que explica el desorden estructural es la banda D' situada a $\sim 1621\text{ cm}^{-1}$ que puede observarse como un hombro en la banda G. Al igual que la banda G, la banda D' corresponde a un modo de red grafitica con simetría E_{2g} [23]. Dado que la banda A representa el carbón amorfo y de acuerdo con nuestro proceso de deconvolución, podemos establecer que las muestras analizadas en el presente estudio muestran carbón amorfo. Las estructuras amorfas pueden atribuirse a las partículas de pigmento (*carbon black*) o al hecho de que el láser utilizado en la caracterización Raman carbonizó la celulosa del sustrato. Ya que durante la caracterización Raman se utilizó una potencia del láser baja, muy probablemente la banda A puede atribuirse al pigmento de la tinta. Los dominios cristalinos de esas partículas son pequeños en comparación a los dominios de los nanotubos de carbono. La relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) evalúa la propagación de los defectos dentro de los materiales basados en carbón y aumenta a medida que aumentan los defectos [24], [25]. El valor de 1,89 es coherente con la presencia de NTC y carbón amorfo en los patrones estudiados. Si se toma como referencia la relación I_D/I_G de una monocapa sin defectos de grafeno, su valor será igual a cero (únicamente presenta la banda G y la banda 2D). El valor de I_D/I_D' de las muestras de tinta con NTC está por debajo del valor mínimo determinado por [26] para los defectos de tipo de bordes en las láminas de grafeno.

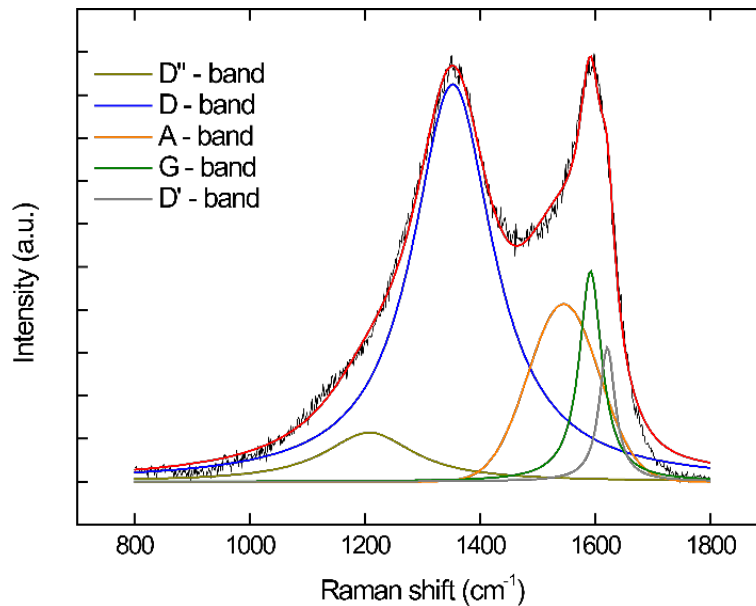


Figura 6. Deconvolución del espectro Raman de la tinta con NTC.

Tabla 2. Características Raman del espectro mostrado en la Figura 6.

	Posición (cm^{-1})	Intensidad (a.u.)	FWHM (cm^{-1})
D''	1207,90	2,28	190,42
	$\pm 8,23$	$\pm 0,05$	$\pm 17,50$
D	1352,87	18,50	169,97
	$\pm 1,19$	$\pm 0,37$	$\pm 6,88$
A	1545,49	8,26	145,96
	$\pm 8,13$	$\pm 0,17$	$\pm 9,19$
G	1592,02	9,79	47,49
	$\pm 2,44$	$\pm 0,20$	$\pm 7,12$
D'	1621,09	6,25	33,78
	$\pm 1,84$	$\pm 0,12$	$\pm 5,92$
I_D/I_G		1,89	
I_D/I_{D'}		2,96	

Aunque no se trata precisamente de láminas de grafeno, en el rango $900\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, la huella Raman de la tinta con NTC puede verse fuertemente afectada por el carbón amorfo (pigmento negro). Entre los materiales amorfos y los cristales perfectos, los defectos juegan un papel determinante en la perturbación del proceso de dispersión Raman [27]. Nótese que los bordes de los cristales funcionan como defectos implicados en el proceso de doble resonancia, dando lugar a las bandas D y D' en los espectros Raman de los materiales nanografíticos [28].

Finalmente, se puede mencionar que la funcionalización dada a los NTC por el fabricante fue suficiente para que éstos se dispersen en la tinta. Los grupos funcionales carboxílicos dan el carácter hidrofílico a NTC, requisito fundamental para que se distribuyan en disolventes polares comunes como el agua [29]. La funcionalización carboxílica de los nanotubos comienza rompiendo los enlaces de carbono sp^2 a lo largo de las paredes laterales, en los extremos de los NTC, o explotando los enlaces rotos existentes que se encuentran en ellos. La exposición de enlaces de carbono rotos a ácidos fuertes los oxida y forma grupos funcionales de ácido carboxílico en los NTC.

4. Conclusiones

La resistencia eléctrica de tinta comercial para impresión inkjet fue satisfactoriamente reducida. La adición de NTC multipared con grupos funcionales carboxílicos permitió disminuir la resistencia por cuadro de los patrones hasta en cuatro órdenes de magnitud. El umbral de percolación bajo las condiciones experimentales del presente trabajo fue de alrededor de 1% en peso de los NTC. A partir de ese porcentaje de nanotubos, la resistencia por cuadro de los patrones sobre la cartulina fue ligeramente inferior a la obtenida sobre el papel fotográfico. Este hecho principalmente se atribuye a la interacción entre las fibras de celulosa, el pigmento negro tipo “carbon black” y los NTC multipared.

Sería interesante, en un trabajo futuro incluir los NTC en tintas comerciales con pigmentos de color azul, amarillo y rojo. Así, se podría evaluar como la resistencia por cuadro cambia con el porcentaje de NTC. Las aplicaciones potenciales de esas tintas puede ser la creación rápida de prototipos, pruebas de concepto, revisión de circuitos en el campo y demostraciones para la educación.

5. Agradecimientos

Un agradecimiento a la Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia y Tecnología (SENESCYT) del Ecuador por el financiamiento otorgado para la realización de la presente investigación. Además, merece un especial agradecimiento el Prof. Enric Bertran Serra del Departamento de Física Aplicada de la Universitat de Barcelona, por facilitar los equipos de caracterización utilizados durante el presente trabajo.

6. Referencias

- [1] Ji, X., Zhang, W., Li, X., Yu, H., Dong, H. (2017). A novel hybrid method combining ASP with PECVD for in-situ low temperature synthesis of vertically aligned carbon nanotube films. *Diamond and Related Materials*, 77, 16–24. doi: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.05.008>
- [2] Thapa, A., Neupane, S., Guo, R., Jungjohann, K. L., Pete, D., Li, W. (2018). Direct growth of vertically aligned carbon nanotubes on stainless steel by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 90, 144–153. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.10.012>
- [3] Inagaki, M., Kang, F., Toyoda, M., Konno, H. (2014). *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. Oxford: Elsevier.
- [4] An, J., Zhan, Z., Zheng, L. (2016). Controllable Synthesis of Carbon Nanotubes. *Industrial Applications of Carbon Nanotubes*, 1-45. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41481-4.00001-0>
- [5] Lepró, X., Lima, M. D., Baughman, R. H. (2010). Spinnable carbon nanotube forests grown on thin, flexible metallic substrates. *Carbon*, 48 (12), 3621–3627. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.016>
- [6] Wang, J. N., Luo, X. G., Wu, T., Chen, Y. (2014). High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity. *Nature Communications*, 5, 1–8. doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms4848>
- [7] Kowalczyk, D., Brzezinski, S., Makowski, T., Fortuniak, W. (2015). Conductive hydrophobic hybrid textiles modified with carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 357 (Part A), 1007–1014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.132>
- [8] Park, S. Bin, Lee, M. S., Park, M. (2014). Study on lowering the percolation threshold of carbon nanotube-filled conductive polypropylene composites. *Carbon Letters*, 15 (2), 117–124. doi: <http://dx.doi.org/10.5714/CL.2014.15.2.117>
- [9] Kang, L. X., Li, D., Yong, Z. Z., Zhang, X. H., Li, Q. (2017). Growth of Aligned Carbon Nanotubes and Their Applications. *Industrial Applications of Carbon Nanotubes*, 381–403. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41481-4.00013-7>
- [10] Han, J. W., Kim, B., Li, J., Meyyappan, M. (2014). Carbon nanotube ink for writing on cellulose paper. *Materials Research Bulletin*, 50, 249–253. doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.048>
- [11] Phillips, C., Al-Ahmadi, A., Potts, S. J., Claypole, T., Deganello, D. (2017). The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance. *Journal of Materials Science*, 52 (16), 9520–9530. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1114-6>

- [12] De Volder, M. F. L., Tawfick, S. H., Baughman, R. H., Hart, A. J. (2013). CNTs: Present and Future Commercial Applications. *Science*, 339 (6119), 535-539. doi: <https://doi.org/10.1126/science.1222453>
- [13] Kwon, O. S., Kim, H., Ko, H., Lee, J., Lee, B., Jung, C. H., Choi, J. H., Shin, K. (2013). Fabrication and characterization of inkjet-printed carbon nanotube electrode patterns on paper. *Carbon*, 58, 116–127. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.039>
- [14] Lin, Z., Le, T., Song, X., Yao, Y., Li, Z., Moon, K., Tentzeris, M. M., Wong, C. (2013). Preparation of Water-Based Carbon Nanotube Inks and Application in the Inkjet Printing of Carbon Nanotube Gas Sensors. *Journal of Electronic Packaging*, 135 (1), 1-5. doi: <https://doi.org/10.1115/1.4023758>
- [15] Van der Pauw, L. J. (1958). A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review*, 20, 220-224.
- [16] Antunes, R. A., De Oliveira, M. C. L., Ett, G., Ett, V. (2011). Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance. *Journal of Power Sources*, 196 (6), 2945–2961. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.041>
- [17] Castro Martínez, M., Hernández López, S., Viguera Santiago, E. (2015). Relationship between Polymer Dielectric Constant and Percolation Threshold in Conductive Poly(styrene)-Type Polymer and Carbon Black Composites. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1-9. doi: <https://doi.org/10.1155/2015/607896>
- [18] Lin, Y.-H., Yang, C.-Y., Lin, S.-F., Lin, G.-R. (2015). Triturating versatile carbon materials as saturable absorptive nano powders for ultrafast pulsating of erbium-doped fiber lasers. *Optical Materials Express*, 5 (2), 236-253.
- [19] Kuhlbusch, T. A. J., Fissan, H. (2006). Particle characteristics in the reactor and pelletizing areas of carbon black production. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 3 (10), 558–567. doi: <https://doi.org/10.1364/OME.5.000236>
- [20] Bokobza, L., Bruneel, J.-L., Couzi, M. (2015). Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites. *C*, 1 (1), 77–94. doi: <https://doi.org/10.3390/c1010077>
- [21] Dungen, P., Prenzel, M., Stappen, C. Van, Pfänder, N., Heumann, S., Schlögl, R. (2017). Investigation of Different Pre-Treated Multi-Walled Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Materials Sciences and Applications*, 08 (8), 628–641. doi: <https://doi.org/10.4236/msa.2017.88044>
- [22] Hussain, S., Amade, R., Moreno, H., Bertran, E. (2014). RF-PECVD growth and nitrogen plasma functionalization of CNTs on copper foil for electrochemical applications. *Diamond and Related Materials*, 49, 55–61. doi: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.08.006>
- [23] Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43 (8), 1731–1742. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>
- [24] Osswald, S., Havel, M., Gogotsi, Y. (2007). Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38, 728–736. doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.1686>
- [25] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409 (2), 47-99. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006>
- [26] Eckmann, A., Felten, A., Mishchenko, A., Britnell, L., Krupke, R., Novoselov, K. S., Casiraghi, C. (2012). Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Letters*, 12 (8), 3925–3930. doi: <https://doi.org/10.1021/nl300901a>
- [27] Merlen, A., Buijnsters, J., Pardanaud, C. (2017). A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons. *Coatings*, 7 (10), 1-55. doi: <https://doi.org/10.3390/coatings7100153>
- [28] Cañado, L. G., Jorio, A., Pimenta, M. A. (2007). Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76 (6), 1–7. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064304>
- [29] de Lannoy, C. F., Soyer, E., Wiesner, M. R. (2013). Optimizing carbon nanotube-reinforced polysulfone ultrafiltration membranes through carboxylic acid functionalization. *Journal of Membrane Science*, 447, 395–402. doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.023>