



Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

“PELÍCULAS DE  
NANOCOMPOSITOS  
DE CARBONO PARA  
CONTROL TÉRMICO”

Tesis propuesta para optar por  
el grado de:

Maestro en Ciencia e Ingeniería de materiales

presenta

Moises Laguna Estrada

Tutor principal.

Dra. Marina Elizabeth Rincón González

Instituto de Energías Renovables

Miembro de comité tutor. Dr. Oscar Andrés Jaramillo Quintero

Instituto de Energías Renovables

Miembro de comité tutor. Dr. Alberto Beltrán Morales

Instituto de Investigaciones en Materiales Unidad Morelia

Ciudad de México, noviembre, 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

“PELÍCULAS DE  
NANOCOMPOSITOS DE  
CARBONO PARA CONTROL  
TÉRMICO”

Presenta: Moisés Laguna Estrada

Aprobada por:

Presidente del comité supervisor: Dr. José Álvaro Chávez Carvayar

\_\_\_\_\_

Primer vocal: Dra. Marina Elizabeth Rincón González

\_\_\_\_\_

Segundo vocal: Dr. Jorge Balmaseda Era

\_\_\_\_\_

Tercer vocal: Dra. Argelia Balbuena Ortega

\_\_\_\_\_

Secretario: Dra. María Beatriz de la Mora Mojica

\_\_\_\_\_

Fecha:

\_\_\_\_\_

## TABLA DE CONTENIDO

Lista de figuras .....	5
Lista de tablas .....	7
Dedicatoria .....	8
Agradecimientos .....	9
Resumen.....	10
Glosario.....	11
Capítulo I: Grafeno y óxido de grafeno	
1.1 Estado del arte del Nanocarbono en aplicaciones térmicas.....	12
1.2 Justificación.....	16
1.3 Hipótesis.....	16
1.4 Objetivo principal.....	16
1.5 Objetivos particulares.....	17
Capítulo II: Marco Teórico	
2.1 Propiedades del Grafeno en compositos.....	18
2.2 Métodos de obtención.....	18
2.2.1 Métodos botton-up.....	19
2.2.2 Métodos top-down.....	19
2.3 Métodos de deposición .....	20
2.3.1 Deposición electroforética .....	21
2.4 Reducción del GO .....	21
2.5 Técnicas de caracterización .....	22
2.5.1 Caracterización por espectroscopía Raman.....	23
2.5.2 Caracterización eléctrica.....	25
2.5.3 Caracterización térmica .....	26
Capítulo III: Metodología experimental	
3.1 Materiales .....	31
3.2 Deposición por electroforesis .....	32
3.3 Reducción del óxido de grafeno .....	34
3.4 Caracterización de las muestras .....	36
3.4.1 Caracterización morfológica.....	36
3.4.2 Caracterización Raman.....	36
3.4.3 Caracterización eléctrica.....	37
3.4.4 Caracterización térmica .....	39
Capítulo IV: Resultados	
4.1 Caracterización morfológica .....	41
4.2 Espectroscopia Raman .....	43
4.3 Propiedades eléctricas .....	48
4.4 Propiedades térmicas.....	51

Capítulo V: Conclusiones	
5.1 Conclusiones generales .....	56
5.2 Aportaciones y alcances obtenidos .....	57
Referencias.....	58
Anexos.....	64

## LISTA DE FIGURAS

1.1 Hibridación sp <sup>2</sup> .....	12
1.2 Conos de Dirac .....	13
1.3 Síntesis de óxido de grafeno .....	14
2.1 Diagrama de dispersiones elástica e inelástica .....	24
2.2 Diagrama experimental: (a)Esquema frontal de la muestra (b)Arreglo experimental. ....	30
3.1 Molécula de carboximetil celulosa .....	31
3.2 (a)Tela de grafito. (b)Sustrato de CF. (c)Imagen de microscopía óptica. ....	32
3.3 Esquema de deposición por electroforesis (EDP). ....	33
3.4 Deposición por EDP: (a)Configuración experimental. (b)Fuente de poder .....	34
3.5 Reducción en ambiente de hidracina .....	35
3.6 (a)Equipo de espectroscopía Raman (b)Interfaz de análisis .....	37
3.7 Esquema representativo de los electrodos .....	38
3.8 (a)Perspectiva isométrica. (b)Geometría experimental .....	38
3.9 (a)Equipo potencióstato-galvanostato. (b)Conexión de electrodos .....	39
3.10 Armado experimental de cámara termográfica .....	40
4.1 Micrografías SEM .....	41
4.2 Imágenes ópticas .....	42
4.3 Imágenes ópticas .....	43
4.4 Espectro Raman para las muestras CF-GO y CF-rGO.....	44
4.5 Espectros Raman normalizados .....	46
4.6 Espectros Raman normalizados y deconvolucionados .....	47
4.7 Curvas I-V .....	49
4.8 Curvas I-V .....	50
4.9 Curva de calentamiento.....	52
4.10 Curvas de distribución de temperatura .....	53
4.11 Puntos de ajuste para el cálculo de la conductividad térmica. ....	54

6.1 Esquema experimental de método alterno de caracterización térmica.....64

## LISTA DE TABLAS

4.1. Valores de la relación de picos relativos (ID/IG).....	46
4.2 Valores de conductividad eléctrica en las muestras .....	49
4.3 Valores de conductividad térmica en las muestras.....	53

## DEDICATORIA

A mi D.s, dueño de mi ser y quien renueva mis fuerzas día a día.

A mis padres, quienes me han apoyado de manera incondicional y a quienes amo profundamente.

A mi comité tutorado, la Dra. Marina Elizabeth Rincón González y el Dr. Alberto Beltrán Morales quienes me han guiado y brindado su mano en cada parte del proceso de posgrado y en especial al Dr. Oscar Andrés Jaramillo Quintero cuyo entusiasmo contagioso por la ciencia me inspira día a día a mejorar.

A mi Hermana, mi mismo yo.

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) que me ha brindado los medios necesarios para poder ahondar en el mundo del conocimiento.

A la Dra. Argelia Balbuena Ortega que me brindó su apoyo en la realización de las caracterizaciones térmicas, además de valiosos consejos de vida.

A los laboratorios del IER de la UNAM, al equipo del Dr. Guillermo Ramírez Zúñiga y sus técnicos.

## RESUMEN

En el presente trabajo, se propone la idea de utilizar la técnica de electroforesis para depositar el compuesto de óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés) y carboximetilcelulosa (CMC) soportado en sustrato de tela de carbono (CF) para posteriormente reducirlo (rGO). El compuesto lo constituye el rGO y el CMC, cuyas propiedades eléctricas y térmicas son parecidas a las reportadas por el grafeno, con la ventaja de que su producción es más escalable industrialmente que la del grafeno mismo. Por lo anterior, se realizaron diversos depósitos de GO en sustratos de CF variando las concentraciones de CMC para posteriormente reducirlo en ambiente de hidracina; después se procedió a caracterizar las diferentes muestras con respecto a sus propiedades eléctricas y térmicas.

Los valores en porcentaje de CMC se fueron variando de muestra en muestra. Asociados a estas variaciones se encontraron cambios en la conductividad eléctrica que van de 8896 (S/m) en el CF y disminuyendo hasta llegar a la conductividad más baja de 6460 (S/m) en la muestra que contiene 15% de CMC. Este cambio está asociado a las propiedades resistivas que posee el polímero. Aunque el nivel óptimo para un depósito efectivo y la conservación de las propiedades eléctricas del rGO lo encontramos en la muestra con 5% de concentración de CMC.

Así mismo, se obtuvo una mejora en la conductividad térmica pasando de 0.467 a 0.603 (W/m K) del CF al CF-rGO lo que representa una mejora del 29.12 %. Con valores intermedios en los distintos nanocompositos, abriendo una gama de posibilidades en cuanto a las aplicaciones donde éstos se puedan utilizar para mejorar la conductividad térmica en dispositivos fotovoltaicos y con el potencial de escalar a nivel industrial.

## GLOSARIO

G. Grafeno: Una lámina de grafito cuando se encuentra aislada.

GO. Óxido de grafeno: Compuesto no estequiométrico que consiste en una red de átomos de carbono  $sp^2$  con dominios aromáticos similar a la del grafeno, y presencia de una red de carbonos  $sp^3$  con grupos oxigenados.

rGO. Óxido de grafeno reducido: Material obtenido por algún método reductivo del óxido de grafito o del óxido de grafeno, donde se ha eliminado gran parte del oxígeno.

CMC. Carboximetil celulosa: Compuesto orgánico, derivado de la celulosa, compuesto por grupos carboximetil, enlazados a algunos grupos hidroxilo.

CF. Fibra de carbono, tejido de tela de carbono utilizada como sustrato.

$\sigma$ . Conductividad eléctrica: Medida de la capacidad de un material o sustancia para dejar pasar la corriente eléctrica a través de él, la conductividad depende de la estructura atómica y molecular del material.

$\kappa$ . Conductividad térmica: Propiedad física que describe la capacidad de un material de transferir calor por conducción, magnitud intensiva.

C. Capacidad calorífica: Es la cantidad de calor que el cuerpo tiene que intercambiar con su entorno para que su temperatura varíe un grado Kelvin.

# CAPÍTULO 1

## EL GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO

### 1.1 ESTADO DEL ARTE DEL NANOCARBONO EN APLICACIONES TÉRMICAS

Desde el descubrimiento del Grafeno en 2004 por los rusos Gueim y Novosiólov se han realizado gran cantidad de investigaciones sobre sus propiedades y aplicaciones. El grafeno es una monocapa de grafito con espesor de un átomo, con átomos de carbono organizados en una estructura hexagonal mediante enlaces covalentes con hibridación  $sp^2$ [1]. De los cuatro electrones situados en la última capa del carbono, tres de ellos forman enlaces sigma con otros átomos de carbono (orbitales  $sp^2$ ), mientras que el cuarto se encuentra en un orbital p, perpendicular a la lámina de grafeno. Este electrón forma una orbital  $\pi$ , que puede traslaparse con otros contiguos formando enlaces dobles como se muestra en la Figura 1.1.

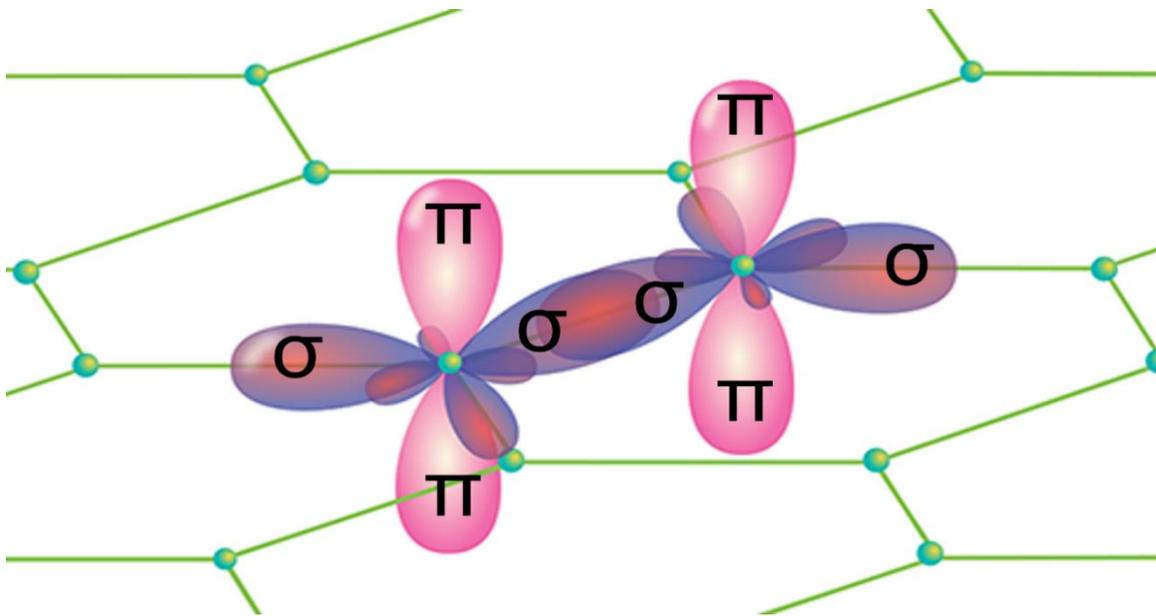


Figura 1.1 Hibridación  $sp^2$  del grafeno [2].

Las bandas de conducción y de valencia confieren al grafeno características especiales; En lugar de bandas parabólicas, como sucede en conductores, aislantes y semiconductores, en el grafeno las bandas adquieren forma de cono (conos de Dirac), unidas en un punto denominado punto de Dirac, de gap 0 entre ambas bandas, denotados por K y K' (Figura 1.2). En los conductores típicos, el nivel de energía de Fermi se encuentra en la banda de conducción, por lo que los electrones pueden moverse libremente [3]. En el caso de los semiconductores, dicho nivel se encuentra en el gap de energía entre las dos bandas.

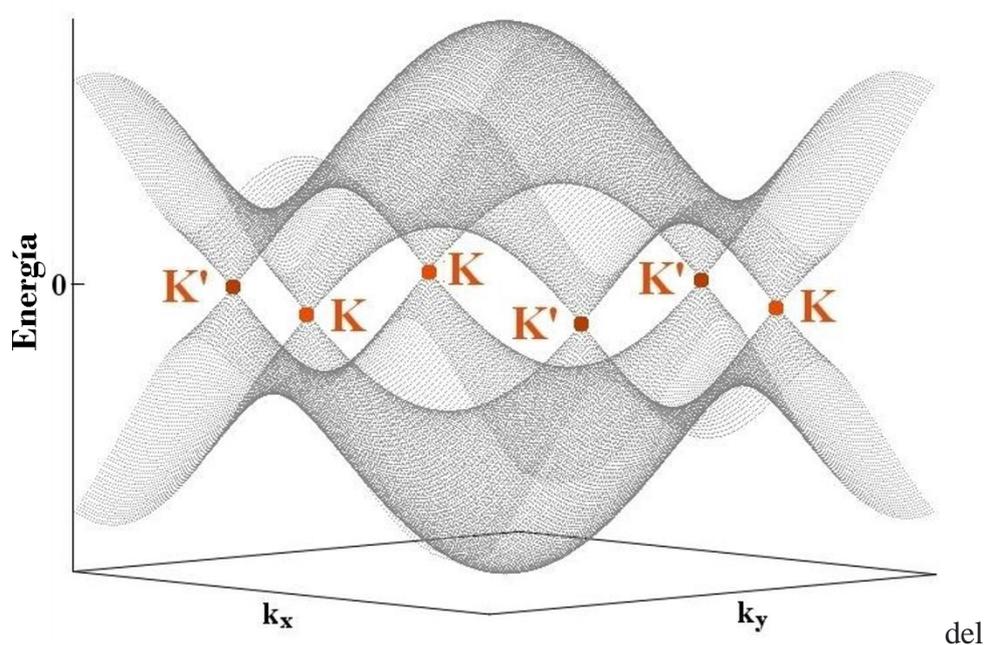


Figura 1.2 Conos de Dirac [4] Las bandas de valencia y conducción se tocan en los puntos del espacio recíproco denotados por K y K'.

Sin embargo, el grafeno presenta conductividad eléctrica puesto que los electrones pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción, quedando ambas bandas parcialmente vacías y permitiendo la conducción por huecos y electrones.

La conductividad térmica del grafeno es muy grande. Se han medido valores en torno a  $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$  hasta  $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Estos valores se sitúan por encima de los propios del diamante y los nanotubos [5]. Actualmente existen distintos métodos de

obtención del grafeno<sup>1</sup>, uno de los que se puede aplicar a gran escala es la transformación del grafito en óxido de grafito mediante el uso de oxidantes, oxidando la estructura del grafito y separando las láminas, lo que facilita la exfoliación posterior y la obtención de óxido de grafito (GO) [6], como se muestra en la Figura 1.4.

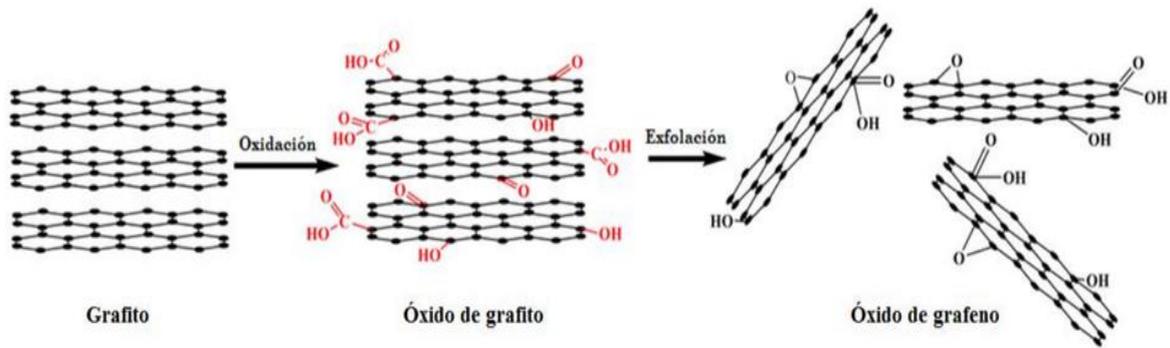


Figura 1.3 Síntesis de óxido de grafito [7].

Eléctricamente, el óxido de grafito se comporta como un aislante, pues las características eléctricas que son consecuencia de la configuración electrónica  $sp^2$  del carbono desaparecen al formarse nuevos enlaces con átomos de oxígeno, generando enlaces  $sp^3$  aislados y otros defectos en las nanoláminas de GO. Dependiendo de la aplicación final, se puede necesitar un proceso de reducción para transformar el GO en GO reducido (rGO), según el proceso de reducción usado, se pueden conseguir diferentes calidades en el rGO. Durante el proceso de reducción se eliminan los grupos oxigenados de forma selectiva dependiendo del procedimiento y las condiciones experimentales utilizadas. Sin embargo, difícilmente restaurará en su totalidad la estructura del grafito prístino en el plano basal mostrado también en la Figura 1.4.

El desarrollo de materiales utilizados para la eliminación eficiente de calor se ha visto incrementado por el creciente mercado en el ramo de la electrónica y optoelectrónica donde

<sup>1</sup> Capítulo 2.2 "Métodos de obtención"

la tecnología de disipadores térmicos es crucial para el buen funcionamiento de los dispositivos. La investigación realizada por la Dra. Samia Subrina en el 2009 [8] simuló la propagación de calor en circuitos de silicio sobre aislante (SOI) con y sin disipadores de calor laterales de grafeno. La conducción de calor se modeló resolviendo numéricamente la Ley de Fourier utilizando el método de elemento finito mediante el software COMSOL. En las soluciones obtenidas se encontró que el descenso de temperatura debido a la incorporación del disipador de calor de grafeno de una sola capa fue aproximadamente de ~23%, siendo un resultado alentador para el uso de materiales de carbono en aplicaciones térmicas.

En el año 2014, en China se investigó el comportamiento térmico de composites de grafeno multicapa (MLG) en matriz polimérica depositado mediante dispersión desordenada [9], cuyos resultados arrojaron que efectivamente la conductividad térmica aumentaba cuando se le depositaba grafeno. Sin embargo, la mejora está limitada por la resistencia térmica interfacial entre el grafeno y la matriz de polímero aislante.

En el mismo año, el equipo del Dr. Qing-Qiang Kong del Instituto de Química del Carbón propone el uso del papel de fibra de carbono y GO, carbonizado y reducido [10]. Este material hecho a base de carbono mostró una conductividad térmica cercana a  $977 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  lo que siguió alentando la investigación en aplicaciones similares.

La búsqueda de un mejor disipador térmico para alargar la vida útil de dispositivos emisores de luz, llevó al equipo del Dr. Jorge Oliva en el 2018 a utilizar nano placas de grafeno multicapa flexible elaborados por un método de fundición en molde y evaporación de solventes [11]. Este material se comparó con disipadores de calor de aluminio (AHS) mediante una serie de experimentos donde se determinó que la temperatura de funcionamiento (medida en el área de emisión de luz del UV-LED) por gramo de disipador de calor se reduce entre 103 y 117 veces (a 1,12 W y 1,62 W) en comparación con una muestra de AHS con una masa de 565 g. Además, la temperatura de funcionamiento se reduce cinco veces cuando se utilizan FGC en comparación con un AHS de dimensiones similares, además de ser más liviano y flexible.

Otra investigación realizada en el 2018 por Chae Bin Kim [12] propone el uso de óxido de grafeno como precursor por ser un material más barato y producible en masa, para después realizarle una reducción y una serie de experimentos que disminuyeron los defectos estructurales mejorando la conductividad térmica del material resultante.

Teniendo en mente el uso de nanocompositos de rGO para aplicaciones térmicas, se propone utilizar el método de obtención de GO de Hummers [6], para posteriormente depositarlo usando la técnica de electroforesis, seguido por un proceso de reducción de sus grupos oxigenados utilizando hidracina obteniendo como producto final un nanocomposito de rGO en el sustrato de fibra de carbón.

## 1.2 JUSTIFICACIÓN

Debido a las propiedades térmicas del grafeno y tomando en cuenta la creciente necesidad de encontrar mejores materiales empleados como difusores térmicos en el ramo de la electrónica, proponemos que el (rGO) puede utilizarse en forma de compositos como conductor térmico. En el presente trabajo proponemos partir de compositos de óxido de grafeno y carboximetilcelulosa depositados en sustratos de fibra de carbono (CF), con el fin de optimizar las condiciones de síntesis y mejorar las propiedades de conductividad térmica del recubrimiento.

## 1.3 HIPÓTESIS

El óxido de grafeno reducido mejora la conductividad térmica de sustratos de tela de carbón, pero la combinación con materiales poliméricos para aumentar la adherencia y procesabilidad puede impactar de manera negativa las propiedades eléctricas.

## 1.4 OBJETIVO PRINCIPAL

- Estudiar el cambio de las propiedades térmicas de películas de nano compositos de carbono soportados en tela de carbono y estimar el impacto de los parámetros de síntesis en las mismas.

## 1.6 OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener óxido de grafeno por método de Hummers modificado [13].
- Preparar compositos poliméricos de nanocarbono usando CMC (carboximetil celulosa) como aglutinante.
- Depositar el nanocomposito en tela de carbono mediante el uso de deposición por electroforesis [14].
- Caracterizar morfológica y espectroscópicamente las muestras.
- Caracterizar eléctricamente los nanocompositos utilizando las curvas I-V.
- Caracterizar las propiedades térmicas de los nanocompositos.

# CAPÍTULO 2

## MARCO TEÓRICO

### 2.1 PROPIEDADES DEL GRAFENO EN COMPOSITOS

El grafeno tiene propiedades excepcionales en estado prístino. Sin embargo, al utilizarlo como un composito y al momento de depositarlo, sus propiedades cambian dependiendo de la calidad del precursor, el método de deposición y de reducción entre otras variables, por lo que sólo mencionaremos las propiedades de interés para el propósito de este trabajo.

El uso de materiales grafiticos aumenta significativamente la estabilidad térmica de los compositos, especialmente si la interacción entre estos y la matriz es fuerte. Por ejemplo, está reportado que la conductividad térmica de una resina epoxi aumenta alrededor de un 400 % con la adición de un 5 % de GO alineado [9] y caracterizado según normas ASTM C177.

### 2.2 MÉTODOS DE OBTENCIÓN

Aunque en 1975 Lang y Col. [15] produjeron una capa de grafeno por descomposición térmica de etileno en sustratos de cristal de platino, no había mostrado una pureza significativa como para continuar con la investigación, por lo que esta se detuvo hasta que en 1999 comenzaron a haber investigaciones sobre la síntesis del grafeno sobre distintas superficies, [16,17], teniendo su mayor auge en el 2004 con investigaciones sobre la deposición de películas grafiticas monocristalinas y la observación de los fenómenos de transporte que lo dotan de sus propiedades de alta conductividad eléctrica [18,19,20].

Actualmente la síntesis de grafeno puede realizarse mediante diversos procesos, si bien cada uno de ellos se puede variar en composiciones, como el tamaño y el número de capas, los podemos dividir en dos grupos principales:

### 2.2.1 MÉTODOS BOTTOM-UP

En este grupo de métodos se utilizan átomos de carbono de un precursor para sintetizar grafeno. Dentro de estos métodos se encuentra el CVD (Chemical Vapor Deposition), una técnica que produce láminas de grafeno de grandes dimensiones (centímetros), de elevada pureza y calidad cristalina depositado sobre sustratos metálicos [21] y cerámicos [22] pero precisa de la misma superficie de láminas de cobre que de grafeno a producir y de un sistema a vacío controlado, lo que implica una limitada capacidad de producción en masa y un precio elevado, así mismo, también podemos encontrar la obtención por síntesis química [23].

### 2.2.2 MÉTODOS TOP-DOWN

Los métodos que podemos encontrar en este grupo son aquellos que parten de estructuras más complejas de donde se obtiene el grafeno a partir de materiales precursores de grafito. Dentro de estos métodos está la exfoliación micromecánica de grafito [24], la exfoliación de grafito en fase líquida [25] y la exfoliación química de materiales grafiticos, basados en la intercalación entre las capas, posterior oxidación (no siempre) y finalmente su exfoliación [13, 26].

El resultado de estos métodos de producción son grafenos con distintas calidades, tamaños y número de capas apiladas y, por tanto, con distintas propiedades. Así mismo, cada método implica un orden de magnitud distinto en la posibilidad de producción industrial, lo que lleva a una variedad en costos. Por ejemplo, el método de exfoliación micromecánica, propuesta por Scotch de Geim y Novoselov en el 2004 [24] permite obtener un grafeno de mayor calidad, ya que se parte de HOPG (High Oriented Pyrolytic Graphite), pero industrialmente no es viable.

Es así como de los distintos métodos actuales, ninguno es “perfecto” ya que, generalmente, los que producen láminas de alta calidad no permiten escalar la producción a un precio “razonable”. Por otro lado, los que sí permiten una gran producción de grafeno, dan lugar a

productos con más defectos y, con peores propiedades eléctricas. Esto no es necesariamente negativo, ya que no todas las aplicaciones requieren el mismo grado de perfección estructural. De esta forma, habrá distintos tipos de grafeno en función de la aplicación para la que se necesite y, por tanto, distintos precios.

Si bien existen distintos métodos de obtención de grafito, en este trabajo de tesis hemos optado por el más balanceado en cuanto a costo-beneficio: exfoliación química a partir de grafito (Hummers modificado) [13], el cual permite el escalado industrial [27].

### 2.3 MÉTODOS DE DEPOSICIÓN

Actualmente existen varios tipos de deposición gráfrica en distintos tipos de sustratos, en su mayoría depende de la aplicación o de la propiedad que se busca mejorar usando el grafeno. Tenemos desde percolación, fabricando un compuesto con un material matriz, pudiendo ser este conductor o aislante [5,28], deposición mediante filtración al vacío en materiales porosos [6], deposición electroforética o Electrophoretic Deposition (EPD) [14] e incluso distintas variantes de la Deposición Química de Vapor [29], donde se usan gases para depositar una película delgada sobre un sustrato sólido [30, 31].

En este trabajo, se propone el uso del método de deposición electroforética, dado que se puede aprovechar la polaridad que los grupos oxigenados tienen lo cual lo convierte en un material muy hidrofílico, estable en numerosos disolventes polares [32].

### 2.3.1 DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA

La deposición electroforética (EDP, por sus siglas en inglés) es un método por el cual partículas dispersas en un medio líquido migran bajo la influencia de un campo eléctrico y se depositan en un electrodo. No debe confundirse con la electrodeposición, pues a diferencia de ésta, se trabaja con una dispersión coloidal, es decir, se distinguen dos fases, una líquida y una sólida.

Normalmente, el resultado de la deposición es un recubrimiento denso y homogéneo. La deposición electroforética tiene un bajo costo y suele ser rápida, por lo que puede ser un método adecuado para la fabricación de electrodos y otras aplicaciones industriales.

La ventaja de esta técnica es que aprovecha la carga negativa que poseen las partículas de GO, dicha carga es debida a la ionización de los distintos grupos oxigenados que posee el GO. Generalmente, se obtiene una buena deposición en el sustrato portador, por lo que es utilizado en distintas aplicaciones, tales como los materiales compuestos o aplicaciones biológicas. Los recubrimientos son típicamente aislantes, dado que los grupos oxigenados, así como los defectos creados durante el tratamiento de oxidación, dan lugar a la interrupción de la estructura electrónica propia del grafeno [33]. El carácter conductor puede recuperarse parcialmente mediante la reducción del material.

### 2.4 REDUCCIÓN DEL GO

Debido a los defectos en la red del GO, sus propiedades de conducción eléctrica se ven muy reducidas hasta el punto de comportarse como un aislante. Sin embargo, estos grupos funcionales pueden ser disminuidos de manera efectiva, recuperando sus propiedades conductoras. El método químico para reducir el GO, y por lo tanto modificar sus propiedades eléctricas y térmicas, utiliza reductores, principalmente hidracina [34] e hidroquinona [35]. Los principales inconvenientes de este método son el tiempo de las reacciones, las cuales son muy lentas, sumado también la gran peligrosidad de los reductores que se utilizan. Sin

embargo, fue el método que se optó por utilizar en este trabajo debido a que se buscaba hacer la reducción del GO ya depositado en el sustrato.

Otro método utilizado para la reducción es el tratamiento térmico, en este la peligrosidad disminuye significativamente. Este proceso requiere una razón de calentamiento mayor a 2000 °C/min hasta 1050° C en atmósfera de argón [36] o hasta 800° C en atmósfera de hidrógeno [37]. De esta forma se consigue la liberación de los grupos funcionales en forma de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

También puede obtenerse grafeno mediante la reducción del GO utilizando microondas. En este procedimiento se calienta el grafito a alta temperatura en presencia de una disolución acuosa de N,N dimethylacetamida (DMAc) en atmósfera de nitrógeno. La utilización de DMAc es debida a la hidrofobicidad del grafeno obtenido, y a la necesidad de dispersar los agregados de grafeno resultantes [38]. Distintos artículos publicados en los últimos años han reportado un rendimiento relativamente bajo y una estructura de rGO muy desordenada [39,40].

## 2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Con el incremento de los materiales nanoestructurados y sus propiedades térmicas y eléctricas, la caracterización de las mismas en estos materiales se ha hecho más relevante con el paso de los días. Es por eso que para este trabajo se realizaron distintas técnicas de caracterización incluyendo las especializadas en proporcionar información morfológica (SEM) y química (Espectroscopia Raman) del GO y el rGO así como las que nos ayudaron a determinar las propiedades eléctricas y térmicas de los nanocompositos elaborados.

### 2.5.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto inorgánico, permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en que un haz de luz monocromático, de frecuencia  $\nu_0$ , incide sobre la muestra dispersándose de manera elástica (dispersión Rayleigh) en su mayor parte, pero existiendo una cantidad de luz que ha sido dispersada inelásticamente y por tanto presenta un cambio en su frecuencia que son característicos de la naturaleza química y del estado físico del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente, a esto se le conoce como efecto Raman<sup>2</sup> [41].

Microscópicamente, este efecto se puede describir como una excitación de la nube electrónica de la molécula debido a la interacción con el fotón incidente. Este provoca que la excitación de la molécula a un estado excitado virtual luego emite otro fotón con el objetivo de regresar al estado fundamental. Sin embargo, si el choque ha sido inelástico y se ha perdido o ganado energía, la molécula no volverá exactamente al mismo estado, sino que se encontrará en un estado rotacional o vibracional distinto a la inicial. La diferencia de energía entre estos estados es lo que modifica la frecuencia del fotón emitido. Según la frecuencia de los fotones

---

<sup>2</sup>Por su descubridor el Físico Chandrasekhara Venkata Raman en 1928.

dispersados, podemos obtener dispersión elástica de Rayleigh, dispersión Stokes y dispersión anti- Stokes [42] como se muestra en la Figura 2.1.

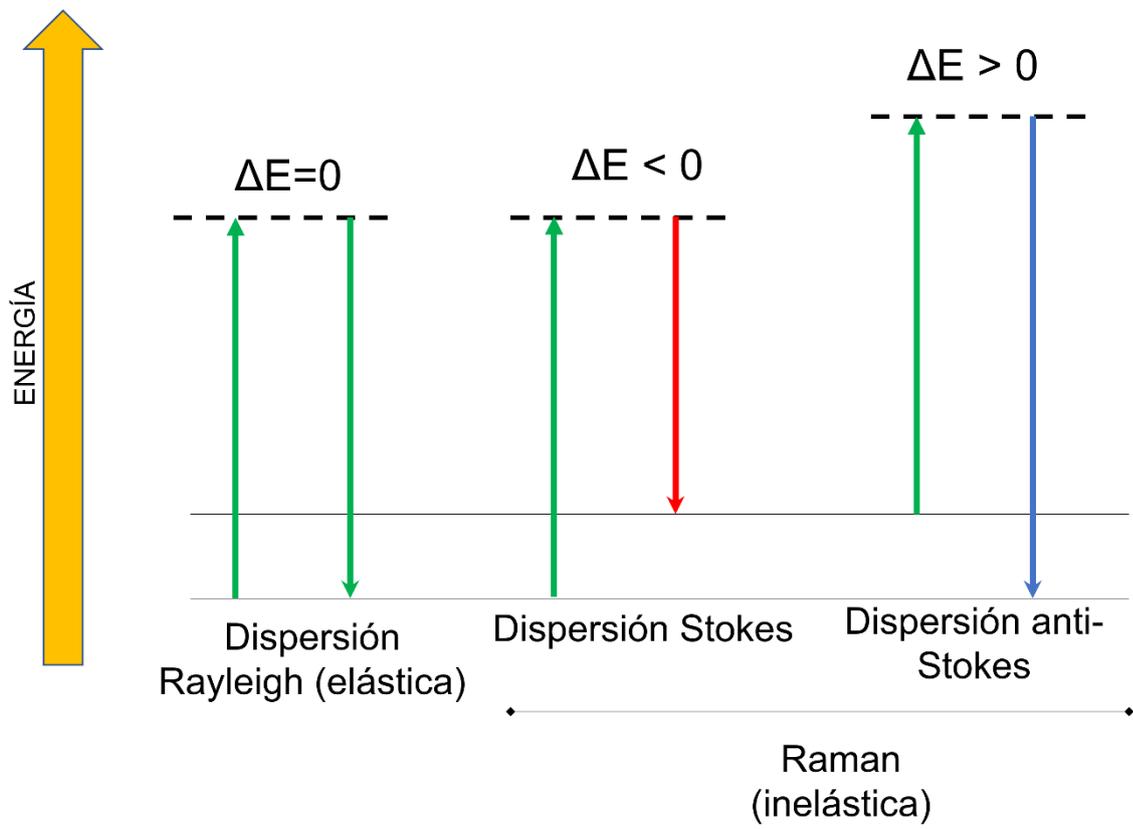


Figura 2.1: Diagrama de dispersiones elástica, e inelástica.

## 2.5.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Definimos la resistividad eléctrica como la resistencia al paso de la corriente eléctrica que ofrece un material por unidad de longitud y unidad de sección. La conductividad es la inversa de la resistividad. Esto se expresa matemáticamente mediante la Ecuación 2.1:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = R \frac{S_0}{L_0} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

donde:  $\rho$ : resistividad en ( $\Omega\text{m}$ )                       $S_0$ : superficie de sección transversal en  $\text{m}^2$   
 $\sigma$ : la conductividad en  $(\Omega\text{m})^{-1}$                        $L_0$ : longitud de zona polarizada en m  
 $R$ : resistencia en  $\Omega$

Los mecanismos de conducción electrónica se pueden estudiar mediante las medidas de la intensidad de corriente en función del voltaje aplicado; en este caso nos centramos es el estudio de las propiedades de conducción del composito depositados sobre el sustrato de tela de carbón. Para analizar el comportamiento del material depositado, polarizamos la zona longitudinal entre dos electrodos de plata de longitud  $L_0$ . La configuración de cuadro de los electrodos simplifica la determinación de la resistividad debido a la eliminación de términos de la Ecuación 2.1 gracias al acomodo experimental, resultando en la Ecuación 2.2, así, con una ventana de voltaje de -1 a 1 V midiendo la intensidad de corriente a través de las películas en función del voltaje aplicado, con la ayuda de un Potenciostato-Galvanostato, se obtuvieron finalmente las denominadas curvas características I-V.

$$\rho = R \frac{S_0}{L_0} \rightarrow \rho = R \frac{(0.5 * 0.05 \text{ cm})}{(0.5 \text{ cm})} \rightarrow \rho = R (0.05 \text{ cm}) \quad \text{Ecuación 2.2}$$

La resistencia eléctrica (R) se obtiene de la zona óhmica en el diagrama I-V, donde la ley de Ohm aplica:

$$V = IR \rightarrow I = \frac{1}{R} V \quad \text{Ecuación 2.3}$$

De acuerdo con la Ecuación 2.1, la conductividad eléctrica es el inverso de la resistividad eléctrica, por lo que se calcula con los datos ya obtenidos.

### 2.5.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

La conductividad térmica,  $\kappa$ , caracteriza la capacidad de flujo de calor a través de un material. Generalmente  $\kappa$  es una función de la perfección estructural, composición, fase, temperatura, campo magnético y otras variables de estado.

En el caso del grafito, su conductividad térmica se ha estudiado extensamente y es de particular interés debido a su gran magnitud. Sin embargo, aún para algunos materiales estandarizados la información sobre cómo se comporta la conductividad térmica en un material respecto a la orientación de medición de éste es escasa. En otras palabras, el resultado de la medición térmica de un material puede variar respecto a la dirección en el que es medido. Por lo tanto, se necesita de un método rápido y versátil para medir la conductividad térmica de películas delgadas, lo cual es un desafío para los métodos convencionales como la medición sobre sustratos debido a que estos suelen ser varias órdenes de magnitud más grandes que la muestra, provocando que su coeficiente de conductividad térmica interfiera en la medición.

De manera similar, durante las mediciones con el uso de sensores, los cables eléctricos de sensores sufren de interferencias electrónicas. Incluso el uso de termómetros de contacto no permite una medición eficiente debido al cambio en el área de contacto [43].

Sin embargo, en el caso de depósitos de películas delgadas u otros componentes hechos con fibra de carbono, se han reportado métodos [44,45] en los cuales se induce ondas de calor oscilante o gradientes térmicos controlados y se recopilan los datos de conductividad térmica, tal es el caso del Dr. Glen Waggoner, quien utilizando el método de Angstrom construyó un aparato para medir la difusividad térmica de las fibras de carbón [46].

Así mismo, otro método que ha sido utilizado para películas delgadas es el método de desplazamiento Raman, también conocido como técnica Raman optotérmica, la cual es una técnica posible, pero, si bien se ha aplicado con éxito a materiales como las aleaciones Si-Ge o el grafeno, el complejo procedimiento de calibración necesario restringe un poco el uso de este método para otros materiales [47]. Además, para garantizar una duración y una sensibilidad de medición razonables, en los experimentos Raman se suele aplicar una alta potencia de iluminación que genera grandes diferencias de temperatura y limita aún más esta técnica en especial para muestras con una alta absorbancia [48].

Es así como se optó por emplear el método desarrollado por Anton Greppmair y colaboradores, un método simple y rápido para la medición de la conductividad térmica para películas delgadas mediante termografía infrarroja [49,50]. Básicamente la película delgada o muestra es suspendida sobre un sustrato opaco de preferencia metálico con un valor de conductividad térmica “k” ya conocido, el sustrato que sostiene la muestra cuenta con un agujero de radio R por el cuál pasa una luz visible iluminando y calentándola de manera homogénea (Figura 2.2)

La distribución de la temperatura en la película delgada es capturada utilizando una cámara termográfica, los valores obtenidos por la cámara son ajustados a una expresión analítica la cual toma en cuenta la geometría del espacio por donde pasa la iluminación, dimensión y el grosor de la muestra. Para la solución analítica, se deben tener en cuenta algunos puntos

como la cavidad por donde pasa el flujo de energía (luz) ya que la geometría de este influye en la medición del flujo de temperatura, por ello, se hace uso de un sustrato opaco de aluminio con una abertura circular de radio R.

El siguiente punto a tener en cuenta es el efecto de absorción, reflexión y transmisión presente en los materiales, estamos asumiendo una absorción total de la iluminación que incide hasta el fondo de la fibra. Sin embargo, dado que la película se depositó en un hilado de fibra, hay una pérdida de la energía de alrededor del 17%. Más aún, los efectos que se pueden generar por tener estos agujeros formados por el hilado como la convección y la disipación son despreciados.

El resultado de la solución analítica es propuesta de la siguiente manera.

$$q_r(r) = -k_{\parallel} \frac{\partial T(r)}{\partial r} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

La componente radial del flujo de calor está dada por la dimensión r de la abertura, representada por  $q_r$ , la conductividad térmica del material en el plano está representada por  $k_{\parallel}$ , la distribución de la temperatura a una distancia r del centro se representa por  $T(r)$ . Como se mencionó anteriormente para una densidad de potencia total absorbida en el área, la simetría conduce a un flujo de calor que se desvanece en el centro del orificio o punto ( $r=0$ ). En el estado estacionario, la potencia absorbida por un área circular  $r^2\pi$  debe ser igual a la potencia que fluye a través de la circunferencia de dicho círculo [50]. Entonces, la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente manera.

$$(r^2\pi)(P_{abs}) = (2r\pi)(d)(q_r(r)) \quad \text{Ecuación 2.5}$$

De acuerdo a la Ecuación 2.5,  $d$  representa el espesor de la muestra, tomando la Ecuación 2.4 y 2.5 y aplicando la condición siguiente donde  $T(r = R) = T_{sustrato}$  donde la temperatura del sustrato conduce a la distribución de temperatura [50].

$$T(r) = -\frac{(P_{abs})}{4k_{\parallel}d}(r^2) + \frac{(P_{abs})}{4k_{\parallel}d}(R^2) + T_{sustrato} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

La condición de contorno simple utilizada no toma en cuenta la transición exacta del comportamiento parabólico en el medio de la película independiente al sustrato soportado. En el caso de las fibras híbridas de carbón bajo condiciones de estado estacionario, la función  $T(r)$  se da de la siguiente manera.

$$T(r) = \frac{P_{abs}}{4k_{\parallel}d}(R^2 - r^2) + T_{sustrato} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Los anteriores elementos de la ecuación corresponden a  $P_{abs}$  el cuál es la densidad de potencia de la fuente de calor medida en W/m<sup>2</sup>;  $R$ ,  $r$  y  $d$  son el radio de la cavidad cilíndrica, la distancia radial de la cavidad central y el espesor de la muestra, respectivamente dado en metros,  $T_{sustrato}$  es la temperatura del sustrato en K, mientras que  $k_{\parallel}$  es la conductividad térmica en el plano dada en W/mK. El método es aplicable para películas con suficiente absorbancia en la longitud de onda de la iluminación utilizada para el calentamiento, como es el caso de las fibras de carbono y asume pérdidas por emisión térmica relativamente pequeñas [51].

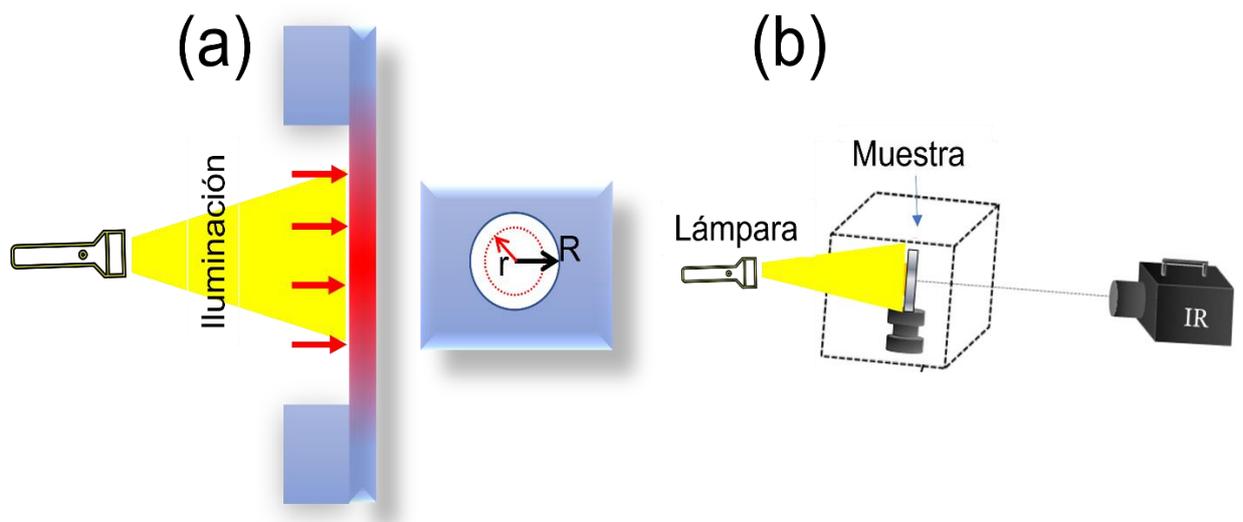


Figura 2.2: Diagrama experimental: (a) Esquema frontal de la muestra (b) Arreglo experimental [50]

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 3.1 MATERIALES

Los materiales utilizados para la fabricación de los electrodos fueron:

**Carboximetilcelulosa:** La carboximetilcelulosa (CMC) o carmelosa (Sigma – Aldrich) es un compuesto orgánico, derivado de la celulosa, que contiene grupos carboximetil enlazados a algunos grupos hidroxilo presente en polímeros de la glucopiranososa (Figura 3.1).

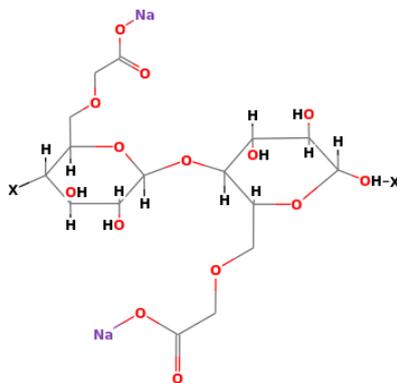


Figura 3.1. Molécula de Carboximetil celulosa.

**Óxido de grafeno (GO):** La obtención del GO se realizó mediante el método propuesto por Hummers, en el cual las sábanas de grafeno son separadas del grafito (Sigma – Aldrich) por medio de una oxidación química [13]. Una vez obtenido el GO, se preparó una dispersión coloidal negra con una concentración de 1 mg de GO por cada mL de agua desionizada, en total se usó 40 mg/mL para cada dispersión.

**Sustrato de tela de grafito (CF):** Es un tejido liso hecho con 99.9% de fibras de carbono (GRUPO ROOE S.A de C.V) con un espesor de 0.5 mm aproximado, como se muestra en las

Figuras 3.2a y 3.2c. Los sustratos fueron fabricados cortando las telas con dimensiones de 2.5 x 3 cm (Figura 3.2b).

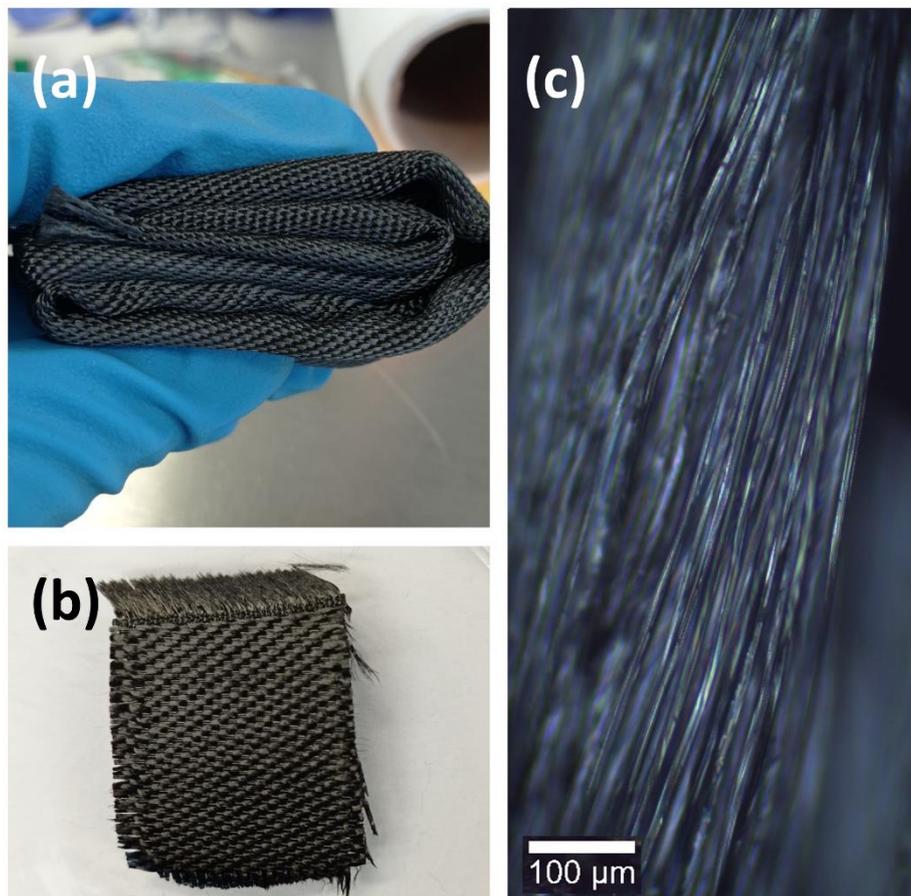


Figura 3.2. (a) Tela de grafito. (b) Sustrato de CF 2.5 x 3 cm. (c) Imagen de microscopía óptica.

### 3.2 DEPOSICIÓN POR ELECTROFORESIS

La deposición de los nanocompositos de carbono sobre los sustratos de CF se realizó por medio de la técnica EDP<sup>3</sup>. Para cada muestra se preparó una dispersión coloidal de 40 mg de GO con

---

<sup>3</sup> Capítulo 2.3.1

distintas concentraciones de CMC (2, 5, 10 y 15 % con respecto al GO) en 40 mL de agua desionizada y se colocaron en un baño de ultrasonido por 120 min antes de aplica la EDP. Como control, se realizó el depósito con una solución coloidal que no contenía CMC (CF-GO).

La Figura 3.3 muestra un esquema representativo de la configuración de los componentes utilizados en la EDP, donde se colocó el sustrato de CF en el lado positivo de la fuente de manera paralela a una lámina de cobre delgada con una separación de 5 cm sujetas por dos caimanas y sumergidos en la solución coloidal previamente mencionada, como se muestra en la Figura 3.4a.

Posteriormente se aplicó un voltaje de 12 V DC con una corriente de 0.01 A durante una hora, utilizando una fuente de poder de la marca Agilent U8032A (Figura 3.4b).

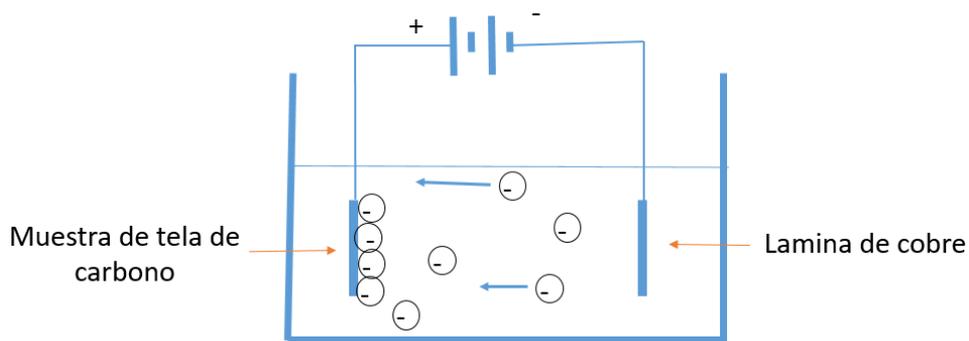


Figura 3.3. Diagrama esquemático de la EDP realizada.

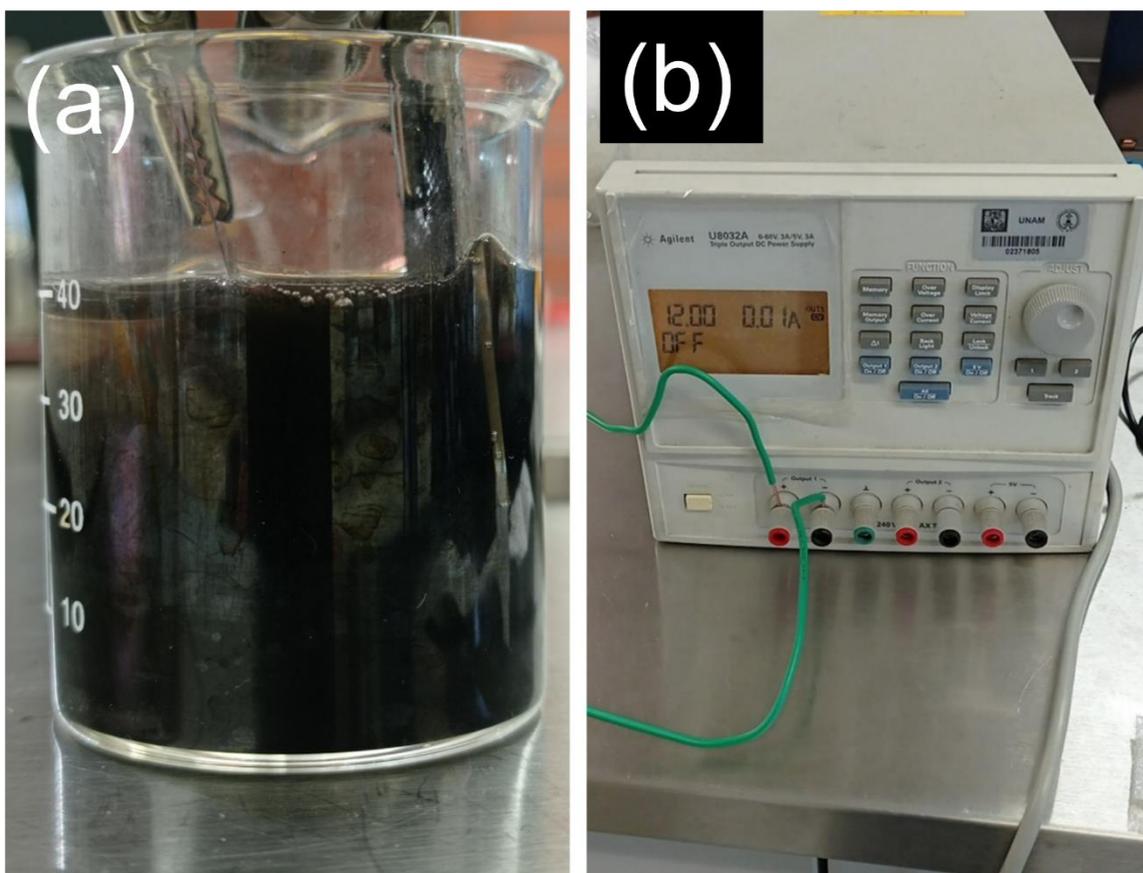


Figura 3.4. Deposición por EDP: (a) Configuración experimental. (b) Fuente de poder Agilent U8032A.

### 3.3 REDUCCION DEL OXIDO DE GRAFENO

Posteriormente se llevó a cabo la obtención de rGO utilizando el método reportado por Tung [51]. Se preparó una solución de 400  $\mu\text{L}$  de hidracina monohidratada ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) en 40 mL de agua desionizada y se colocó en el fondo de un desecador de fondo plano, que contenía las muestras colgadas en la parte superior. Después, se selló el desecador, se hizo vacío y se calentó sobre una parrilla a 70  $^\circ\text{C}$  por 4 horas, como se muestra en la Figura 3.5. Pasado este tiempo de reacción, se retiró de la parrilla y se dejó reposar por 8 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente.

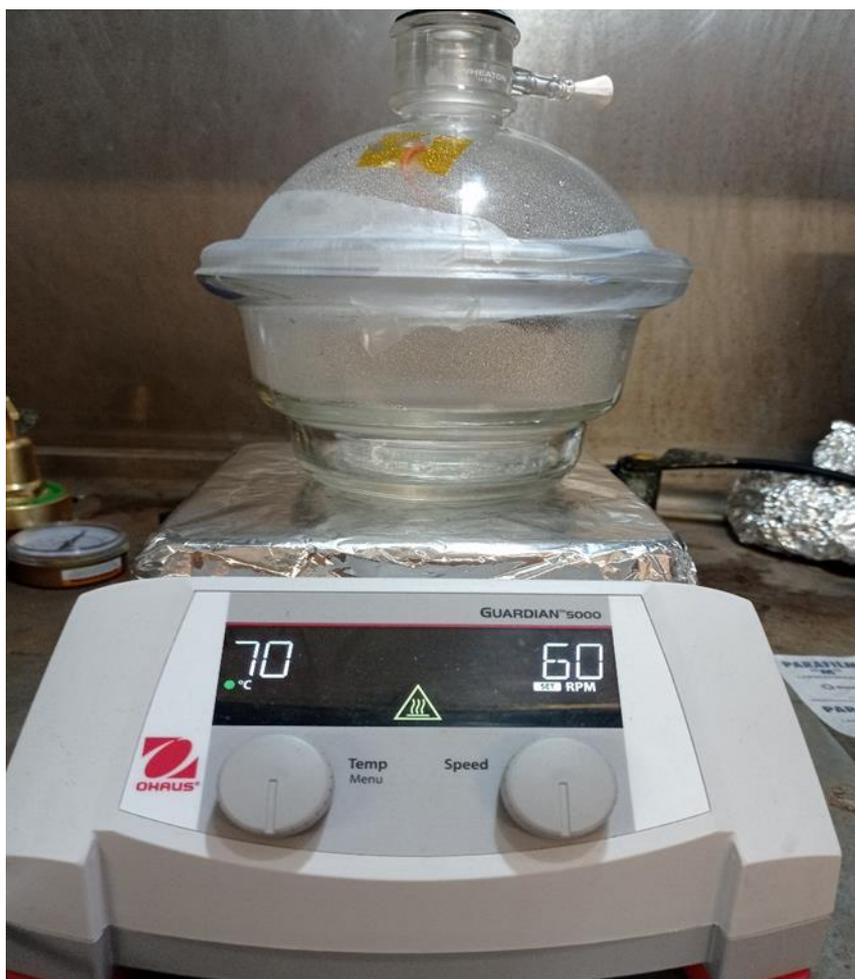


Figura 3.5. Reducción en ambiente de hidracina

Al final del proceso de reducción las muestras fueron denotadas como:

1. CF, aquella que sólo tiene fibra de carbón
2. CF-GO, aquella en que se depositó el GO y no se sometió al proceso de reducción.
3. CF-rGO, aquella en que se depositó el GO y posteriormente se redujo en el ambiente de hidracina.
4. CF-rGO-CMC 2% aquella en que en el coloide se incluyó 2% CMC, para después pasar por el proceso de reducción.
5. CF-rGO-CMC 5%, aquella en que en el coloide se incluyó 5% CMC, para después pasar por el proceso de reducción.

6. CF-rGO-CMC 10%, aquella en que en el coloide se incluyó 10% CMC, para después pasar por el proceso de reducción.
7. CF-rGO-CMC 15%, aquella en que en el coloide se incluyó 15% CMC, para después pasar por el proceso de reducción.

### 3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron caracterizadas de manera morfológica, espectroscópica, eléctrica y térmica, con las distintas técnicas mencionadas en el Capítulo 2 y utilizando los equipos de la Universidad Nacional Autónoma de México.

#### 3.4.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

La caracterización morfológica se realizó con un microscopio electrónico de barrido de efecto campo (FESEM) de la marca Hitachi modelo S-5500, aplicando un voltaje de 1 kV y una magnificación de 20000 aumentos. Las imágenes ópticas se obtuvieron del microscopio óptico del equipo Raman.

#### 3.4.2 CARACTERIZACIÓN RAMAN

Los espectros Raman de las distintas muestras se midieron utilizando un microscopio Alpha 300 access de la marca WiTec (Figura 3.7a), equipado con un láser de longitud de onda  $\lambda=532$  nm y una potencia de 0.186 mW, el cual viene integrado con un microscopio Microscopio óptico de grado de investigación con torreta de objetivo 6x, sistema de video con cámara CCD, fuente de luz blanca LED para iluminación Köhler y posicionamiento manual de muestras en dirección x e y (Figura 3.7b).

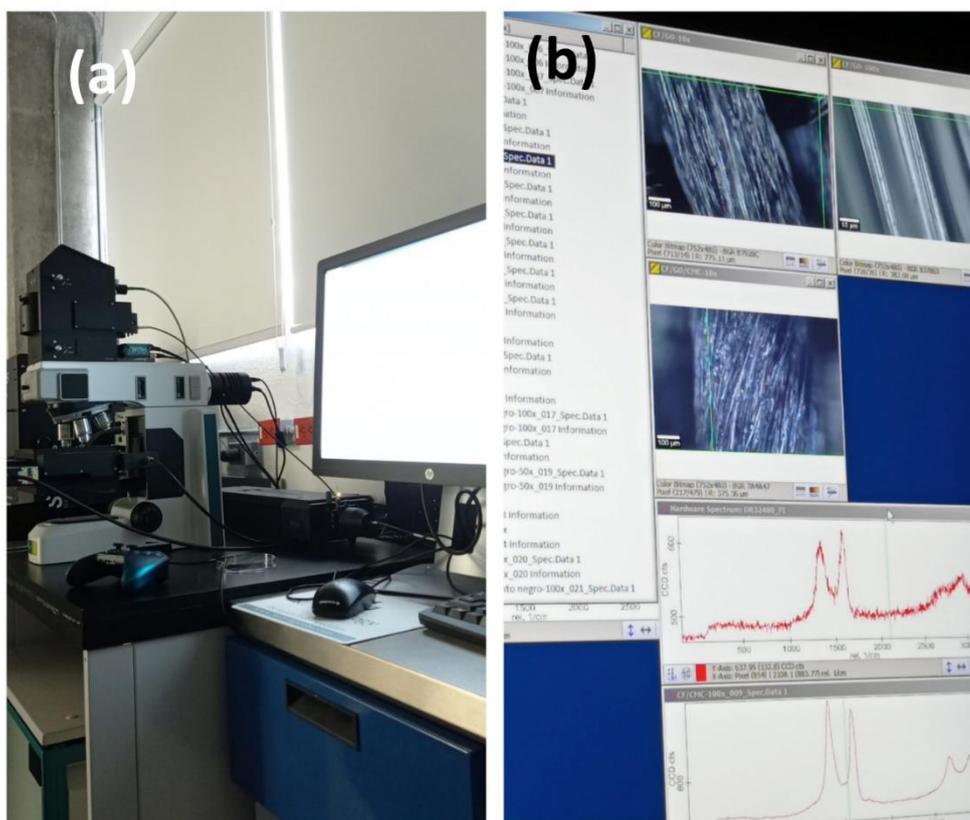


Figura 3.6 (a) Equipo de espectroscopia Raman. (b) Interfaz de análisis de datos obtenidos.

### 3.4.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Para analizar el efecto de la composición del nanocomposito depositado por EDP en la tela de carbón, a las distintas muestras, con un pincel se colocaron dos electrodos de plata de 0.5 x 0.5 cm y una separación de 0.5 cm entre ellos, como se muestra en la Figura 3.8, utilizando una solución coloidal de plata conductora (SPI-Supplies). La configuración de cuadro de los electrodos simplifica la determinación de la resistividad debido a la eliminación de términos de la Ecuación 2.1 dando paso a la Ecuación 2.2 gracias a la geometría experimental como lo muestra la Figura 3.9, siendo  $L_0$  la distancia entre los electrodos de plata y  $S_0$  el área de sección transversal por donde pasa la corriente.

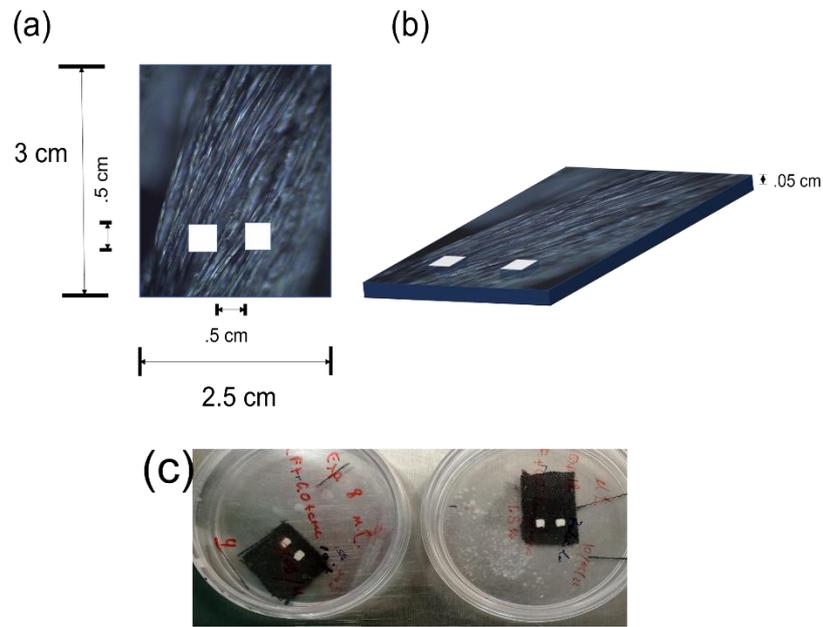


Figura 3.7 Esquema representativo de los electrodos depositados sobre las muestras: (a) Vista superior y (b) Perspectiva isométrica. (c) Fotografía de las muestras con los electrodos.

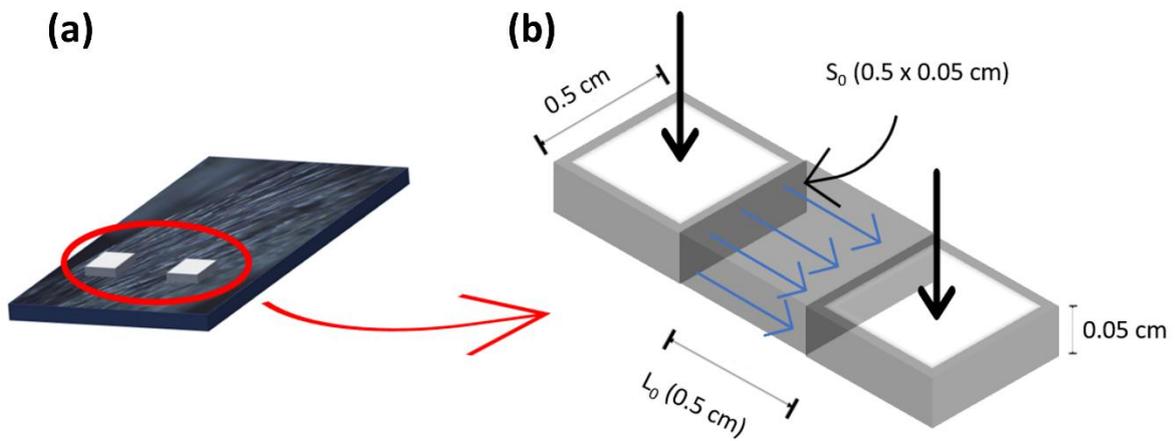


Figura 3.8: (a) Perspectiva isométrica. (b) Geometría experimental de la resistividad eléctrica medida entre los electrodos de plata.

La resistencia ( $R$ ) se obtiene de las curvas características I-V, las cuales se obtuvieron con un potencióstato/galvanostato de la marca Biologic (Figura 3.9a), midiendo la respuesta de corriente al aplicarse un voltaje en el rango de -1 a 1 V (Figura 3.9b).



Figura 3.9 (a) Fotografía del potencióstato-galvanostato. (b) Conexión de electrodos hacia el potencióstato.

Finalmente, la conductividad eléctrica fue calculada a partir del valor de resistividad eléctrica, los resultados se encuentran en la Tabla 4.2.

#### 3.4.4 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Para obtener el valor de la conductividad térmica superficial de las muestras, se procedió a la toma de imágenes mediante cámara termográfica de infrarrojo (FLIR x6540sc), con una resolución espacial de  $640 \times 512$  píxeles y un detector de antimonio de indio (InSb) frente a la muestra a 40 cm. El rango de detección de la cámara es de 1.5 a 5.5  $\mu\text{m}$  en la banda infrarroja de onda media y puede detectar diferencias de temperatura de 20 mK. En la cámara se utilizó una lente MWIR 50 mm 1:2.0 USL. Se utilizó una configuración que comprendía la colocación de muestras de aproximadamente  $1.5 \times 1.5$  cm sobre un cilindro de aluminio con una cavidad de 1 cm de diámetro, como lo muestra la Figura 3.11.

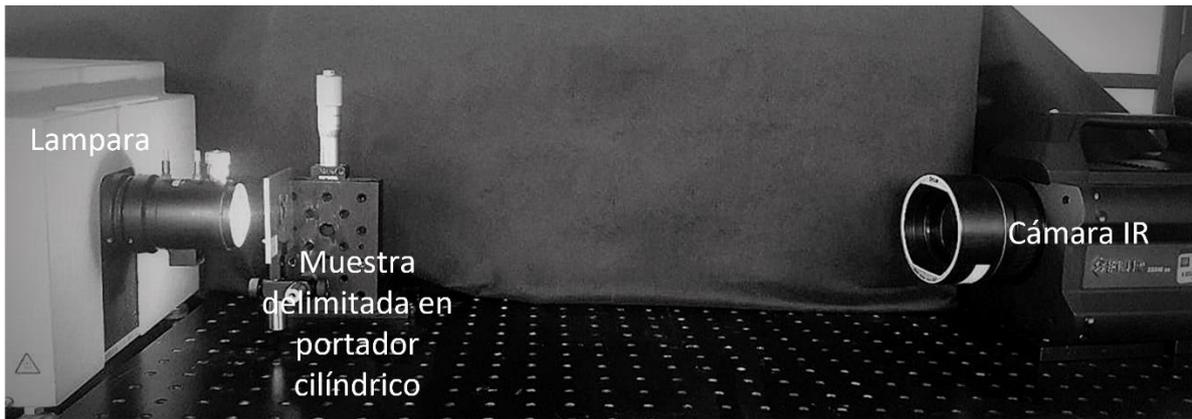


Figura 3.10 Armado experimental de cámara termográfica.

Se utilizó una lámpara blanca de 200 W (Newport Hg, Xe) para iluminar la parte posterior de la muestra e inducir una onda térmica. Las imágenes termográficas se registraron a 10 fotogramas por segundo durante 6 min, para detectar el aumento de temperatura hasta un estado estable. Las mediciones se realizaron en condiciones ambientales. Finalmente, el cálculo de la conductividad se obtuvo mediante la Ecuación 2.7 [50].

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Para poder comprobar que los depósitos de los nanocompositos de GO y CMC sobre los sustratos de CF se realizaron de manera efectiva, se compararon distintas micrografías obtenidas por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia óptica. La Figura 4.1 muestra las imágenes de SEM para CF, CF-GO y CF-GO-CMC, donde se puede observar que la muestra de CF-GO-CMC con 10% de CMC (Figura 4.1c), muestra la presencia de sábanas onduladas sobre la superficie de la fibra de carbón, en comparación con la muestra de CF-GO (Figura 4.1b). Esta observación sugiere que el CMC ayuda a tener una mayor adherencia del GO sobre el CF debido a sus propiedades como aglutinante, demostradas ampliamente en la literatura para la elaboración de electrodos de baterías de ion-litio y sodio [52,53].

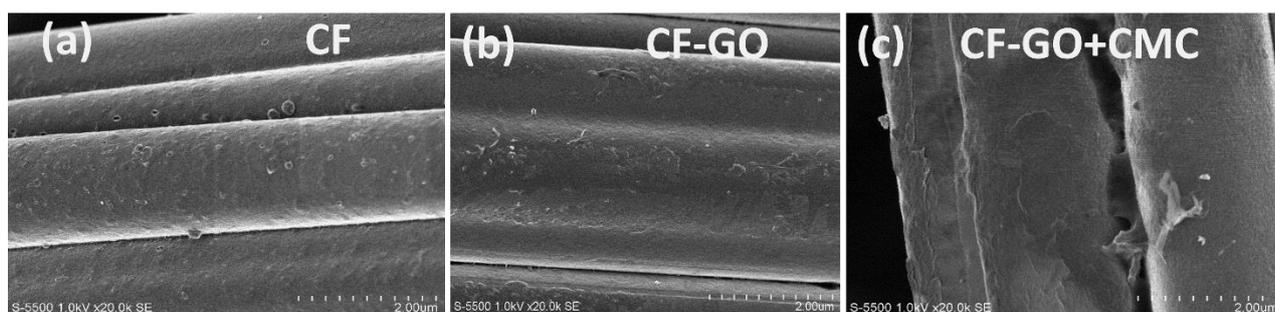


Figura 4.1 Micrografías SEM de: (a) CF, (b) CF-GO y (c) CF-GO-CMC.

Además, para corroborar el depósito del nanocomposito sobre CF, se le dio seguimiento con imágenes del microscopio óptico. La Figura 4.2b muestra el sustrato de CF posterior a un proceso de deposición utilizando una disolución de CMC en agua desionizada, donde se observa que la única diferencia con respecto al CF prístino (Figura 4.2a) es el cambio de coloración de grisáceo a azul, sin la presencia de cúmulos de partículas sobre la superficie. Por el contrario, cuando el coloide precursor contiene partículas de GO (Figura 4.2c) y de GO-CMC (Figura 4.2d), se observan partículas y cúmulos sobre la superficie del CF, demostrando que si hay un depósito efectivo del GO y de los nanocompositos. Aparentemente la asociación del GO-CMC es muy fuerte, por lo que se depositan formando pequeños agregados.

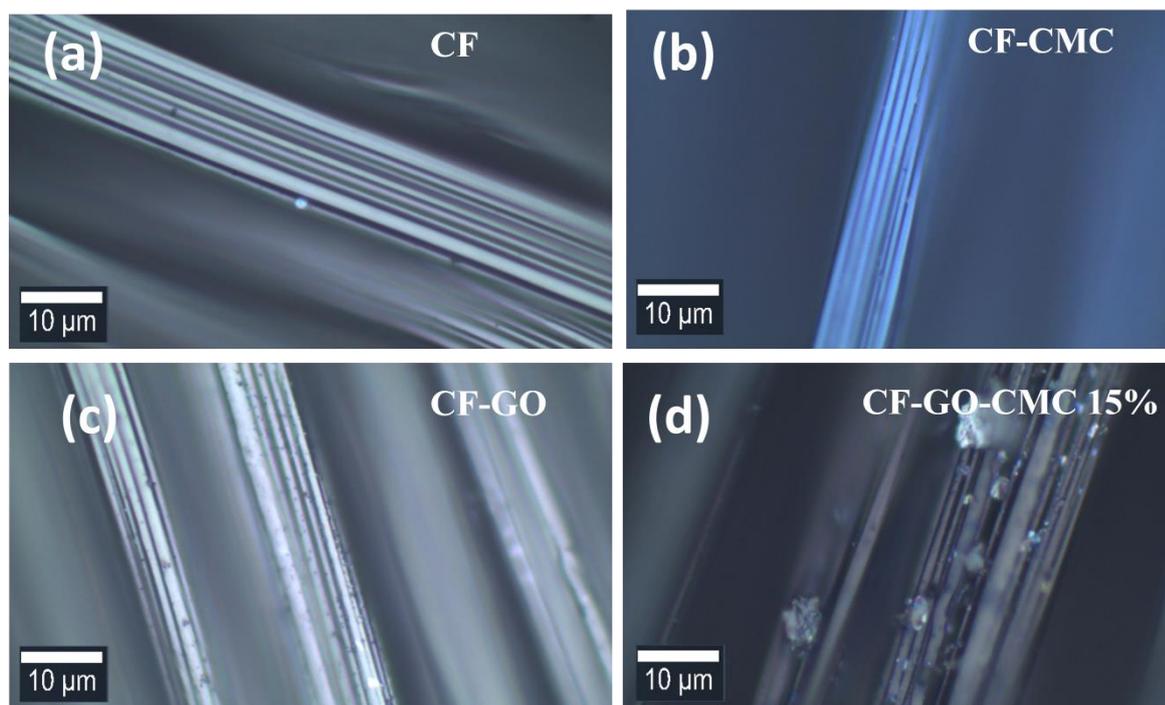


Figura 4.2 Imágenes ópticas de: (a) CF, (b) CF-CMC, (c) CF-GO y (d) CF-GO-CMC 15%.

La Figura 4.3 muestra las imágenes ópticas tomadas después del tratamiento de reducción con hidracina. Es posible observar que las muestras de CF y CF-CMC, presentan una morfología muy distinta a las presenciadas sin el tratamiento reductivo, pasando de una superficie lista (Figuras 4.2a,b) a una superficie rugosa. Esta misma tendencia se puede observar en las muestras con GO y las diferentes concentraciones de CMC.

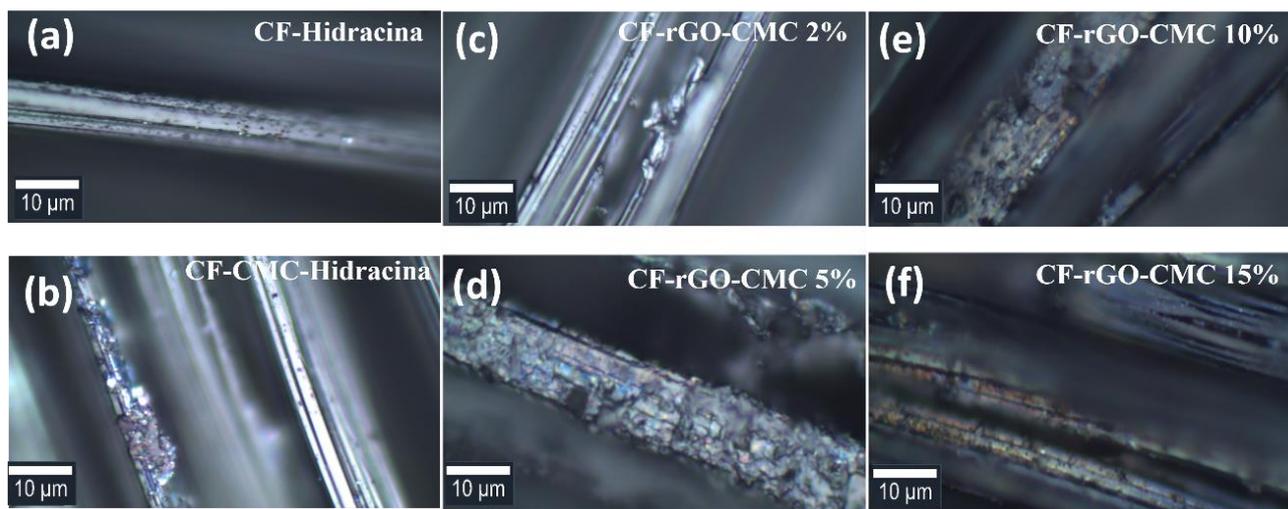


Figura 4.3 Imágenes ópticas de: (a) CF, (b) CF-rGO-CMC 2%, (c) CF-rGO-CMC 10%, (d) CF-CMC, (e) CF-rGO-CMC 5%, (f) CF-rGO-CMC 15%.

## 4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman es una de las técnicas más poderosas para caracterizar diferentes estructuras de carbón. Típicamente los espectros Raman presentan dos picos asociados a los enlaces C-C. El primer pico centrado en aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$  es asociado a desórdenes estructurales (D) y un segundo pico centrado en  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G) es asociado al modo de vibración de la hibridación  $sp^2$  que es propia de los materiales grafitizados [54]. Las pautas para utilizar la razón de las intensidades relativas de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) como un indicador del número de defectos presentes en la estructura cristalina de los materiales de carbono, están documentadas en la guía estándar ASTM E3220-20 para la caracterización de copos de grafeno [55].

Para comprobar si la reducción del GO era efectiva después del tratamiento con hidracina, se compararon los espectros Raman de las muestras de CF-GO y CF-rGO, como se muestra en la

Figura 4.4. La relación  $I_D/I_G$  para las muestras de CF-GO y CF-rGO es de 0.98 y 0.89, respectivamente, sugiriendo en el pico D una reducción del número de defectos en la muestra de CF-rGO después del tratamiento de hidracina que es propia de la remoción de grupos oxigenados. También es importante notar que luego de la reducción, el pico G se mueve a números menores del corrimiento Raman, corroborando la mayor presencia de defectos en la muestra CF-GO [54].

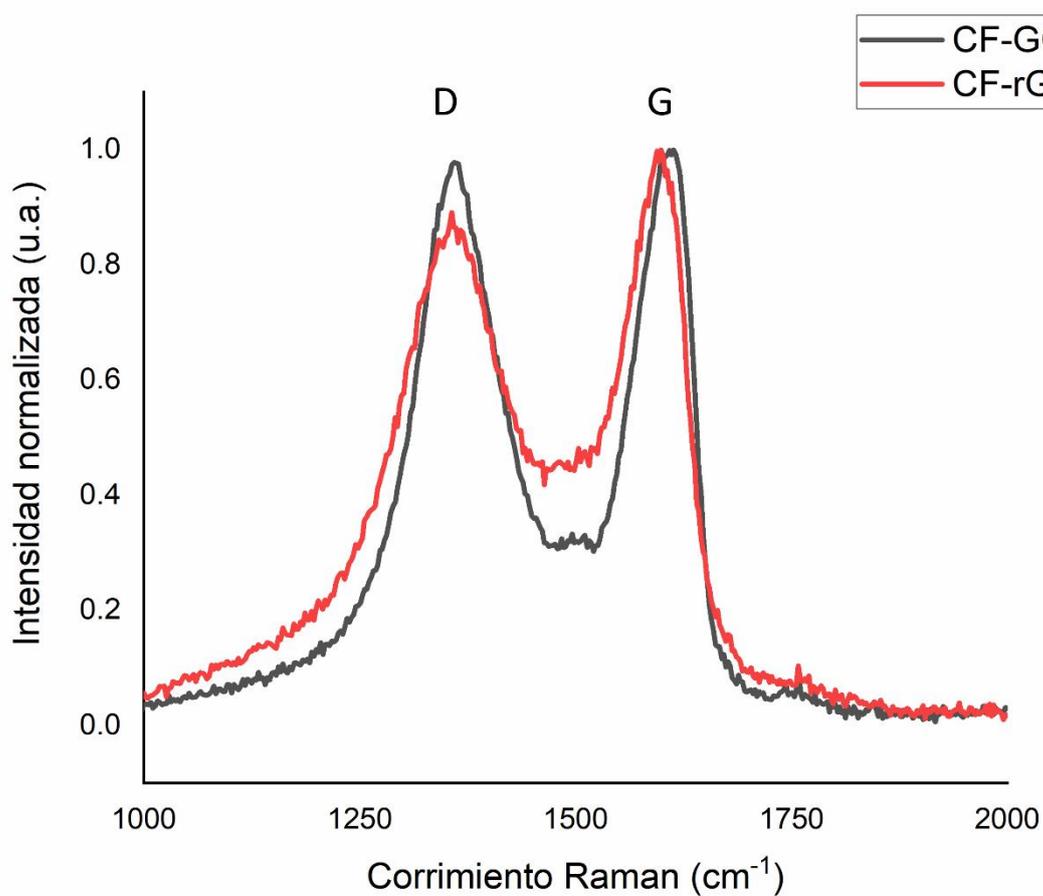


Figura 4.4 Espectro Raman para las muestras CF-GO y CF-rGO.

En la Figura 4.5 se muestran los espectros Raman de los nanocompositos, el espectro Raman de las muestras de 5%, 10% y 15% de CMC son muy parecidos, por lo que para poder visualizar los cambios con respecto a los otros espectros no se incluyeron. La diferencia que podemos notar en el pico D de la Figura 4.5 nos indica cómo la reducción del nanocomposito varía con relación al porcentaje de CMC.

Para obtener una relación  $I_D/I_G$  más acertada de las distintas muestras, los picos han sido deconvolucionados, lo cual es un procedimiento que involucra el proceso de descomposición de los picos que se superponen entre sí, en este caso se realizó utilizando el software Origin 2019 utilizando la función de ajuste gaussiana y aplicando el tratamiento de base detectando manualmente la línea base de los picos, esto para poder obtener una lectura más clara de la diferencia relativa de los picos, como ejemplo de la técnica de deconvolución, tenemos la Figura 4.6, donde se ha aplicado el método a la muestra de 5% de CMC.

En la Tabla 4.1 podemos ver que el CF exhibe el mayor valor debido a su gran contenido de carbono desordenado, al depositarle rGO se aprecia que el valor disminuye hasta 0.84, principalmente debido a que el pico G asociado a la grafitización aumenta, lo que es indicativo de un mayor ordenamiento en rGO sobre CF. Sin embargo, cuando se añade CMC al coloide, la relación  $I_D/I_G$  vuelve a aumentar como consecuencia de los grupos funcionales del CMC que interfieren en el empaquetamiento del rGO, o bien, pueden ser indicativos de un proceso de reducción incompleta.

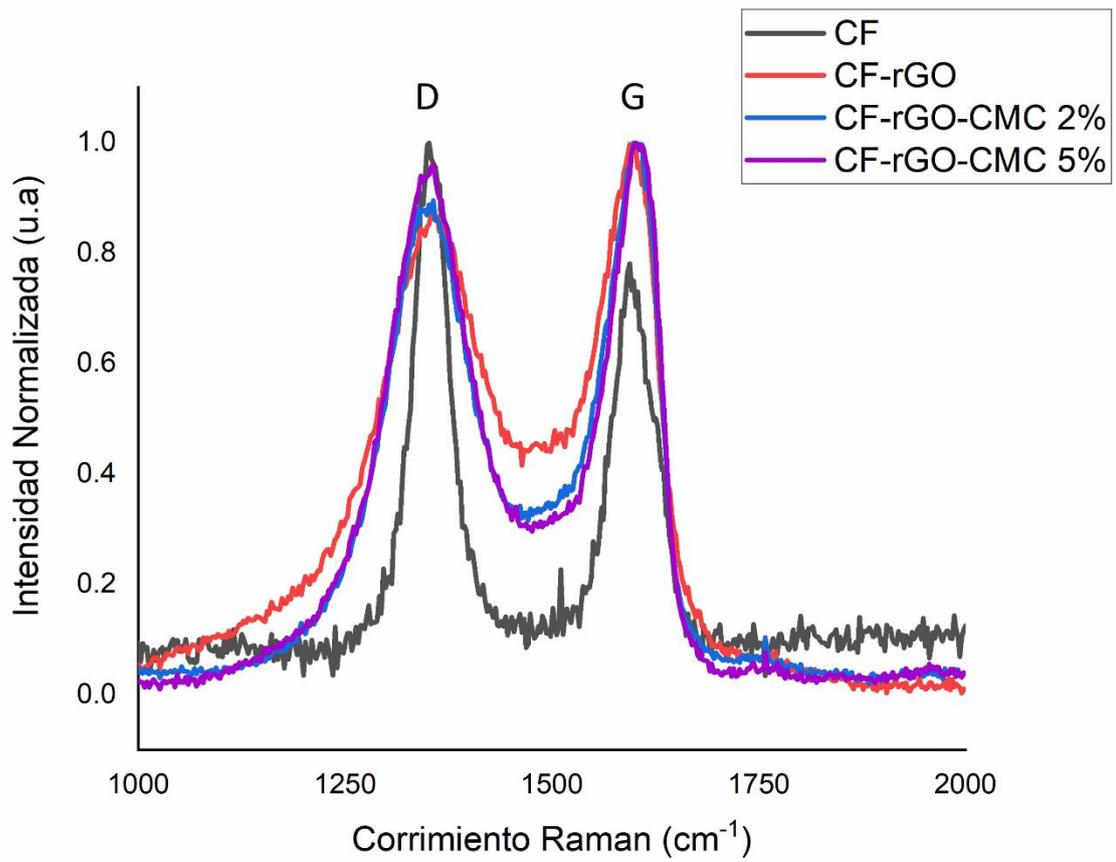


Figura 4.5 Espectros Raman normalizados para las muestras CF-GO, CF-rGO, CF-rGO-CMC 2% y CF-rGO-CMC 5%.

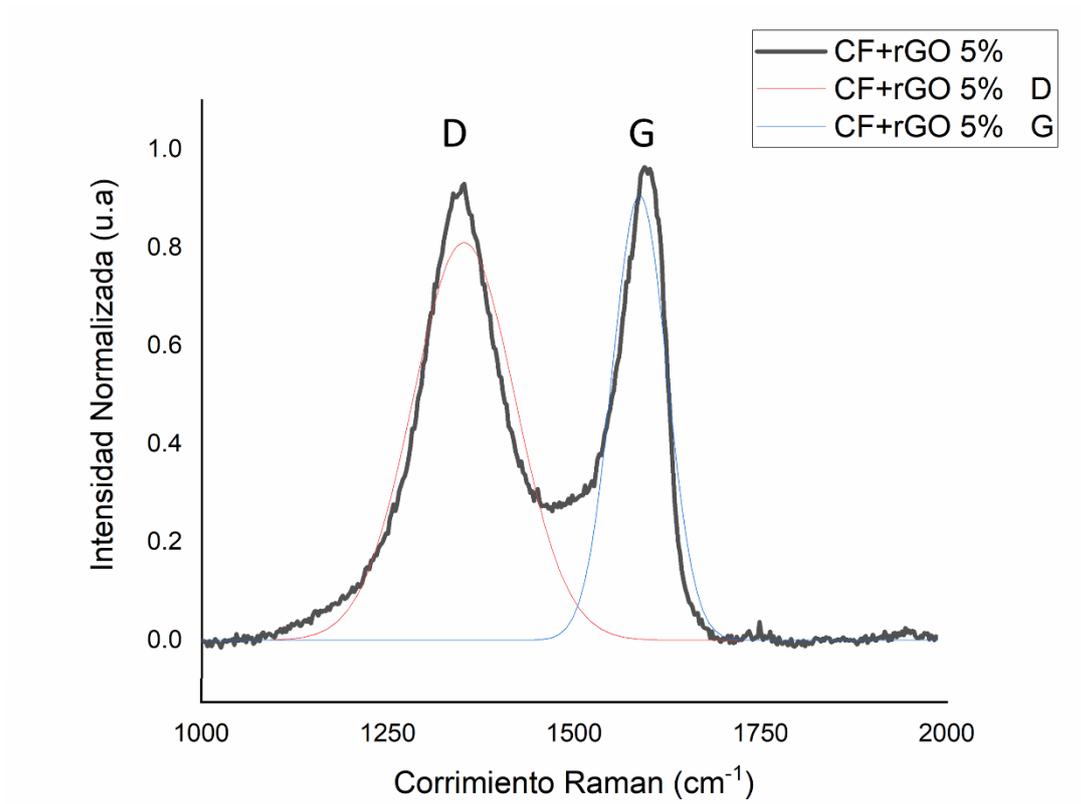


Figura 4.6 Espectro Raman normalizado y deconvolucionado del CF-rGO-CMC 5%.

Tabla 4.1. Valores de la relación de picos relativos ( $I_D/I_G$ ) para las muestras de CF, CF-rGO, CF-rGO-CMC 2% y CF-rGO-CMC 5%

Muestra	$I_D/I_G$
CF	$1.372 \pm 0.006$
CF-GO	$0.96 \pm 0.019$
CF-rGO	$0.84 \pm 0.017$
CF-rGO-CMC 2%	$0.85 \pm 0.014$
CF-rGO-CMC 5%	$0.89 \pm 0.0152$

#### 4.3 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Con base en el diseño experimental descrito en el Capítulo 3, las Figuras 4.7 y 4.8 presentan las curvas I-V de CF, CF-GO, CF-rGO y los nanocompositos con distintos porcentajes de CMC. Es importante notar que cuanto mayor sea la pendiente de la recta, el material será más conductor, como se resume en la Tabla 4.2. Es posible observar que la conductividad de la muestra de CF-rGO es mayor que la CF-GO, lo cual demuestra la efectividad del proceso con hidracina en la reducción de la cantidad de grupos oxigenados de las nanosábanas de GO, restaurando la hibridación  $sp^2$  y con ella sus propiedades conductoras. Al adicionar CMC al coloide precursor, la conductividad de los nanocompositos disminuye comparado con la muestra CF-rGO, quizás porque el CMC protege al GO y/o compite por la hidracina, ocasionando la reducción incompleta del GO. De la misma manera se encontró que el valor optimizado del CMC dentro del coloide precursor corresponde al 5%, con una conductividad de 7837 S/m, la cual es significativamente

mayor a cuando se aumenta el porcentaje de CMC a 10 y 15%, con conductividades de 7185 y 6460 S/m, respectivamente. También podemos observar en la Figura 4.8 como la conductividad del nanocomposito con 5% de CMC es mayor a la del 2%, para luego disminuir en 10 y 15%, esto puede ser debido a que se haya reducido de mejor manera el de 5% siendo el porcentaje óptimo, y disminuyendo su eficiencia de reducción conforme se aumenta el porcentaje de CMC. Los intervalos de valores encontrados para las diferentes muestras se encuentran dentro de aquellos reportados para distintas nanoestructuras de carbono en la literatura, los cuales rondan entre los 500 a 1000 S/m para nanocompositos con presencia de rGO [57,58].

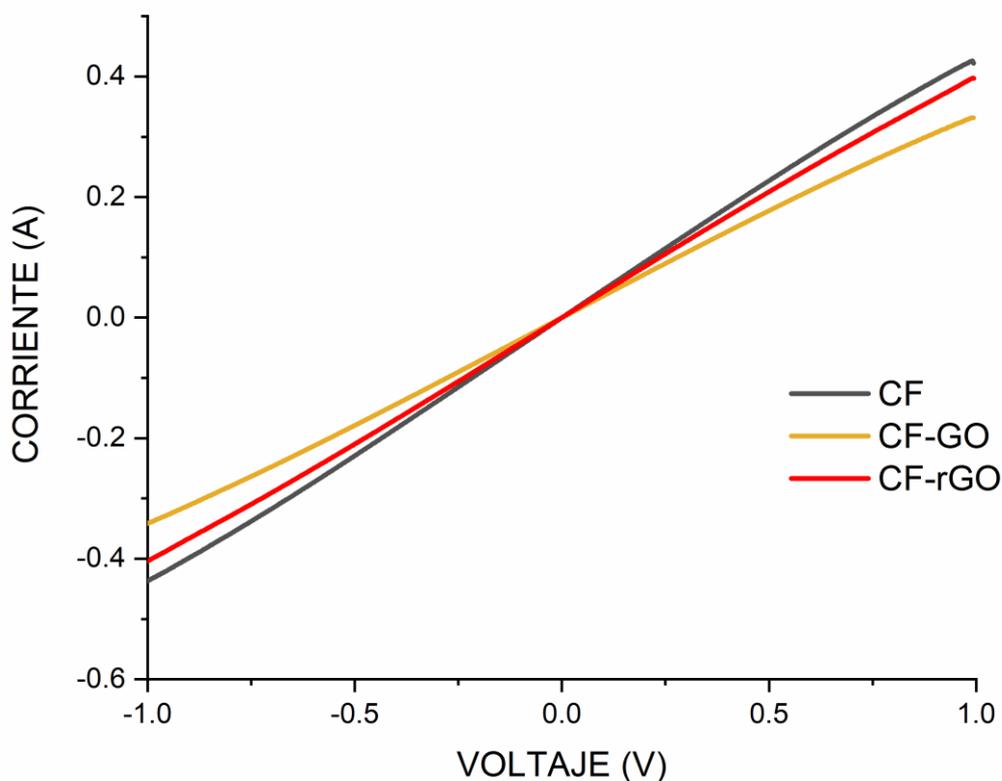


Figura 4.7 Curvas I-V de las muestras: CF, CF-GO, CF-rGO.

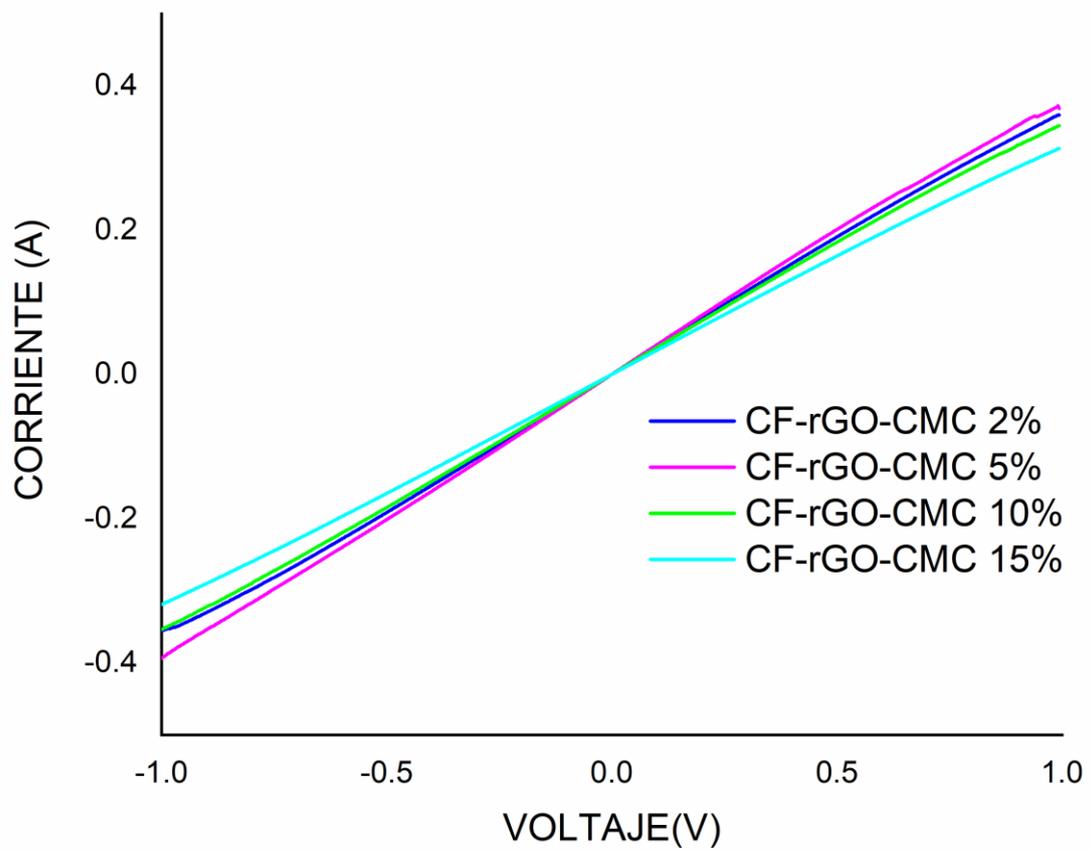


Figura 4.8 Curvas I-V de las muestras: CF-rGO-CMC 2%, CF-rGO-CMC 5%, CF-rGO-CMC 10% y CF-rGO-CMC 15%.

Tabla 4.2 Valores de la conductividad eléctrica de las muestras: CF-GO, CF-GO, CF-rGO, CF-rGO-CMC 2%, CF-rGO-CMC 5%, CF-rGO-CMC 10%, CF-rGO-CMC 15%

Muestra	Conductividad eléctrica (S/m)
CF	8896 $\pm$ 1.939
CF-GO	6940 $\pm$ 2.065
CF-rGO	8184 $\pm$ 2.073
CF-rGO-CMC 2%	7433 $\pm$ 2.086
CF-rGO-CMC 5%	7837 $\pm$ 2.076
CF-rGO-CMC 10%	7185 $\pm$ 3.272
CF-rGO-CMC 15%	6460 $\pm$ 3.172

#### 4.4 PROPIEDADES TÉRMICAS

La Figura 4.9 presenta las curvas de calentamiento en función del tiempo de las distintas muestras sometidas a una luz blanca de 200 W. Todas las muestras comienzan a una temperatura ambiente de 27 °C hasta llegar a un estado estacionario que aparece como una asíntota. Es importante denotar que es necesario que la muestra llegue a estado estacionario, puesto que es el punto donde se van a obtener las curvas de distribución de temperatura ( $T_r$ ), por lo que la información que nos otorga la Figura 4.9 es que efectivamente las muestras han llegado al estado estacionario. Esta temperatura graficada es un promedio de toda la temperatura captada sobre la superficie delimitada

experimentalmente del sustrato. Así mismo no se observó diferencia significativa en la rapidez con que alcanzan las distintas muestras el estado estacionario. Donde sí se observan diferencias es a la temperatura a la que los materiales llegan al estado estacionario, por ejemplo, CF muestra una temperatura estacionara de 69 °C mientras que la muestra CF-rGO-CMC 5%, muestra una temperatura de 61°C. Excepto por el composito con 10% CMC.

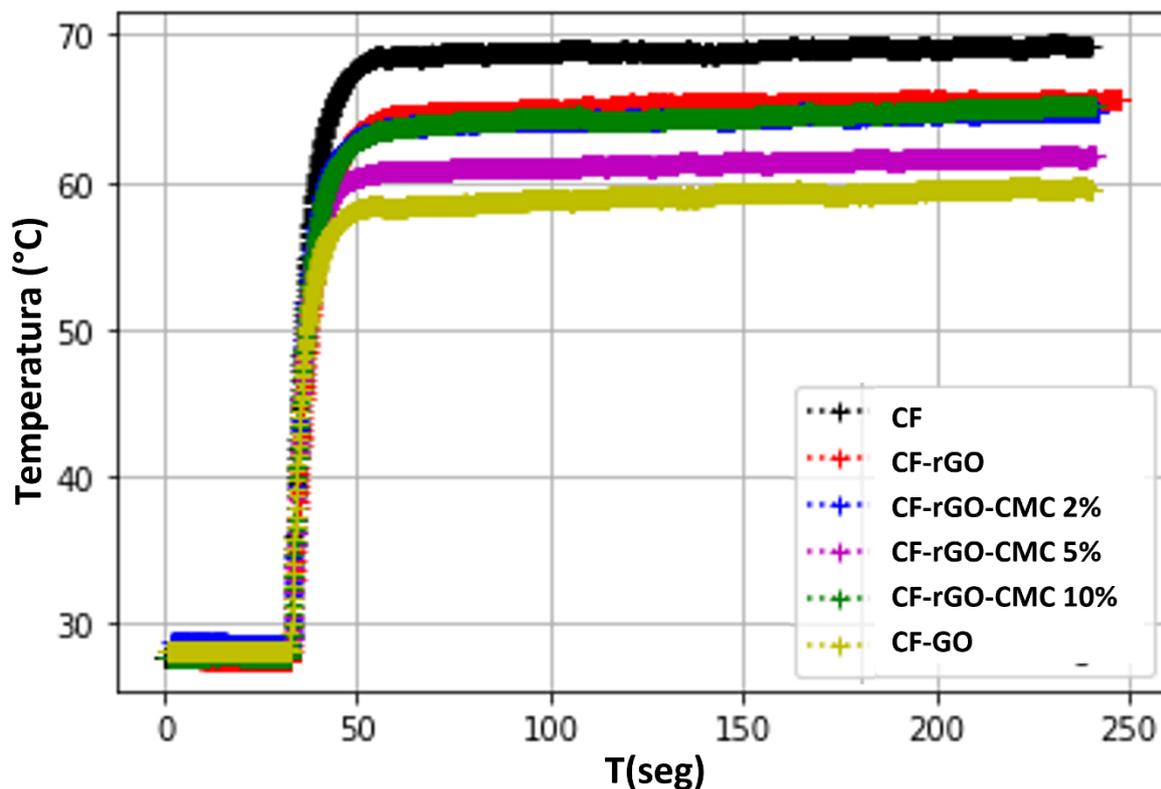


Figura 4.9 Curva de calentamiento para las muestras: CF-GO, CF-GO, CF-rGO, CF-rGO-CMC 2%, CF-rGO-CMC 5% y CF-rGO-CMC 10%.

Una vez obtenido el estado estacionario, se procedió a obtener las curvas de distribución de temperatura en función del radio ( $r$ ) de la cavidad cilíndrica (Figura 4.10), como se explica en la sección experimental 3.4.4. De la función  $T(r)$  mostrado en la Figura 4.10, tomando la temperatura en distintos puntos del radio como se observa en la Figura 4.11, se utilizó el método de mínimos cuadrados para ajustar la curva de la función  $T(r)$  en la Ecuación 2.7 y determinando los valores de

conductividad térmica ( $\kappa$ ) enlistados en la Tabla 4.3. Este método tiene un rango de error aproximado de 5% en las mediciones [50].

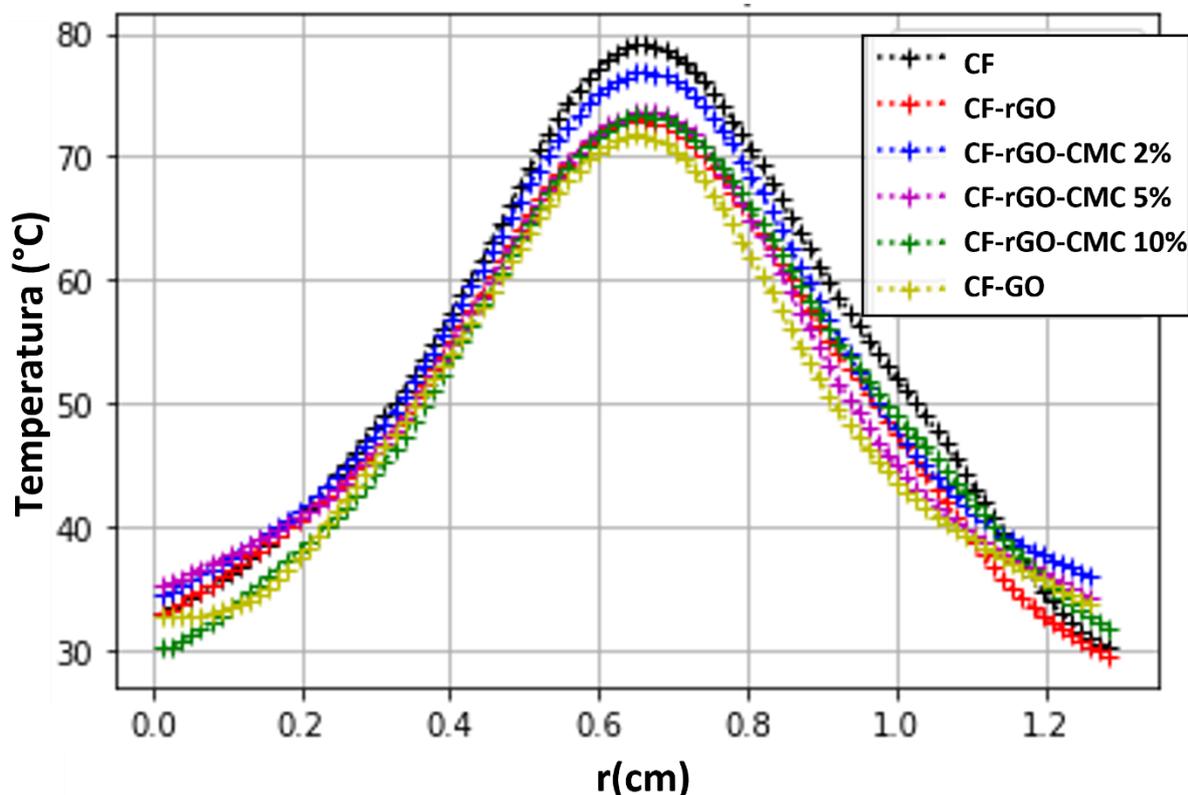


Figura 4.10 Curvas de distribución de temperatura en función de  $r$  de las muestras CF, CF-GO, CF-rGO, CF-rGO-CMC 2%, CF-rGO-CMC 5% y CF-rGO-CMC 10%.

De la Tabla 4.3 se observa que los valores de  $\kappa$  son mayores cuando se le adicionan las diferentes estructuras de nanocarbono al sustrato de CF. Sin embargo, la muestra con mayor conductividad térmica es la muestra de CF-rGO, lo cual nos indica que el CMC también interfiere con la conducción térmica. La relación que se mantiene en la conducción eléctrica y térmica en los metales, está ampliamente ligada a la nube de electrones con la que cuentan, siendo éste el principal medio de transporte, esto de acuerdo con la ley de Wiedemann-Franz, ya que los electrones de valencia que se mueve libremente transportan no solo corriente eléctrica sino también energía

calórica. Sin embargo, en los no metales la conductividad térmica se basa fundamentalmente en las vibraciones de la red, es decir, los fonones, por lo que en este caso la relación de las propiedades de conductividad eléctrica y térmica dependen tanto de la red como el aporte del rGO el cual es más conductivo que el GO del que se partió en cada muestra, disminuyendo con el uso del CMC.

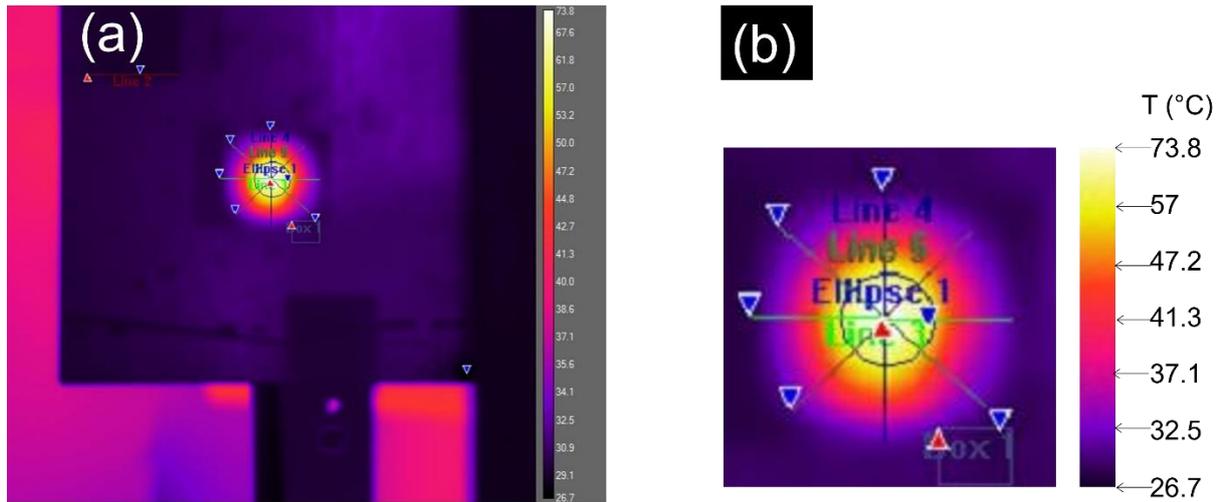


Figura 4.11 (a) Puntos de ajuste para el cálculo de la conductividad térmica. (b) Zona de ajuste ampliada.

Cabe mencionar que la resolución de temperaturas en el plano de la muestra no es completamente simétrica, por lo que los valores de conductividad térmica dependerán del punto de medición y no solo de la posición radial, esto se toma en cuenta en el ajuste de la curva de la función  $T(r)$ .

En la Tabla 4.3 podemos observar los valores de conductividad térmica de cada muestra, determinados utilizando el ajuste de datos por mínimos cuadrados para hallar el valor variable de la función no definida, en este caso el valor de  $\kappa$  en la Ecuación 2.7 usando los datos experimentales obtenidos como se explica en el Capítulo 3, incluye el cambio de error estándar.

Tabla 4.3 Conductividad térmica ( $\kappa$ ) de las distintas muestras de carbono depositados en CF.

Muestra	Conductividad Térmica (W/m K)	Porcentaje de mejora
CF	0.467 $\pm$ 0.009	0 %
CF-GO	0.525 $\pm$ 0.015	12.41 %
CF-rGO	0.603 $\pm$ 0.009	29.12 %
CF-rGO-CMC 2%	0.536 $\pm$ 0.007	14.77 %
CF-rGO-CMC 5%	0.550 $\pm$ 0.007	17.77%
CF-rGO-CMC 10%	0.560 $\pm$ 0.006	19.91 %

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

### 5.1 CONCLUSIONES GENERALES

Durante el presente trabajo se planteó el uso del rGO en nanocompositos depositados en sustrato de CF, esperando que mejorara sus propiedades térmicas con la finalidad de ser utilizado como difusor térmico en aplicaciones donde se necesite una rápida disipación del calor. El uso de CMC pretendía mejorar la adherencia y robustez de los recubrimientos. El objetivo del trabajo se convirtió entonces en optimizar la elaboración de estos evaluando las propiedades de interés, entendiendo las posibles fallas y proponiendo futuras adecuaciones a la síntesis. Finalmente podemos concluir los siguientes puntos:

En cuanto a la calidad del depósito, la implementación del uso del CMC como un aglutinante que ayuda a aumentar la cantidad de GO depositado en el sustrato ha resultado ser eficiente, puesto que desde el porcentaje más bajo (2%) comenzó a notarse una deposición más homogénea. Sin embargo, grandes concentraciones de CMC incrementan la resistencia eléctrica del recubrimiento, quizás porque compite por la hidracina resultando en la reducción incompleta del GO. En las condiciones actuales del proceso de reducción, la concentración en la cual el CMC funge como aglutinante sin gran detrimento de las propiedades eléctricas, es 5%.

La espectroscopia Raman resulta efectiva para monitorear el proceso de reducción, puesto que se presentó una disminución en el pico D de defectos en las muestras reducidas, hecho que se corroboró al comparar la conductividad eléctrica de las muestras antes y después de la reducción.

Finalmente, las propiedades térmicas de recubrimientos tan delgados y en el sustrato comercial de CF, obligaron a la búsqueda de un método de medición, que fuera compatible tanto para la película depositada, así como las limitaciones del sustrato, a lo cual se procedió con el uso de un modelo con suposiciones de simetría, pérdidas por emisión despreciables, entre otros.

Podemos concluir que el uso de rGO mejora las propiedades conductivas térmicas del sustrato, pasando de una conductividad de 0.467 a 0.603 (W/m K) del CF al CF-rGO lo que representa una mejora del 29.12 %. Los distintos nanocompositos dan valores intermedios, pero es un hecho de que requieren un proceso de optimización en la etapa de reducción.

## 5.2 APORTACIONES Y ALCANCES OBTENIDOS

Si bien los alcances de la presente investigación se ven mellados por la dificultad que conlleva el proceso de reducción del GO depositado, por lo peligroso y dañino que resulta ser la hidracina para el medio ambiente, aun así, las aplicaciones a nivel ingenieril de los nanocompositos de rGO podrían mejorar el rendimiento de dispositivos que pierden eficiencia al calentarse, fungiendo como difusores de calor.

Teniendo así un alcance considerable, concluimos esta investigación y agradecemos a todos los que colaboraron para que fuese posible su realización, esperando que sirva también para futuras referencias en cuanto a la búsqueda de materiales con aplicaciones de conductividad térmica y fácilmente escalable como lo es el rGO.

# REFERENCIAS

- [1] Dreyer D.R, Ruoff R.S., and C.W. Bielawski, (2010). “*From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future*”. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(49): p. 9336-9344.
- [2] Sun Y. W., Liu W., Hernandez I., Gonzalez J., Rodriguez F., Dunstan D. J., and Humphreys, C. J. (2019), “*3D Strain in 2D Materials: To What Extent is Monolayer Graphene Graphite*”, *Phys. Rev. Lett.* 123, 135501 .
- [3] Thompson, T.E Falardeau., E.R., and Hanlon L.R., (1977), “*The electrical conductivity and optical reflectance of graphite-SbF5 compounds Carbon*”, 15(1): p. 39-43
- [4] Medina, S. M. Y. (2014). “*Transporte cuántico en grafeno: interacción dinámica de intercambio y estados cuasi-unidimensionales estacionarios*” (Doctoral dissertation, Universitat Autònoma de Barcelona).
- [5] Terrones M., Martín O., González María, Pozuelo J., Serrano Berna, J. C. Cabanelas, M. Vega-Díaz S., Baselga J. (2011), “*Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges. Advanced Materials*”, Vol. 23, 5302-5310.
- [6] Fernández de la Puente Vásquez, I. (2017). “*Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Comparación con otros materiales carbonosos.*” Universidad de la Laguna
- [7] Cid H. E., Argüello L. A., Romano A., Flores C., Pérez M., (2012) “*Síntesis y caracterización de grafeno*”, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM;), (pp.3-4)
- [8] Subrina S., Kotchetkov D. y Balandin AA, (2009), " *Heat Removal in Silicon-on-Insulator Integrated Circuits With Graphene Lateral Heat Spreaders*", en *IEEE Electron Device Letters* , vol. 30, no. 12, págs. 1281-1283, doi: 10.1109 / LED.2009.2034116.
- [9] Qi Li, Yufen Guo, Weiwei Li, Shengqiang Qiu, Chao Zhu, Xiangfei Wei, Mingliang Chen, Chaojun Liu, Shutian Liao, Youpin Gong, Ananta Kumar Mishra, and Liwei Liu (2014), “*Ultra-high Thermal*

*Conductivity of Assembled Aligned Multilayer Graphene/Epoxy Composite*” Chemistry of Materials 26 (15), 4459-4465  
DOI: 10.1021/cm501473t

[10] Kong, Q.-Q., Liu Z., Gao J.-G., Chen C.-M., Zhang Q., Zhou G., Tao Z.-C., Zhang, X.-H., Wang, M.-Z., Li F. and Cai, R. (2014), “*Hierarchical Graphene–Carbon Fiber Composite Paper as a Flexible Lateral Heat Spreader*” Adv. Funct. Mater., 24: 4222-4228. <https://doi.org/10.1002/adfm.201304144>

[11] Oliva J., Mtz-Enriquez A.I., Oliva A.I., Ochoa-Valiente R., Garcia C.R., (2018), “*Pei Flexible graphene composites with high thermal conductivity as efficient heat sinks in highpower LEDs*” J. Phys. D Appl. Phys., 52 Article 025103

[12] Chae Bin Kim, Janggeon Lee, Jaehyun Cho, Munju Goh, (2018), “*Thermal conductivity enhancement of reduced graphene oxide via chemical defect healing for efficient heat dissipation*”, Carbon, Volume 139, Pages 386-392, ISSN 0008-6223, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.07.008>.

[13] Hummers, W. S.; Offeman, R. E. (1958) “*Preparation of Graphitic Oxide*”. Journal of the American Chemical Society 80 (6): 1339.

[14] Chavez-Valdez, M. S. P. Shaffer, A. R. Boccaccini. (2013), “*Applications of Graphene Electrophoretic Deposition. A Review*”, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 117, 1502-1515.

[15] Lang, B., A LEED, (1975), “*Study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces*”, Surface Science, 53(1): p. 317-329.

[16] Rokuta, E., (1999), “*Vibrational spectra of the monolayer films of hexagonal boron nitride and graphite on faceted*” (755). Ni et al Surface Science, 427-428: p. 97- 101.

[17] Shioyama, H., (2001), “*Cleavage of graphite to graphene*”. Journal of Materials Science Letters, 20(6): p. 499-500.

[18] Novoselov, K.S., (2004), “*Electric field in atomically thin carbon films*”, Science, 306(5696): p. 666-669.

[19] Novoselov, K.S., (2005), “*Two-dimensional atomic crystals*”, et al., Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 102(30): p. 10451-10453.

- [20] Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., & Kim, P. (2005). “*Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene.* *nature*,” 438(7065), 201-204.
- [21] Wang X., “*Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene using CVD*”, et al, Chemical Vapor Deposition, 2009. 15(1-3): p. 53-56.
- [22] Hwang J., (2012), “*Van der Waals Epitaxial Growth of Graphene on Sapphire by Chemical Vapor Deposition without a Metal Catalyst*”, et al., ACS Nano, 7(1): p. 385-395.
- [23] Forbeaux, I., J.M. Themlin, and J.M. Debever, (1998), “*Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001): Interface formation through conduction-band electronic structure*”, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 58(24): p. 16396-16406.
- [24] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). “*Electric field effect in atomically thin carbon films.*” science, 306(5696), 666-669.
- [25] Hernandez Y., (2008), “*High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*”, Nat Nano, 3(9): p. 563-568.
- [26] Varela-Rizo H., (2010) “*Highly crystalline graphene oxide nano-platelets produced from helical-ribbon carbon nanofibers*”, Carbon,. 48(12): p. 3640-3643.
- [27] Allen M. J., V.C. Tung, and Kaner R.B., (2009), “*Honeycomb Carbon: A Review of Graphene.* *Chemical Reviews*”, 110(1): p. 132-145
- [28] Kaynan O., Pérez Lisa M., Asadi A., (2022) “*Cellulose Nanocrystal-Enabled Tailoring of the Interface in Carbon Nanotube- and Graphene Nanoplatelet-Carbon Fiber Polymer Composites: Implications for Structural Applications*”, ACS Applied Nano Materials, 10.1021/acsnm.1c03860, 5, 1, (1284-1295),.
- [29] Pierson, H. O. (1999), “*Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition): Principles*”, Technology, and Applications. New Mexico.
- [30] Pierre Trinsoutrot, C. R. (2013), “*High quality graphene synthesized by atmospheric pressure CVD on copper foil*”. Surface and Coatings Technology

[31] Muñoz, R., García-Hernández, M., & Gómez-Aleixandre, C. (2017), “*Deposición de capas de grafeno mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma*”

[32] Zhu, Y., et al., (2011), “*Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene*”, Science, 332(6037): p. 1537-1541.

[33] Akhavan, O., (2010) “*The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets*”, Carbon, 48(2): p. 509-519.

[34] Tung VC, Allen MJ, Yang Y, Kaner RB. (2009), “*Highthroughput solution processing of large-scale graphene.*” Nature Nanotechnoly 4(1):25–29.

[35] Wang G, Yang J, Park J, Gou X, Wang B, Liu H. (2008), “*Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets*” Journal Physics Chemistry C 112(22): 8192–8195.

[36] Li XL, Zhang GY, Bai XD, Sun XM, Wang XR, Wang E. (2008), “*Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films*”. Nature Nanotechnoly 3(9) :538–43.

[37] Fozooni S, Tikdari AM. (2008), “*Microwave-assisted graphite-support synthesis of imidazolones*”. Catalysis Letters 120(3–4):303–306.

[38] Zhu Y. (2010), “*Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors*” Carbon.48, 2118–2122

[39] Chen W., Yan L., Bangal P. R. (2010) “*Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves*” Carbon.48, 1146–1152

[40] Hu H., Zhao Z., Zhou Q., Gogotsi Y., Qiu J, (2012) “*The microwave adsorption behavior and microwave-assisted heteroatoms doping of graphene-based nano-carbon materials*” Carbon.50, 3267–3273

[41] Coupry, C., Lautié, A., Revault, M., & Dulho, J. (1994), “*Contribution of Raman spectroscopy to art and history*”. Journal of Raman Spectroscopy, 25(1), 89-94.

[42] Hodwiewicz. J. (2010) “*Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy*”, Thermo Fisher Scientific. Madison, WI, USA. Application Note: 51901.

[43] Gong, Q. J., Li, H. J., Yao, C. Z., Zhang, S. Y., Li, K. Z., & Wang, C. (2013). “*Catalytic growth of multi-wall carbon nanotubes on carbon cloth using powdery ferrous sulfate heptahydrate as catalyst precursor.*” *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, 28(6), 421–427. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(13\)60091-8](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(13)60091-8)

[44] Gallego N.C., Edie D.D., Nysten B., Issi J.P., Treleaven J.W., Deshpande G.V., (2000), “*The thermal conductivity of ribbon-shaped carbon fibers*”, *Carbon*, Volume 38, Issue 7, Pages 1003-1010, ISSN 0008-6223, [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00203-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00203-1).

[45] Piraux L., Issi J.P., Coopmans P., (1987) “*Apparatus for thermal conductivity measurements on thin fibres Measurement*”, 5 (1) , pp. 2-5

[46] Parker WJ, Jenkins RJ, Butler CP, Abbot GL. (1964), “*Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity*”, *J Appl Phys.* 32:1679–84.

[47] Isaiev, M., Tutashkonko, S., Jean, V., Termentzidis, K., Nychporuk, T., Andrusenko, D., Marty, O., Burbelo, R. M., Lacroix, D., & Lysenko, V. (2014). “*Thermal conductivity of meso-porous germanium.*” *Applied Physics Letters*, 105(3). <https://doi.org/10.1063/1.4891196>

[48] Sahoo, S., Gaur, A. P. S., Ahmadi, M., Guinel, M. J. F., & Katiyar, R. S. (2013). “*Temperature-dependent Raman studies and thermal conductivity of few-layer MoS<sub>2</sub>.*” *Journal of Physical Chemistry C*, 117(17), 9042–9047. <https://doi.org/10.1021/jp402509w>

[49] Gómez J., Estrada A., Balbuena Ortega A., Arredondo O., Nava R., Barbosa R., Capitanachi D., and Lozano K. (2021), “*Thermal conductivity of hybrid multilayer graphene-fiber carbon membranes.*” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1-9.

[50] Greppmair, A., Stoib B., Saxena N., Gerstberger C., Müller-Buschbaum, P., Stutzmann, M., & Brandt, M. S. (2017). “*Measurement of the in-plane thermal conductivity by steady-state infrared thermography. Review of Scientific Instruments*”, 88(4), 044903.

[51] Tung VC, Allen MJ, Yang Y, Kaner RB. (2009), “*Highthroughput solution processing of large-scale graphene.*” *Nature Nanotechnology* 4(1):25–29.

[52] Lei Qiu, Ziqiang Shao, Daxiong Wang, Wenjun Wang, Feijun Wang, Jianquan Wang, (2014) “*Enhanced electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> (LFP) cathode using the carboxymethyl cellulose lithium (CMC-Li) as novel binder in lithium-ion battery*”, Carbohydrate Polymers, Volume 111, , Pages 588-591, ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.027>.

[53] Gong S., Lee J. & Kim H. (2020), “*Development of electrode architecture using Sb-rGO composite and CMC binder for high-performance sodium-ion battery anodes*”, J. Korean Ceram. Soc. 57, 91–97 <https://doi.org/10.1007/s43207-019-00012-0>

[54] Dresselhaus M. S, Jorio A., Hofmann M., Dresselhaus G., and Saito R. (2010) “*Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*”. *Nano Letters* 10 (3), 751-758 DOI: 10.1021/nl904286r

[55] ASTM E3220-20, “*Guía estándar para la caracterización de hojuelas de grafeno*”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, [www.astm.org](http://www.astm.org)

[56] Salgado-Delgado R., Olarte-Paredes A., Salgado Delgado A. M., Vargas Galarza Z., García Hernández E., Rubio Rosas E., López Lara T., & Hernández Zaragoza J. B. (2016), “*Caracterización eléctrica y térmica de un material compuesto de HDPE/PPy/CB/CNT*”. *Acta Universitaria*, 26(2), 55–62. <https://doi.org/10.15174/au.2016.980>

[57] Pham, H. D., Pham, V. H., Cuong, T. V., Nguyen-Phan, T. D., Chung, J. S., Shin, E. W., & Kim, S. (2011). “*Synthesis of the chemically converted graphene xerogel with superior electrical conductivity*.” *Chemical Communications*, 47(34), 9672-9674.

# ANEXOS

## ALTERNATIVA DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Como bien se ha comentado en la presente tesis, la técnica de caracterización térmica ha sido utilizada en películas delgadas, sin embargo antes de llegar al método actualmente usado se propuso el uso de otro método alternativo donde con el uso de un arreglo experimental donde la fuente de calor es una celda peltier y utilizando termopares y un sensor de flujo de calor se pretendía tomar la medición de un gradiente de temperatura entre las caras de la muestra como se muestra en la Figura 6.1, y calcular la conductividad térmica de la muestra, sin embargo el espesor de la misma causaba conflicto en el refinamiento de la toma de datos no llegando a una estabilidad térmica, por lo que se procedió a cambiar de método. Aun así, se sigue refinando el método experimental agregando mazas de metales con conductividades conocidas y mejorando la sensibilidad de los componentes electrónicos de medición esperando que pueda ser utilizado en futuros proyectos como un método confiable de caracterización térmica.

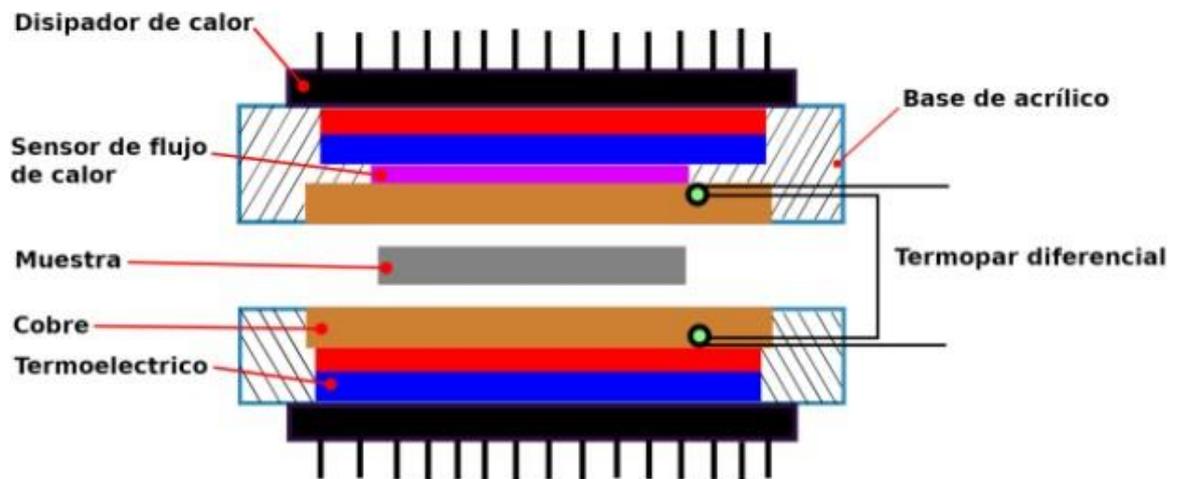


Figura 6.1 Esquema experimental de método alternativo de caracterización térmica.