



TRABAJO FIN DE MÁSTER

Optimización de un tratamiento basado en la adición de capas de grafeno para la mejora de la conductividad térmica y la durabilidad de sartenes de inducción.

Trabajo realizado por:

Carlos Calzada Prieto

Realizado en:

Grupo de Altas presiones y espectroscopía

LADICIM

Dirigido:

Diego Ferreño Blanco

Jesús A. González Gómez

Titulación:

*Máster Universitario en Integridad y Durabilidad de
Materiales, Componentes y Estructuras*

Santander, septiembre de 2022

Contenido

1. Descripción abreviada	3
2. Estado del arte.....	4
2.1 Alótropos del carbono.....	4
2.2 Grafeno	5
2.3 Oxido de grafeno (GO)	6
2.4 Reseña histórica del grafeno	8
2.5 Síntesis del grafeno y derivados.....	9
2.6 Propiedades del grafeno	12
2.6.1 Propiedades eléctricas.....	13
2.6.2 Propiedades térmicas del grafeno.....	13
2.6.3 Densidad	14
2.6.4 Propiedades mecánicas.....	14
2.6.5 Permeabilidad	14
2.6.6 Propiedades ópticas	14
2.6.7 Propiedades metálicas.....	15
2.7 Aplicaciones del grafeno	15
2.8 Conductividad térmica	16
2.9 Agregados de sodio para mejorar la conductividad térmica.....	19
3. Desarrollo experimental	20
3.1 Espectroscopía Raman	20
3.1.1 Características equipo Raman T6400	22
3.1.2 Espectroscopia Raman del grafeno	23
3.2 Difracción de Rayos X	27
3.3 Síntesis de muestras	27
3.4 Medida de conductividad térmica	29
3.5 Degradación térmica a 800°C.....	31
3.6 Medida del espesor de la muestra.....	31
3.7 Termogravimetría	33
3.9 Microscopia óptica de barrido (SEM).....	34
3.10 Simulación numérica mediante elementos finitos	35
3.10.1 Calibración del modelo.....	35

3.10.2 Efecto de la conductividad térmica sobre placa circular	37
3.10.3 Análisis Termo-mecánico sobre sección 2D de sartén	37
4. Resultados.....	38
4.1 Influencia de la concentración de sodio.....	38
4.2 Influencia de la concentración de GO.....	40
4.3 Influencia del espesor de la capa	41
4.3.1 Medida del espesor de la capa y homogeneidad	41
4.3.2 Comparación de diferentes espesores.....	42
4.4 Efecto de degradación térmica	43
4.5 Simulación numérica	45
5. Conclusiones	47
Agradecimientos	48
6. Bibliografía.....	48

1. Descripción abreviada

Las sartenes de acero esmaltado para inducción y gas, no se calientan de forma uniforme, esta diferencia de temperatura afecta a la cocción de los alimentos, y genera tensiones que con el tiempo producen deformaciones remanentes que reducen su vida útil.

En este trabajo se pretende encontrar un método para mejorar la conductividad térmica del acero utilizado en la fabricación de sartenes, manteniendo un precio competitivo.

Se propone emplear un recubrimiento de grafito por debajo del esmalte de la sartén que permita mejorar su conductividad térmica. El material objeto del estudio es el grafito, que tiene valores de conductividad comprendidos entre 2000 y 4000 W m⁻¹ K⁻¹ siendo el material conocido con mejor conductividad térmica.

Se ha tomado como punto de partida estudios previos del Grupo de Altas Presiones y Espectroscopia (GAPE) de la Universidad de Cantabria que lograron mejorar con factor 2 la conductividad térmica sobre aceros (Acero Inoxidable EN1.4301) para disminuir las tensiones de origen térmico.

Abstract

Enameled steel pans for induction and gas do not heat evenly. The resultant temperature difference makes cooking difficult and generates internal stresses on the materials which over time result in remaining deformations that reduce its service life.

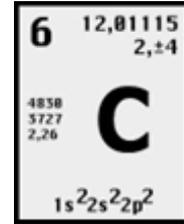
The aim of this work is to find a method to improve the thermal conductivity of the steel used in the manufacture of pans using a graphene coating, since it is the material with the highest known heat conductivity.

In the experimental part, the optimal dosage, the conditions of application and the viability of the method were sought. This end-of-grade study includes the results of the study.

2.Estado del arte

2.1 Alótropos del carbono

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la tierra, y se encuentra en la naturaleza de tres formas: carbón, diamante y grafito.



Los átomos de carbono pueden formar distintas uniones interatómicas denominadas formas alotrópicas, que presentan propiedades físicas diferentes. En las últimas décadas se han desarrollado multitud de estudios sobre los nanomateriales derivados del carbono.

La variedad de formas alotrópicas son consecuencia de la gran diversidad de configuraciones electrónicas ($1s^2 2s^2 2p^2$) posibles en el carbono, que forma híbridos sp , sp^2 y sp^3 (Figura 1) [1]

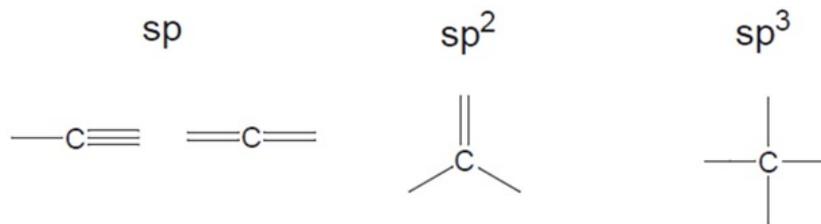


Figura 1 - Hibridaciones del carbono

En función del número de dimensiones de los alótropos del carbono podemos tener estructuras tridimensionales en el diamante y grafito, bidimensionales en el grafeno, monodimensionales en los nanotubos cilíndricos y en el fullereno esférico se considera de dimensión cero (Figura 2).

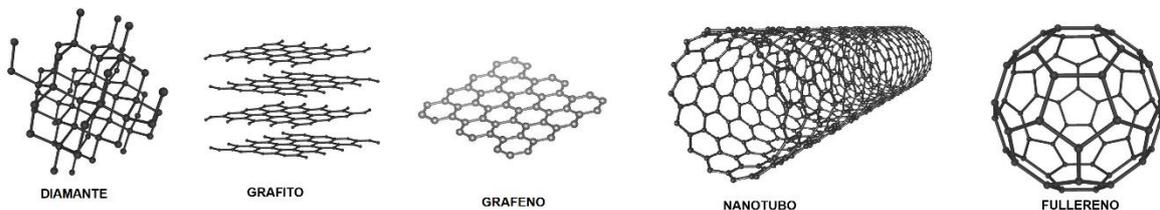


Figura 2 - Principales alótropos del carbono

El grafito consta de una estructura formada por laminas hexagonales con orbitales sp^2 unidas entre sí por las fuerzas de Van der Waals

El diamante forma una estructura cristalina cubica centrada en la cara mediante hibridación sp^3 , en forma de tetraedro, lo que le confiere otras características distintas al grafito

2.2 Grafeno

Está formado por una capa ordenada de espesor atómico constituida por átomos de carbono, con estructura hexagonal o en forma de panel de abeja. Este material se considera bidimensional al tener un grosor atómico y es el compuesto más fino conocido.

En este material cada átomo de carbono forma enlace, a 120° , con otros tres mediante hibridación sp^2 lo que combinado con su espesor atómico le confiere unas propiedades físicas excepcionales.

El grafeno tiene una gran superficie específica, un módulo de Young muy elevado, siendo el material más resistente y mejor conductor que existe en la actualidad[2].

Otras características destacables son que es prácticamente transparente y tan denso que ni siquiera un átomo de helio puede atravesarlo, [indicar la Fundación del premio Nobel].

El grafeno se puede considerar como una de las láminas que forman el grafito.

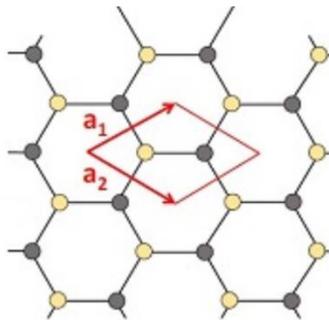


Figura 3 - Parámetro de red del grafeno

Los átomos de grafeno tienen una separación de 1.42 \AA , un parámetro de red de 2.46 \AA y dos átomos por celda unidad (Figura 3) [3]

El grafeno puede presentar diferente número de capas, lo que influye en sus propiedades. A partir de 6 capas sus características se asemejan más al grafito.

El grafeno ha despertado un interés muy grande en la comunidad científica y ha sido sujeto de estudio durante 40 años, con infinidad de artículos y desarrollando composiciones químicas para conseguir nuevos materiales.[4]

La estructura del grafito se puede considerar formada por varias capas superpuestas de grafeno, tiene una estructura hexagonal de capas unidas por las fuerzas de Van der Waals, (Figura 4).

Es un material que presenta baja conductividad en la dirección perpendicular a las capas, pero que en la dirección paralela a las capas la conductividad es muy alta y depende de la temperatura.[5]

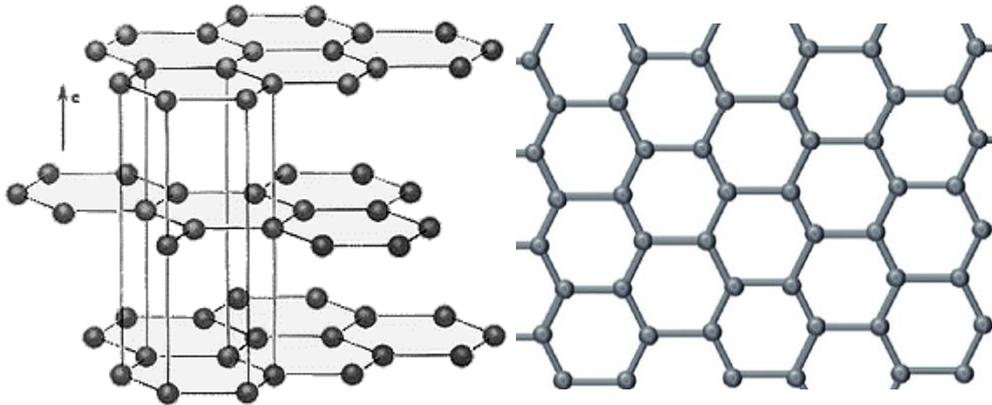


Figura 4 - Comparación estructura del grafito y grafeno

2.3 Oxido de grafeno (GO)

El óxido grafeno (GO) es un compuesto con una estructura similar a la del grafeno, pero presenta grupos funcionales con oxígeno, C-O, C=O y -OH en superficie y planos basales (Figura 6).

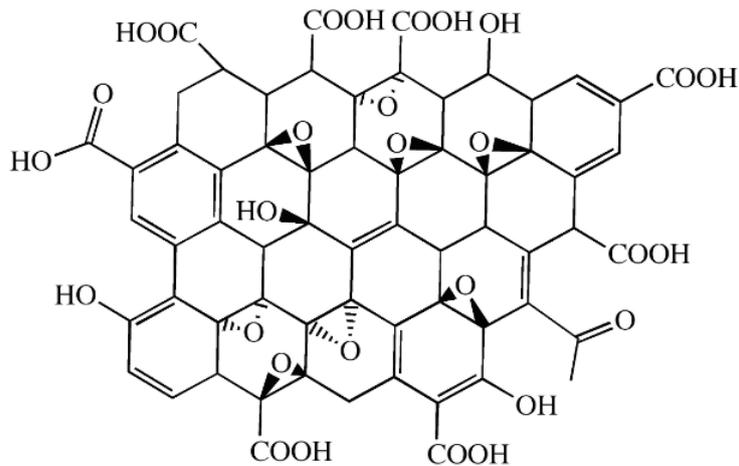


Figura 5 - Estructura del GO según el fabricante de la solución

Como el grafeno puro es un material caro y relativamente difícil de producir a gran escala, se buscan alternativas más económicas que reúnan parte de las propiedades.

Las capas de GO se obtienen mediante un proceso de oxidación del grafito, que es barato y abundante, al romper los enlaces de Van der Waals que unen sus capas.[6]

Las características del GO dependen en gran medida del tipo de grafito del que provienen, así como del proceso de síntesis, por lo que las propiedades de dos GO pueden ser muy distintas, por eso algunas bibliografías los indican como óxidos de grafeno.

De por sí el óxido de grafeno no es un buen conductor, presenta un comportamiento de semiconductor. Pero a diferencia del grafeno, se pueden variar sus propiedades metálicas utilizando el método de Hummers mediante agentes reductores y un tratamiento térmico.

Debido a la presencia de los grupos funcionales de oxígeno e hidrógeno se convierte en un material hidrofílico, lo cual permite su incorporación en forma de solución acuosa, a diferencia del grafeno puro.[7]

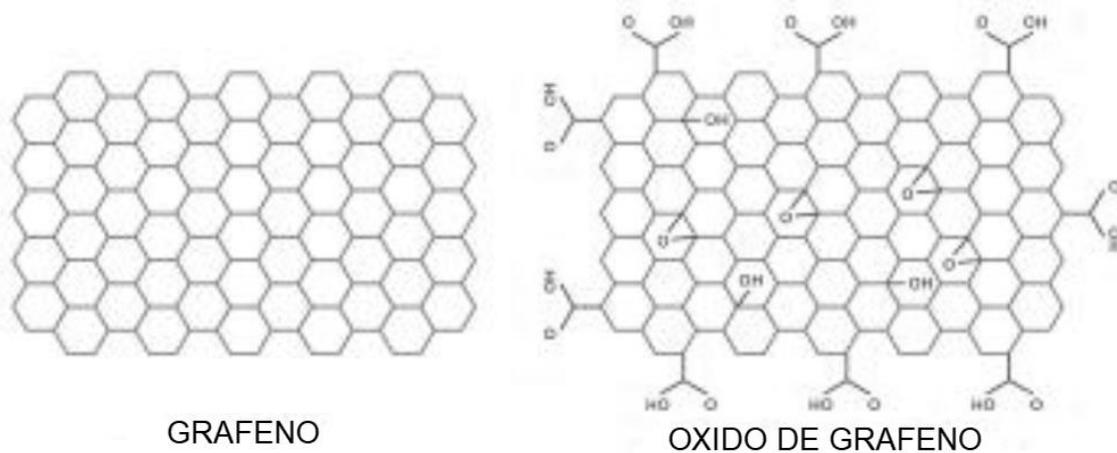


Figura 6 - Comparación Grafeno Oxido de grafeno

El óxido de grafeno se puede aplicar sobre casi cualquier material mejorando su conductividad, por lo que se investiga su empleo en el campo de la electrónica.

2.4 Reseña histórica del grafeno

El grafeno no se encuentra en la naturaleza y durante años se pensó que no se podría aislar. Su obtención implica un complejo proceso para conseguir una única lamina del grafito.

Ya se especulaba con el grafeno mucho antes de sintetizarse, en la década de 1930 se empezó a teorizar sobre el material.

En los primeros estudios relacionados con el del grafeno, se buscaba un grafito con el menor número de capas posible. En 1937 Lev Landau, un conocido físico, realizo estudios teóricos sobre un carbono bidimensional, hoy conocido como grafeno, aunque concluyó que sería termodinámicamente inestable.[8]

A finales de la década de 1940 P.R.Wallace calculó la estructura de Bandas para este grafito monocapa bidimensional.

En la década de 1960 se realizaron estudios sobre capas finas de grafito. Fernández-Moran predijo algunas de las propiedades del grafeno[9]aunque no fue hasta décadas después donde se pudieron observar.

En 1975 Lang y Col. obtuvieron grafito monocapa descomponiéndolo térmicamente en etileno, pero la falta de consistencia en las propiedades de las muestras, y una identificación de propiedades beneficiosas, impidieron un estudio intensivo.[10]

En 1984 GW Semenoff planteó la ecuación de Dirac de este material.

En 1994 por consenso se empezó a denominar Grafeno.

A partir de 1999 se retomó la investigación para sintetizar grafeno y en el año 2004 dos investigadores de la universidad de Manchester, André Geim y Konstantin Novoselov, lograron aislar capas de grafeno mediante exfoliación con cinta adhesiva (Figura 7) retirando capas hasta obtener el espesor atómico, demostrando así que era posible su obtención. Esto les permitió obtener en 2010 el premio Nobel [11] [12]



Figura 7 - Exfoliación mecánica mediante cinta adhesiva

2.5 Síntesis del grafeno y derivados

La síntesis experimental mediante cinta adhesiva de Geim y Novoselov, denominada exfoliación mecánica, tiene varias limitaciones, ya que no se puede controlar el tamaño, ni el grosor ni la orientación por lo que este proceso no es viable a gran escala.

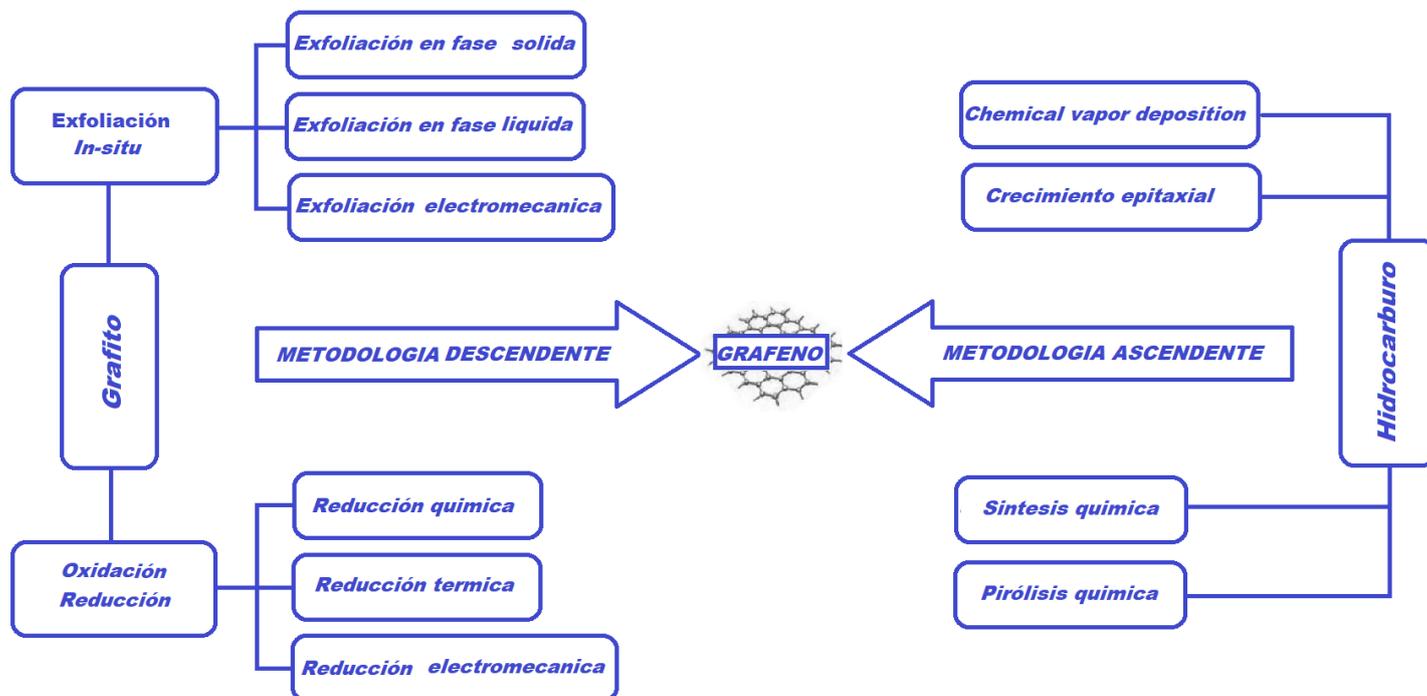


Figura 8 - Principales métodos de obtención del grafeno y derivados

Los avances en las últimas décadas han permitido desarrollar una serie de métodos que permiten producir grafeno y materiales grafénicos (derivados del mismo) (Figura 8).

La comunidad científica está buscando el método más efectivo para producir grafeno a gran escala, pero aún no hay un método óptimo para su obtención (Figura 9). Algunos procesos permiten una producción a gran escala con un precio contenido, mientras que con otros procesos se obtiene un grafeno más puro.

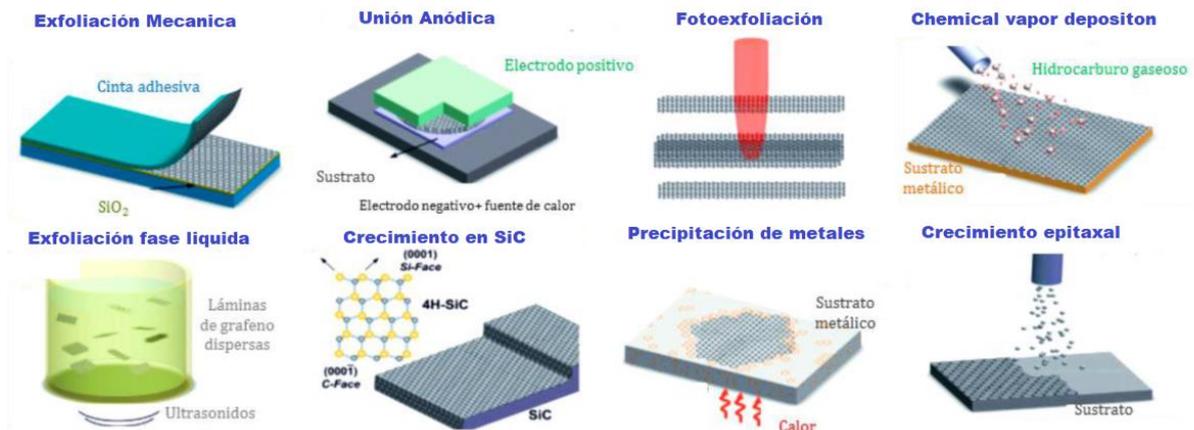


Figura 9 - Representación esquemática de los principales métodos (Bonaccorso 2012)

Hay 2 enfoques para obtener grafeno[13]:

- **Métodos Top-Down:** Se parte del grafito separando las capas mediante procesos de reducción o exfoliación
- **Métodos Bottom-up:** Se obtiene a partir de moléculas orgánicas del carbono.

El método más extendido en la actualidad es el de Hummer, o exfoliación en fase líquida, al ser más rápido y menos tóxico. Consiste en oxidar las escamas de grafito, aumentando la distancia interlaminar introduciendo grupos oxigenados, que posteriormente y mediante ultrasonidos permiten una exfoliación de las capas de grafito para obtener óxido de grafeno (GO)[14]

En el proceso se introduce polvo de grafito en una solución de NaNO₃ con KMnO₄ y H₂SO₄, durante 5 días. Se agrega H₂O₂ para eliminar las impurezas y residuos. Tras un proceso de sonicación, es más sencillo separar las capas. Finalmente se centrifuga para obtener óxido de grafeno (GO).

<i>Método de Hummers-Offerman</i>
Grafito + H ₂ SO ₄ /NaNO ₃ (6 °C) + KClO ₄ (< 30 °C) => H ₂ SO ₄ (5%) + H ₂ O ₂ => Exfoliación (HCL) => GO

Esta metodología permite aplicar un proceso posterior para obtener óxido de grafeno reducido, aunque este compuesto sigue presentando impurezas.

La reducción del óxido de grafeno se está considerando como la forma de obtener grafeno de manera más económica (Figura 10). Aunque la metodología aún no está optimizada para su procesado a gran escala. Con El óxido de grafeno reducido se logra disminuir la presencia de óxidos al 10% respecto del GO [1]



Figura 10 - Obtención del Grafeno mediante Hummers[7]

El grafeno además puede obtenerse tratando átomos de SiC a altas temperaturas, denominado “Crecimiento epitaxial con SiC como sustrato” logrando un grafeno de alta calidad, pero es un proceso muy costoso y no es compatible con la producción a gran escala

Otro método empleado, pero de metodología Bottom-up de crecimiento molecular, es la deposición química de vapor (CVD) que es un complejo proceso basado en la capacidad del grafeno en crecer sobre diferentes sustratos metálicos que actúan como catalizador (níquel, cobre, etc.). Bajo determinadas condiciones de temperatura y presión, los átomos de carbono forman láminas de grafeno de alta calidad, aunque es un proceso lento y costoso

Puesto que el grafeno es un material tan estudiado, se están desarrollando y refinando sus procesos de obtención, por lo que cabe esperar importantes avances en los próximos años

2.6 Propiedades del grafeno

En esta sección se describen brevemente las principales propiedades de los materiales que contienen grafeno. En la (Tabla 1)[15] se resumen su características relativas a su comportamiento mecánico, impermeabilidad, conductividad etc.

Summary of main properties of graphene based materials	
Mechanical	<ul style="list-style-type: none"> • Brittle • Large value of E and σ_{int} • Fracture strength of 80 MPa • Average modulus of 32 GPa
Impermeability	<ul style="list-style-type: none"> • Highly impermeable due to densely packed carbon atoms, high strength, overlaid tightly sheets, highly electron density
Thermal (κ)	<ul style="list-style-type: none"> • Low electronic thermal conduction • Diffusive conduction at high temperature • Ballistic conduction at low temperature
Electrical	<ul style="list-style-type: none"> • Intrinsic semiconductor • Distinctive arrangement in Fermi level • Linear Dirac like spectrum
Chemical	<ul style="list-style-type: none"> • π-π stacking structure so having surface which can interact with other molecules • Having Oxygen functionalities so it can be more dispersed in water, organic solvents and various solid matrices
Optical	<ul style="list-style-type: none"> • Graphene transparency = 97.7% for visible light • Linear reduction in graphene transmittance with the increase in layer's thickness • Graphene quantum dots optical properties is size and morphology dependent • Graphene quantum dots band gap and photoluminescence can be tuned by their size • Graphene quantum dots can emit light from blue 2.9 eV to red 2.05 eV • High luminescent property, presenting excitation dependent emission behavior
Physical	<ul style="list-style-type: none"> • Composed of free-free π electrons • Graphene's planar structure allows reactions including cycloaddition, click reactions, carbene insertion • Hydrophobicity (water contact angle 95 °C–100 °C) • GO is less hydrophobic than graphene (water contact angle of GO 30.7°) • Polar base plane • Negatively charged carboxylate group on their edge sites resulting in formation of hydrogen bonds and complexes with metal ion:
Biological	<ul style="list-style-type: none"> • Ability to be loaded with drug molecules with aromatic rings • Ability to interact with RNA and DNA • QODs showed no significant cytotoxicity

Tabla 1 - Principales propiedades del grafeno

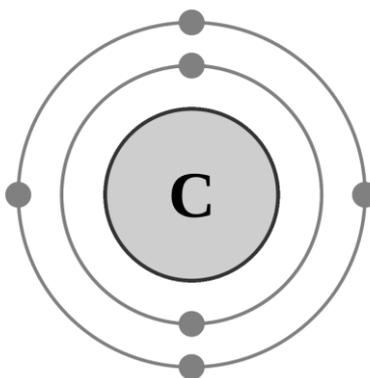


Figura 11 - Configuración electrónica del carbono

El átomo de carbono, Figura 11, tiene 6 electrones, siendo los 4 de la capa exterior los que forman las uniones químicas. En el grafeno cada átomo está conectado con otro

dejando un electrón libre para la conducción eléctrica, enlace tipo sp^2 , estos enlaces se llaman $\pi(\pi)$

En materiales conductores, el mecanismo de transmisión se relaciona con las vibraciones de la estructura molecular, lo cual también implica una buena conductividad eléctrica. El grafeno posee una alta conductividad debido a su estructura interna formada por enlaces covalentes y la superposición de bandas de valencia[R], en la que los electrones avanzan sin obstáculos a alta velocidad comportándose como partículas sin masa, siendo el material con mayor conductividad eléctrica conocido.[16]

2.6.1 Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica del grafeno se encuentra entre los mejores materiales, de $0,96 \cdot 10^8 (\Omega m)^{-1}$ siendo el cobre: $0,60 \cdot 10^8 (\Omega m)^{-1}$ Además, tiene una resistividad entorno a un 35% menor que la plata

Al ser un material monocapa, los átomos tienen alta movilidad de electrones, por la vacante de electrón π para cada átomo.[3]

Otra ventaja del grafeno como conductor eléctrico, se explica por el efecto Joule, que influye en los conductores eléctricos. Consiste en que una parte de la corriente eléctrica se dispersa en energía cinética produciendo calor debido a las colisiones de los electrones con los átomos del conductor. Al ser el grafeno un material con pocas impurezas a nivel atómico, se producen pocas colisiones, con un efecto Joule reducido calentándose mucho menos que con otros materiales.

2.6.2 Propiedades térmicas del grafeno

Hay muchas propiedades químicas y físicas de un material que influyen en su conductividad térmica. En general, materiales de composición química y estructura molecular simple, poseen una alta conductividad térmica mientras que en los de alta porosidad disminuirá la conductividad. Puesto que la densidad de los portadores de carga en el grafeno es relativamente baja, su conductividad está dominada por la conducción difusa a alta temperatura del transporte balístico, proceso de transporte de electrones en un medio en el cual los electrones no se dispersan. El efecto sucede cuando el camino libre de los electrones es mucho mayor que la longitud que delimita el medio, en la dirección de propagación del electrón el medio no opone "resistencia" al paso del electrón.[17]

Otros factores externos que pueden condicionar su conductividad térmica son la estructura molecular, la humedad y la dirección del flujo de calor.

En un estudio realizado sobre una monocapa de grafeno, se ha llegado a obtener un valor de la conductividad térmica de $5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ superando ampliamente al cobre que tiene con un valor aproximado a $400 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y a la plata con $450 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, que son los metales con mejor conducción. Pero la conductividad térmica real puede reducirse en torno a $600 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ con respecto a las condiciones de laboratorio muy dependiente en gran medida de la forma, capas y rugosidad del sustrato[18]

También se constatado que El aumento de numero de capas de grafeno disminuye la su conductividad térmica [19]

El grafeno se puede aplicar en forma de recubrimiento aumentando así la conductividad del material base, Esta característica se emplea como forma para la disipación de calor en sistemas electrónicos [20]

Khan M. F. Shahil encontró que una mezcla optimizada de capas de grafeno obtenidos mediante exfoliación líquida, puede aumentar la conductividad térmica en torno a 2,5 veces si se compara con los nanotubos de carbono y nano partículas [21]

2.6.3 Densidad

Al considerarse bidimensional, presenta una densidad en el plano de 0.77 mg/m^2 . Es tan ligero como la fibra de carbono, pero más flexible y su superficie específica muy alta $2630 \text{ m}^2/\text{g}$

2.6.4 Propiedades mecánicas

Estudios sobre grafeno monocapa sin defectos indican que su resistencia es del orden de 200 veces superior a la del acero siendo el material más resistente conocido. Esta resistencia mecánica se debe a la fuerza de unión entre átomos covalentes y alcanza una resistencia a tracción estimada de 130 GPa con un módulo de Young de 1TPa

Al estar formado por pequeñas laminas su resistencia mecánica no tiene aplicación directa, aunque se está estudiando usarlo como aditivo [3]

Tiene un comportamiento elástico no lineal, aunque estos ensayos no se pueden realizar de la misma forma al ser un material bidimensional que con los materiales macroscópicos tridimensionales.

2.6.5 Permeabilidad

Permite el paso del agua, pero si se usa en forma de membrana puede absorber pequeñas moléculas de gases debido a su gran superficie específica y densidad atómica.[9]

2.6.6 Propiedades ópticas

El grafeno es un material casi transparente en estado puro. Hay estudios indican que absorbe entorno un 2.3% de la intensidad lumínica recibida, siendo un valor muy bajo que lo hace interesante para el campo óptico.

2.6.7 Propiedades metálicas

El carbono en si es un mal conductor, pero el grafeno se comporta como un semimetal con banda de conducción estrecha, Figura 12, el GO permite variar el gap entre las bandas y por lo tanto puede ser tanto aislante como conductor.

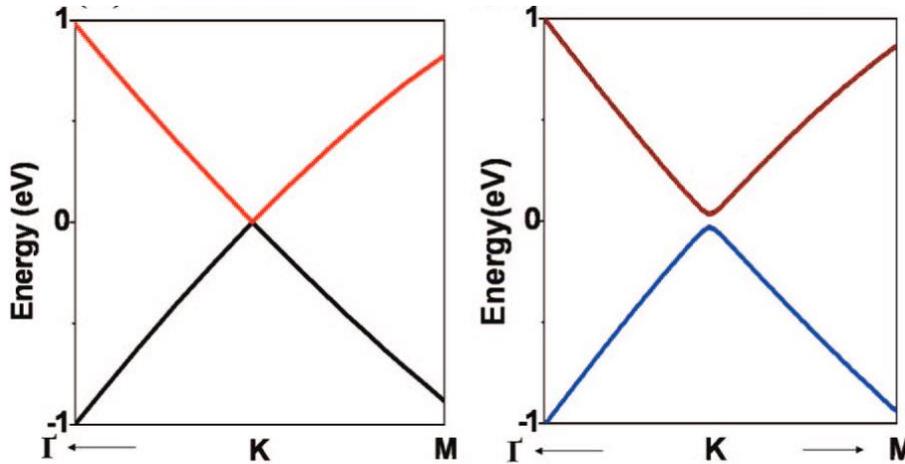


Figura 12 - Fermión de Dirac del grafeno y de un semimetal

2.7 Aplicaciones del grafeno

El grafeno es un material que tiene un amplio abanico de aplicaciones, y se está investigando sobre su uso en diversos ámbitos:

- **Biología:** Se está estudiando su uso en sensores para monitorizar diversos parámetros biológicos como niveles de glucosa, hemoglobina, colesterol etc. Además, se está estudiando junto con los nanotubos de carbono como posible tratamiento de cáncer, buscando que estos compuestos se adhieren a las células cancerosas impidiendo su avance
- **Electrónica:** La electrónica basada en grafeno permitiría continuar con el desarrollo de la industria de la microelectrónica. Estudios recientes estiman transistores de 10 nanómetros de espesor y se especula con circuitos en grafeno monocapa. Aunque cuando se disminuye el tamaño de los transistores de dispositivos electrónicos aumenta la densidad de energía y por tanto se requiere mayor disipación de calor.[22]
- **Compuestos y recubrimientos:** Permite crear materiales compuestos que se puede utilizar como capa sobre otro material y conferir parte de sus propiedades
- **Nano filtros y membranas:** La red de grafeno permite el paso de agua, pero bloquea gran cantidad de partículas orgánicas y gases. Es eficaz filtrando helio que es considerado el gas difícil de filtrar, por lo que tiene gran intereses en este ámbito.
- **Sensores:** Permite crear sensores que detectan otras partículas, presión, y campos magnéticos.
[23]
- **Almacenamiento de energía:** Se plantea usar el grafeno en baterías eléctricas puesto que posee, una gran relación superficie-volumen y la alta conductividad proporcionada por el polvo de grafeno pueden conducir a mejoras en la eficiencia de las baterías, reemplazando a las nano fibras de carbono utilizadas en las baterías modernas. [24]

2.8 Conductividad térmica

La conductividad térmica, es una propiedad del material que cuantifica la velocidad a la cual el calor lo atraviesa, está relacionado con la energía cinética de sus moléculas con las de las sustancias adyacentes.

Al aplicar calor sobre un buen conductor térmico, sus moléculas aumentan su energía cinética transmitiendo esta energía vibratoria. Los metales son buenos conductores y los materiales poliméricos aislantes.

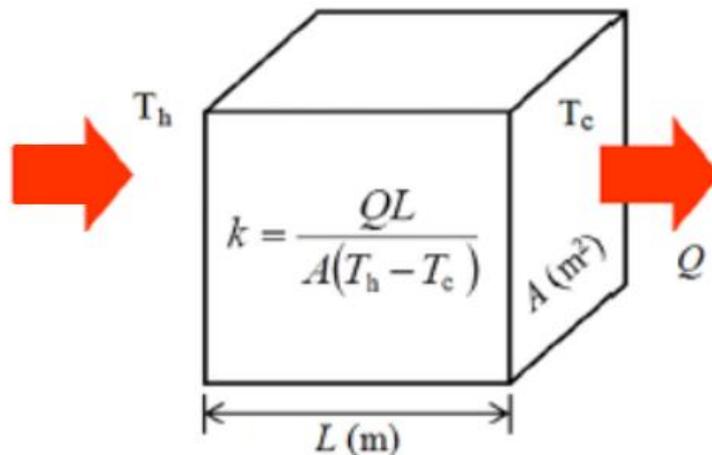


Figura 13 - Flujo de calor Fourier una dirección

El flujo de calor (Figura 13) depende de la conductividad térmica k , cuando se considera constante, propiedad física del material, se expresa de la forma:

$$Q = K * A * \frac{dT}{dX}$$

A : Área de la sección en m^2

K : Conductividad térmica en $W/m^{\circ}K$

T : Temperatura en Kelvin

X : Distancia en m

La conductividad térmica se expresa de la forma:

$$K = \frac{q}{\Delta T}$$

q : calor expresado en W

ΔT : Incremento de temperatura en Kelvin

K : Conductividad térmica en $W/m^{\circ}K$

Es una propiedad de los materiales que se puede obtener analíticamente a partir de medidas experimentales de temperatura, si se aplica la misma fuente de calor y condiciones de contorno.

La conductividad térmica varía con la temperatura, pero se puede emplear un valor medio en gran parte de sus aplicaciones.

Mediante la analogía eléctrica se puede reducir el sistema de transmisión de calor por conducción partiendo de conceptos de la teóricos de circuitos eléctricos. [25]

Para plantear nuestro caso nos centraremos en conducción de calor en una dirección, y el grafito actúa en una posición paralela (Figura 14).

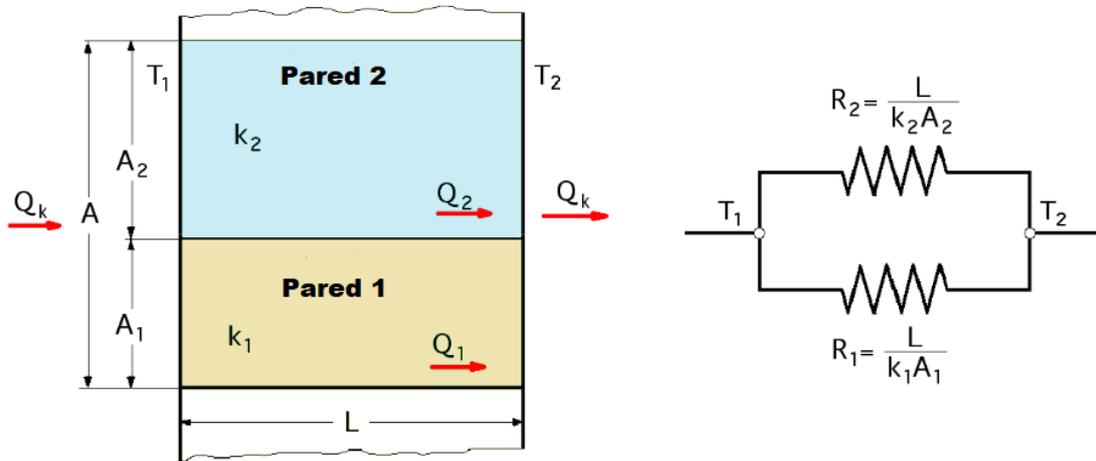
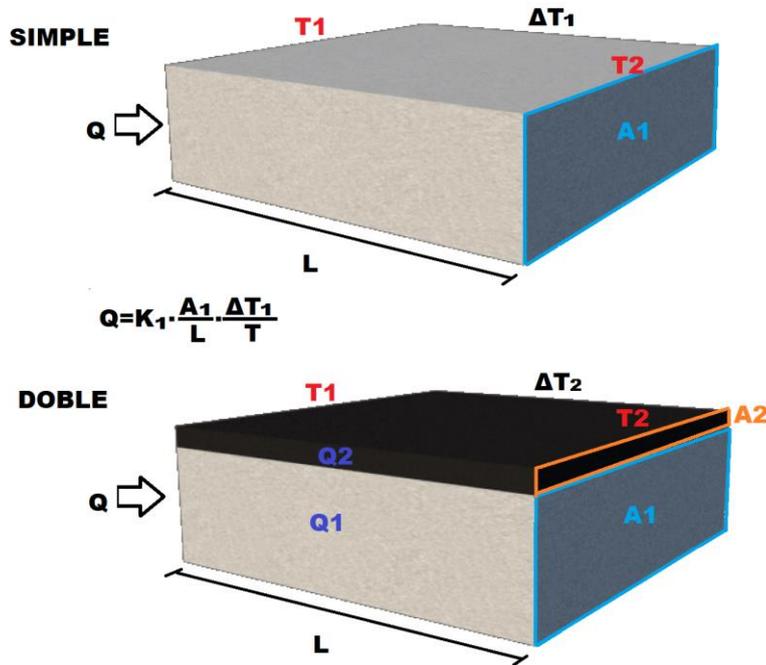


Figura 14 - Transmisión de calor a través de dos secciones en paralelo

EFFECTO DE CAPA ADICIONAL SOBRE LA DIFERENCIA DE TEMPERATURA



$$Q = Q_1 + Q_2 = K_1 \cdot \frac{A_1}{L} \cdot \frac{\Delta T_2}{T} + K_2 \cdot \frac{A_2}{L} \cdot \frac{\Delta T_2}{T} = \frac{K_1 A_1 + K_2 A_2}{LT} \cdot \Delta T_2$$

OPERANDO

$$K_1 \cdot \frac{A_1}{LT} \cdot \Delta T_1 = \frac{K_1 A_1 + K_2 A_2}{LT} \cdot \Delta T_2$$

$$\Delta T_1 = \left(1 + \frac{K_2 A_2}{K_1 A_1}\right) \cdot \Delta T_2$$

$>1 \rightarrow$ POR TANTO $\rightarrow \Delta T_2 < \Delta T_1$

Para un mismo flujo de calor, la adición de una capa extra sobre la inicial implica una menor diferencia de temperatura de la capa doble respecto a la simple

Esto no sucede experimentalmente, lo que significa que hay “otros” flujos de calor distintos en las muestras (posiblemente irradiación) responsables de ese aumento del diferencial de temperatura.

2.9 Agregados de sodio para mejorar la conductividad térmica

Para mejorar la Conductividad Térmica del GO en la dirección perpendicular a la capa, en diferentes trabajos consultados, se propone introducir iones de sodio (Na) entre las capas del óxido de grafito (Figura 15).

Los iones de Na mejoran la conectividad entre las capas y contribuyen a mejorar la conductividad térmica en la dirección perpendicular a la capa. De esta manera se logra una menor anisotropía entre la conductividad térmica K en la capa del óxido de grafito y el valor de la conductividad térmica en la dirección perpendicular a la capa [33-39].

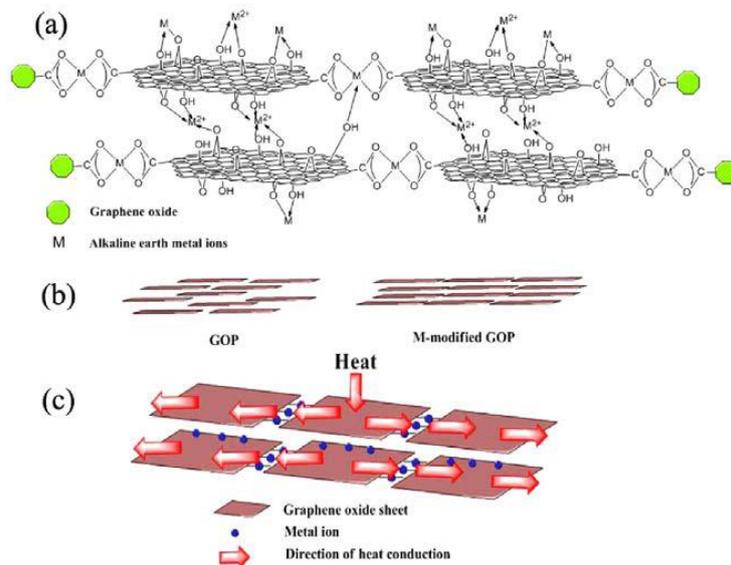


Figura 15 - Esquema de la conexión inter-capas del GO con iones de sodio (Na) para mejorar la Conductividad Térmica K en la dirección perpendicular a la capa.

En la Figura 16, observamos como la Conductividad Térmica K del GO depende de la relación entre el número de agregados sp^2/sp^3 en cada capa, aumentando a medida que el número de agregados sp^2 aumenta. Se puede observar también que el número de agregados sp^2 aumenta a medida que la concentración de Oxígeno disminuye.

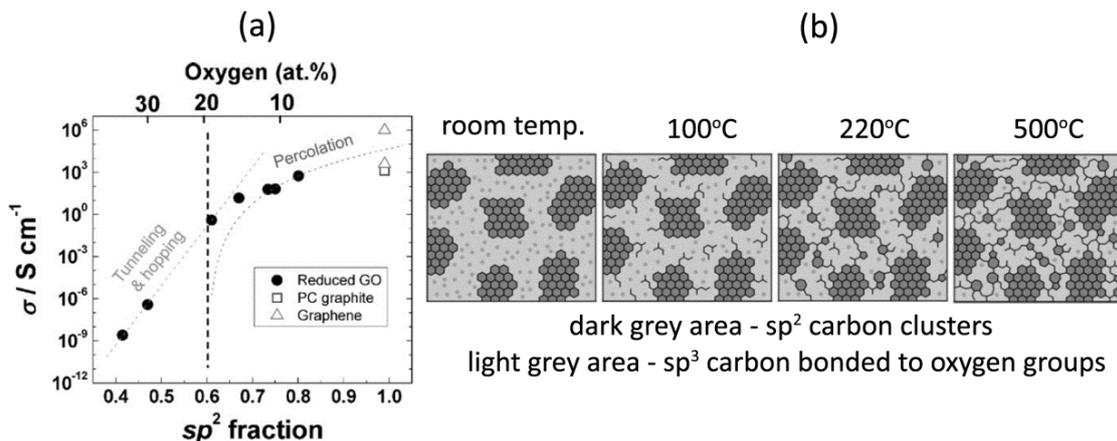


Figura 16 - Dependencia de la Conductividad Térmica K del GO con la concentración de agregados sp^2

3.Desarrollo experimental

En este apartado, se describen las técnicas y procedimientos empleados tanto para caracterizar el óxido de grafito y los metales, como el proceso de fabricación de las probetas.

3.1 Espectroscopía Raman

Es una técnica de espectroscopia que proporciona información estructural y composición química. Se realiza a partir de un proceso de difusión inelástico de fotones, donde un fotón excita a un electrón que dispersa a un fonón, se produce así la emisión de un fotón con una frecuencia distinta al incidente [26]. Se basa en el efecto Raman descubierto por el físico Chandrasekhara Venkata Raman en 1928.

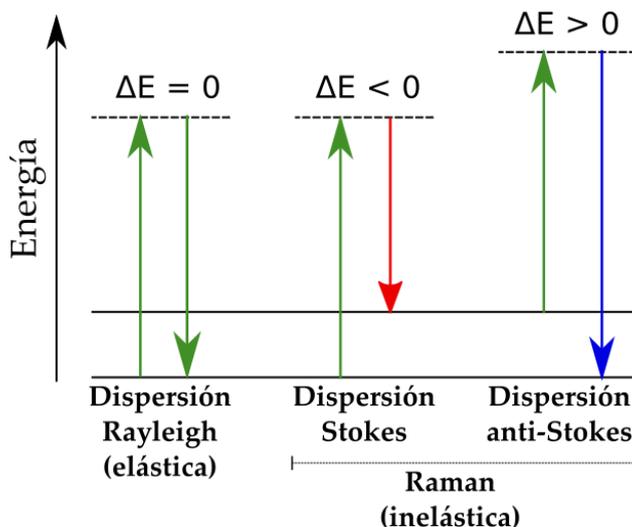


Figura 17 - Dispersión Raman

La variación de la frecuencia se puede relacionar con las características estructurales de la muestra, ya que cada material tiene una dispersión característica que permite su identificación (Figura 17).

La dispersión puede seguir dos modos:

- **Dispersión elástica:** En la que luz que se dispersa tiene la misma longitud de onda que la incidente y conoce como dispersión Rayleigh
- **Dispersión inelástica:** En la que la luz se dispersa a diferente longitud de onda: Este efecto es poco frecuente en el orden de 10⁻⁷ %

En este caso se clasifican en:

- **Stokes:** Cuando se dispersa a una frecuencia inferior que la incidente.
- **Anti-stokes:** Cuando tiene mayor frecuencia que la incidente.

Dependiendo de los modos internos de vibración de cada molécula se obtendrá una espectrometría diferente y su estructura se puede capturar mediante el espectro Ramam, [27]

El procedimiento emplea un haz de luz monocromático, (laser) y un espectrómetro.

Las principales ventajas que aporta la espectrometría Ramam sobre otras técnicas consisten en que:

- Es un análisis no destructivo, no requiere preparación de la muestra
- Permite analizar cualquier estado del compuesto, líquido, sólido o gaseoso
- El proceso de análisis es relativamente rápido
- Obtiene información completa de la estructura molecular

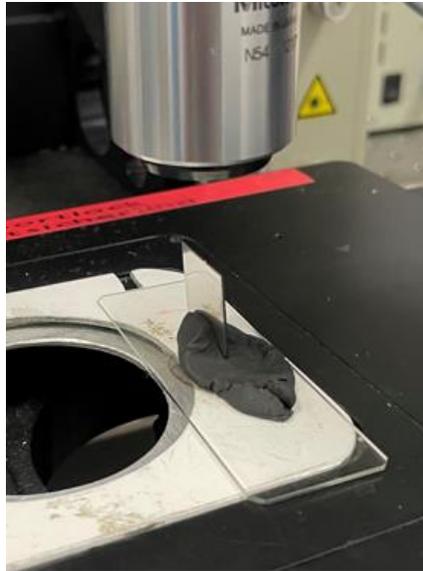


Figura 18 - Muestra preparada para Raman

La estructura molecular se puede obtener del Raman a partir de los siguientes parámetros:

- **Intensidad de pico:** comparándose con los otros picos
- **Posición de pico:** Permite identificar el número de capas
- **Achura de pico:** Parámetros de calidad
- **Simetría de pico:** si se puede describir con una o más laurencianas

3.1.1 Características equipo Raman T6400

A continuación, se describen las características técnicas del equipo:

Tres monocromadores de 640 mm de focal cada uno, con dos configuraciones básicas.

- En modo aditivo los tres en serie para medidas de alta resolución
- En modo substractivo donde los dos primeros monocromadores filtran la línea del láser de excitación y el tercer monocromador se utiliza como analizador, en esta configuración podemos acercarnos a 5 cm^{-1} de la excitatriz

Como detector disponemos de un CCD enfriado a Nitrógeno líquido y un microscopio confocal con una tabla XYZ automatizada.

Permite realizar medidas de espectroscopia Raman bajo alta presión con celdas de diamantes hasta 50 GPa (1 GPa= 10 Kbar) y en temperatura en el rango 10- 1400 K. Como excitación disponemos de un láser Krypton- Argon (647- 488 nm).

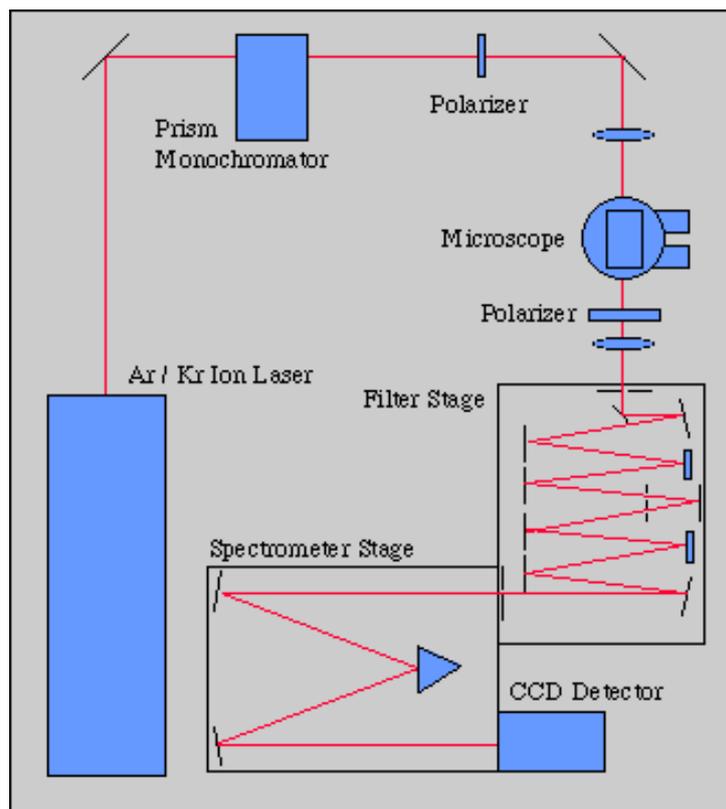


Figura 19 - Esquema de funcionamiento del Raman

3.1.2 Espectroscopia Raman del grafeno

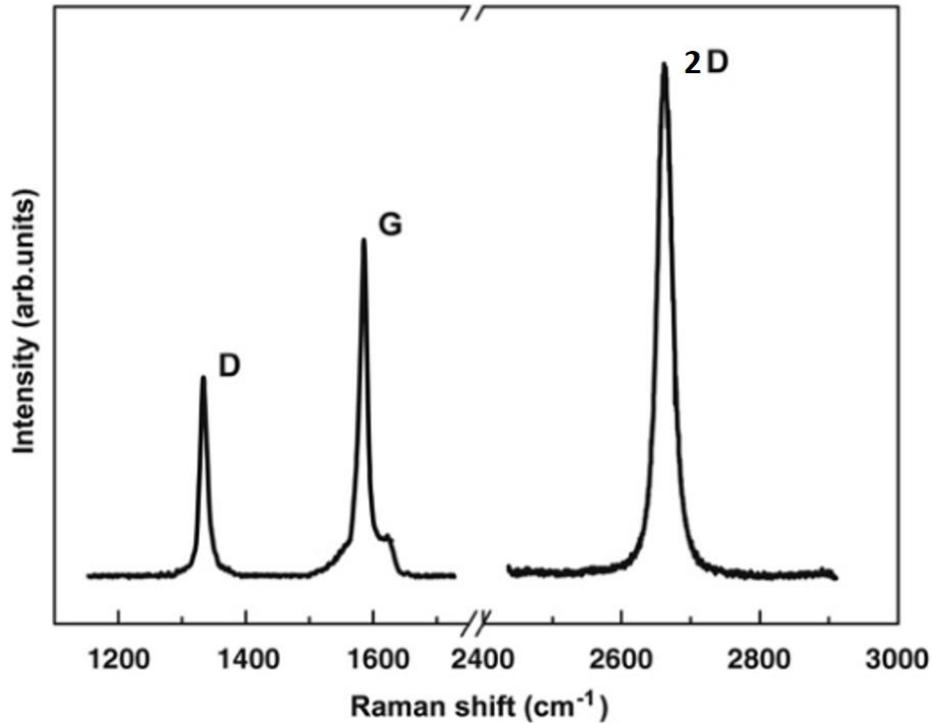


Figura 20 - Picos característicos en espectrometría del grafeno

La espectroscopía Raman es muy eficaz para caracterizar materiales de carbono, pues permite determinar la microestructura y calidad de estos compuestos

En el espectro Raman de un borde de grafeno, se observan los picos más característicos del grafeno :D, G y 2D [28], (Figura 20) estos picos también aparecen en otros compuestos de carbono como el grafito, pero se pueden identificar por el tamaño y posición de los picos, (Figura 21).

En la práctica, al variar el número de capas de grafeno se observa un cambio de forma y ancho en el segundo pico del espectrograma, lo que permite realizar un proceso fiable y no destructivo de identificación de las capas de grafeno

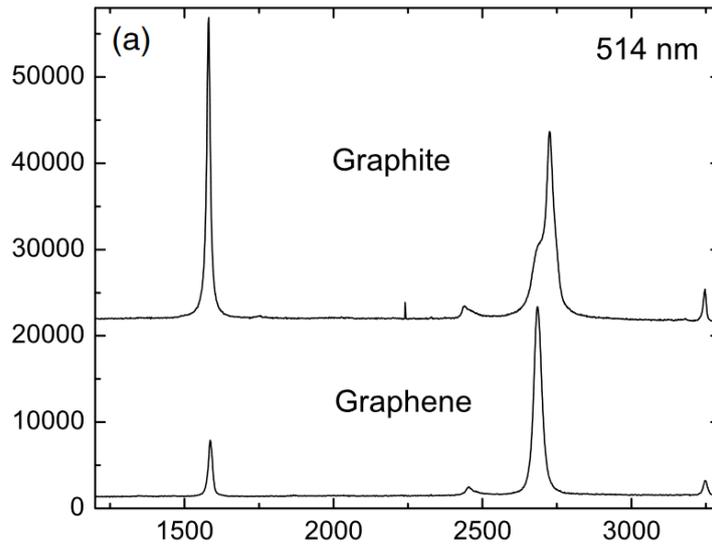


Figura 21 - Comparación entre espectro de grafito y grafeno monocapa

Cuanto mayor sea la frecuencia de los picos mayor es la fuerza de unión entre partículas puesto que es directamente proporcional a la rigidez del enlace químico

$$w = A * \sqrt{\frac{K}{m}}$$

Se puede identificar el número de capas de grafeno en el Raman por la forma e intensidad de sus picos. En la Figura 22 izquierda, Espectro Raman de grafeno monocapa (Rojo), bicapa (Azul), tricapa (Verde).

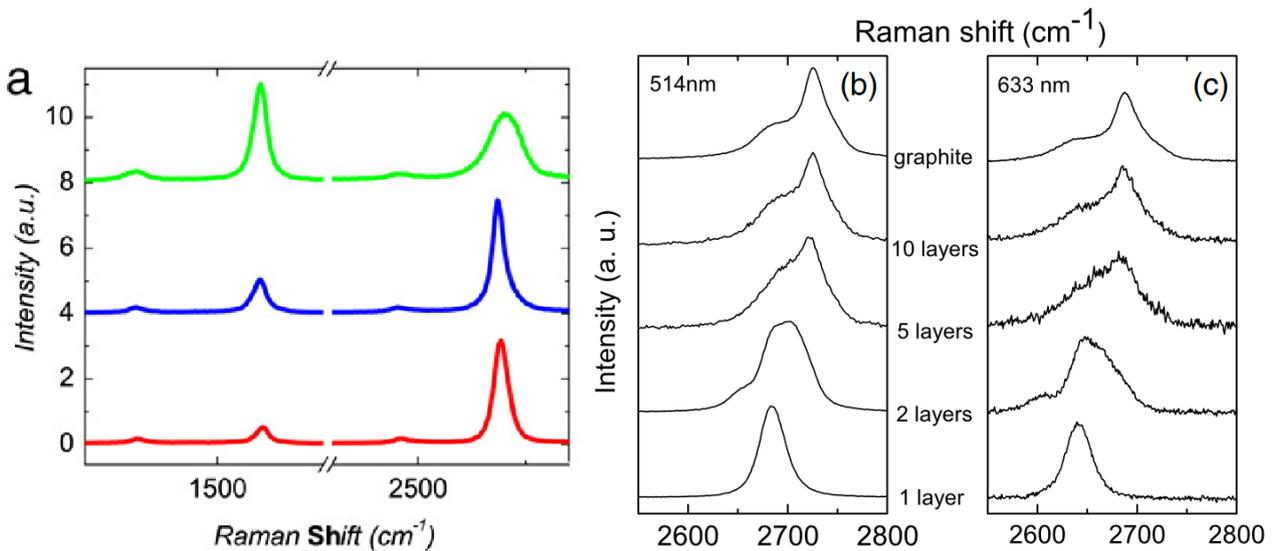


Figura 22 – Raman para diferente número de capas [27]

[29]

El grafeno monocapa sin impurezas presenta una intensidad en el pico 2D 3 veces mayor al pico G y el pico 2D es una sola laurenciana

El pico D indica las impurezas y se encuentra en torno a una frecuencia 1350 cm^{-1}

La frecuencia del pico G, está relacionada con el enlace carbono-carbono sp^2 se encuentra en torno a 1580 cm^{-1} también permite identificar el número de capas de grafeno, y aparece en otros alótropos del carbono sp^2

Mediante la espectrometría raman además se puede observar la presencia de impurezas, desorden cristalino, comportamiento metálico, e hibridaciones sp^2 y sp^3 .

Las hibridaciones sp^2 y sp^3 en el GO están directamente relacionadas con la conductividad térmica, pues es un indicativo de su propiedad metálica, pudiendo comportarse como aislante o semiconductor, que el grafeno no se puede controlar.

En la bibliografía se indica una ecuación que permite aproximar el tamaño medio de los agregados sp^2 , de forma experimental a partir del cociente de los picos D/G [30]

$$L_a = \frac{1000}{227 * \frac{I_D}{I_G}}$$

Se observa la dependencia de la Conductividad Térmica K del GO en función del parámetro L, que representa el tamaño de los agregados sp^2 en las capas de GO Donde I_D e I_G representan las intensidades de la banda D y G respectivamente y L_a es el tamaño medio de los agregados sp^2 .

A medida que el tamaño de L aumenta la conductividad térmica aumenta [40-48]

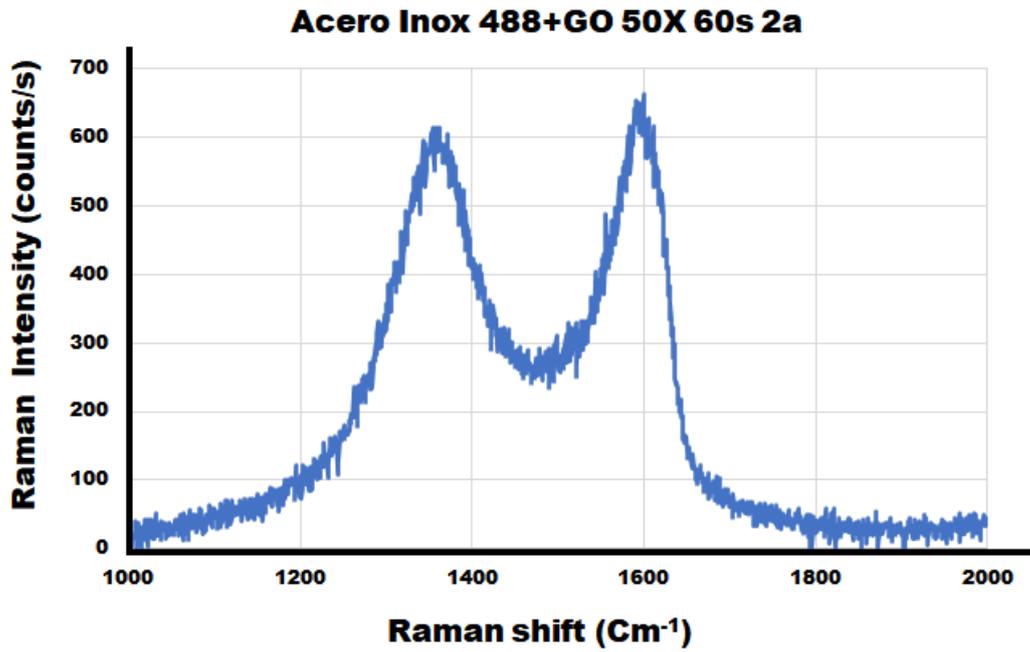


Figura 23 - Espectro Raman de una muestra (Na 0.8%)

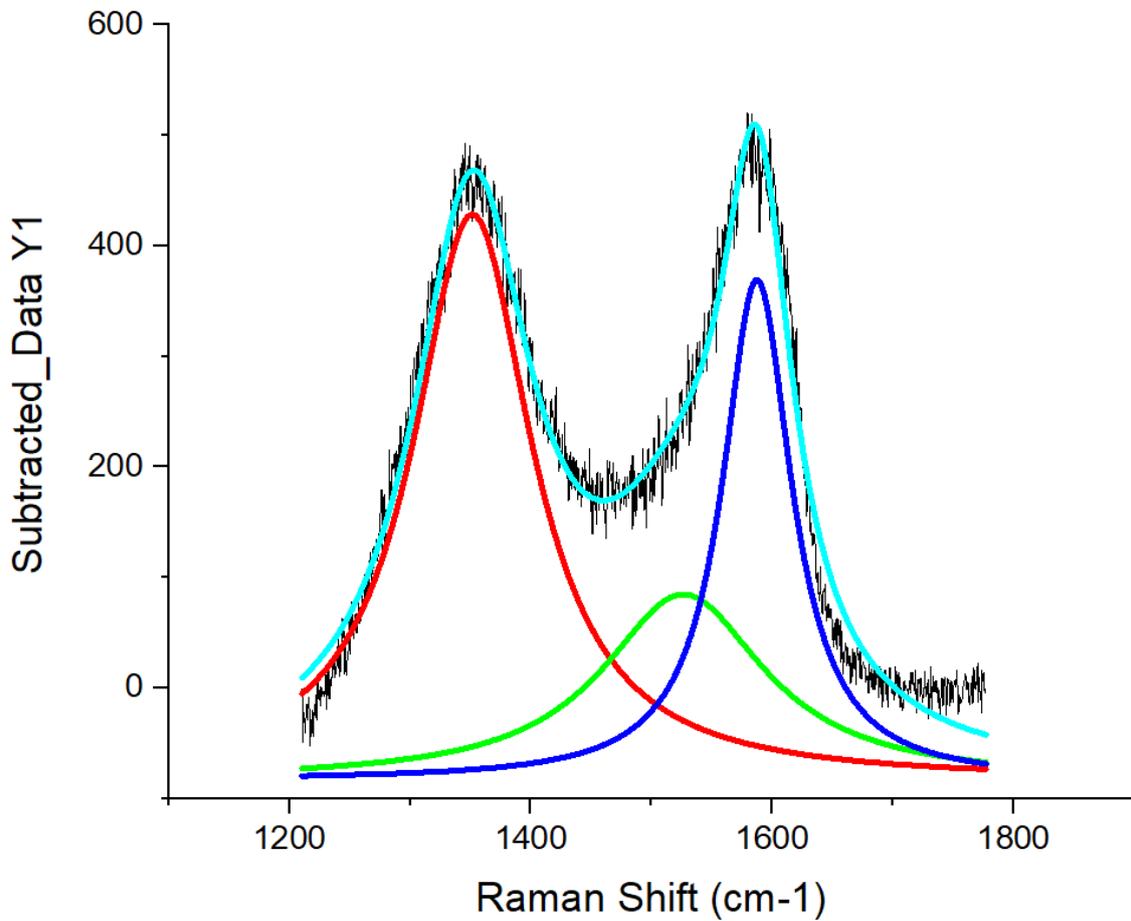


Figura 24 - Ajuste curva Raman mediante curvas lorentzianas

3.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X permite determinar características del material como son la estructura cristalina y el tamaño de partículas.

Los rayos X se dispersan por los electrones de los átomos de las estructuras cristalinas debido a que la longitud de onda de los rayos tiene un orden de magnitud equivalente al radio atómico.

Debido a la estructura cristalina periódica, se dispersan elásticamente siguiendo la Ley de Bragg, lo que permite obtener información de la molécula estudiada.

El difractómetro empleado es de la marca **Bruker D8 Advance**, provisto de un tubo de Cu con longitud de onda de $\lambda = 1.5418$.El espectro fue recogido en ángulos 2θ entre 570° .

3.3 Síntesis de muestras

El procedimiento consiste añadir al óxido de grafeno (GO) en base acuosa al 0,2 % de concentración, una porción de sodio para mejorar la conductividad térmica entre capas de grafeno.

Durante el proceso experimental se ha variado la concentración de sodio entre 0.8%, y 2%,

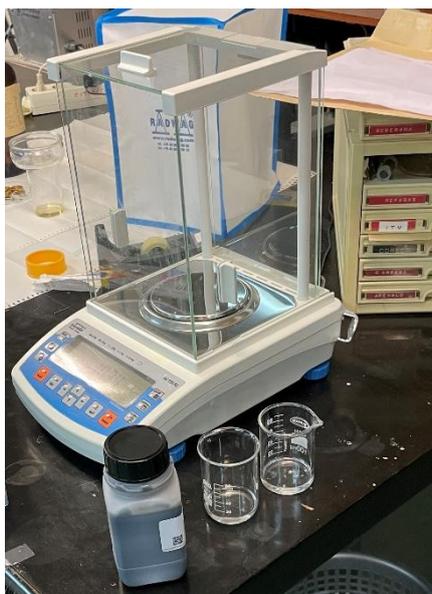


Figura 25 - Balanza de precisión

Disolución de las muestras

Tras realizar el mezclado, en un vaso de precipitados, se introduce en el limpiador ultrasónico, Figura 26 ,modelo EMAG AG durante unas 2 horas a 40°C. El proceso garantiza la homogeneidad de la mezcla.



Figura 26 - - Limpiador sónico

Tras el proceso de sonicación se aplica la solución sobre el sustrato, Figura 27, con un aerógrafo, en una placa calentada a una temperatura que permite evaporar el agua de la solución.



Figura 27 - Preparación de probetas

3.4 Medida de conductividad térmica

Para medir la conductividad térmica se parte de probetas rectangulares de dimensiones 150X10x1 mm. Los puntos de medición se sitúan a 50mm (T_1) y a 90mm(T_2) del foco, Figura 28.

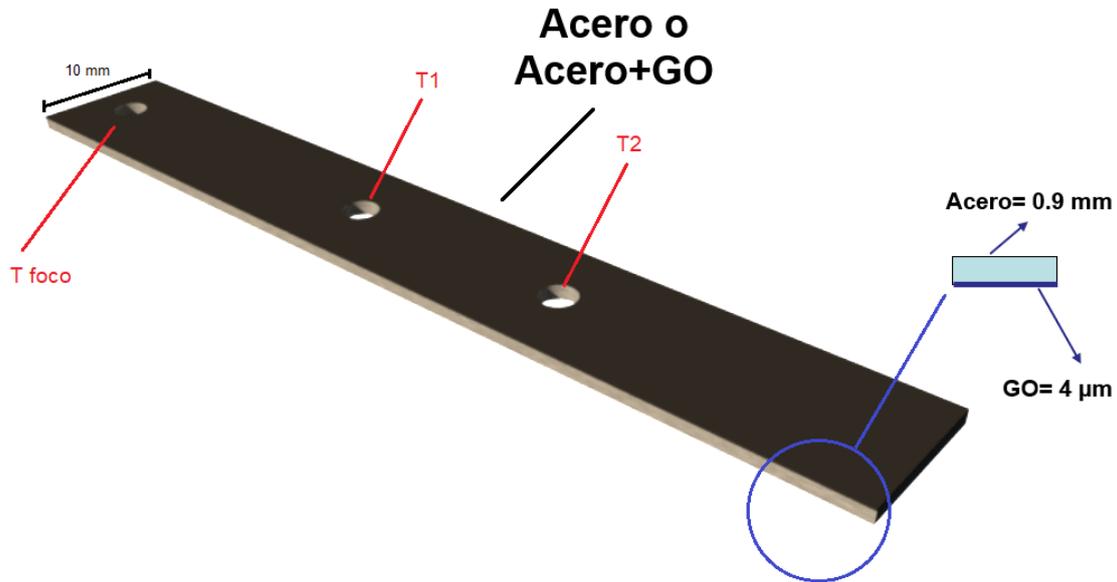


Figura 28 - Morfología de la probeta de ensayo

Se calienta el foco emisor hasta 350°C, temperatura superior a la de servicio de las sartenes, mediante una fuente de calor, hasta que la temperatura se estabilice en toda la barra.

Se apaga la fuente de calor y se deja enfriar hasta temperatura ambiente registrando tres valores con sondas de la temperatura, en T_{foco} , T_1 Y T_2 . Figura 29.

Calculando la diferencia de temperaturas ente T_1 y T_2 (T_1-T_2), y se grafica respecto a la temperatura del foco, podemos comparar la conductividad térmica para diferentes materiales y condiciones de contorno.

Cuanto mayor es T_{foco} , mayor es la diferencia de temperaturas entre T_1 y T_2 .

Se han realizado ensayos sobre diferentes metales, concentración, composición y grosor de la capa de GO

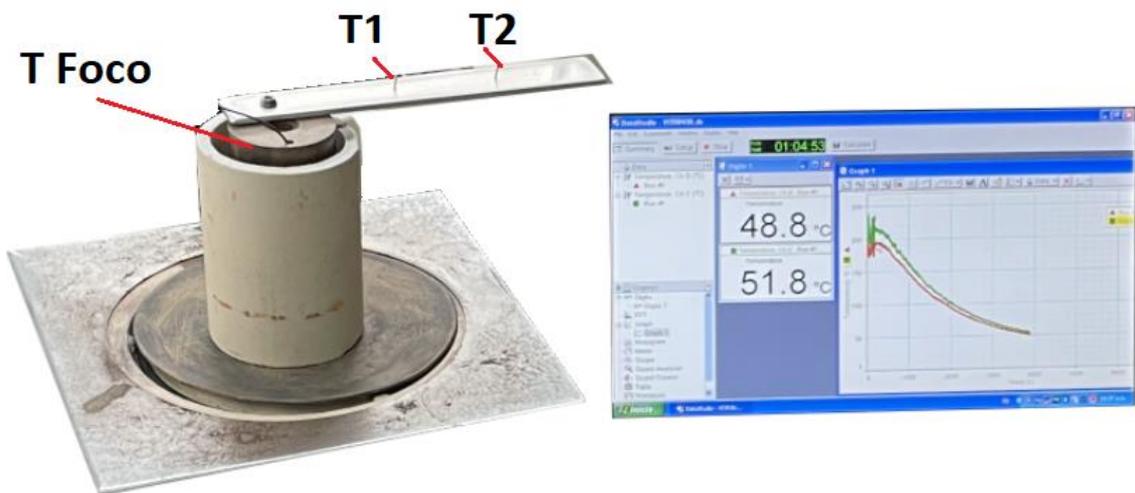


Figura 29 - Ensayo de conductividad térmica

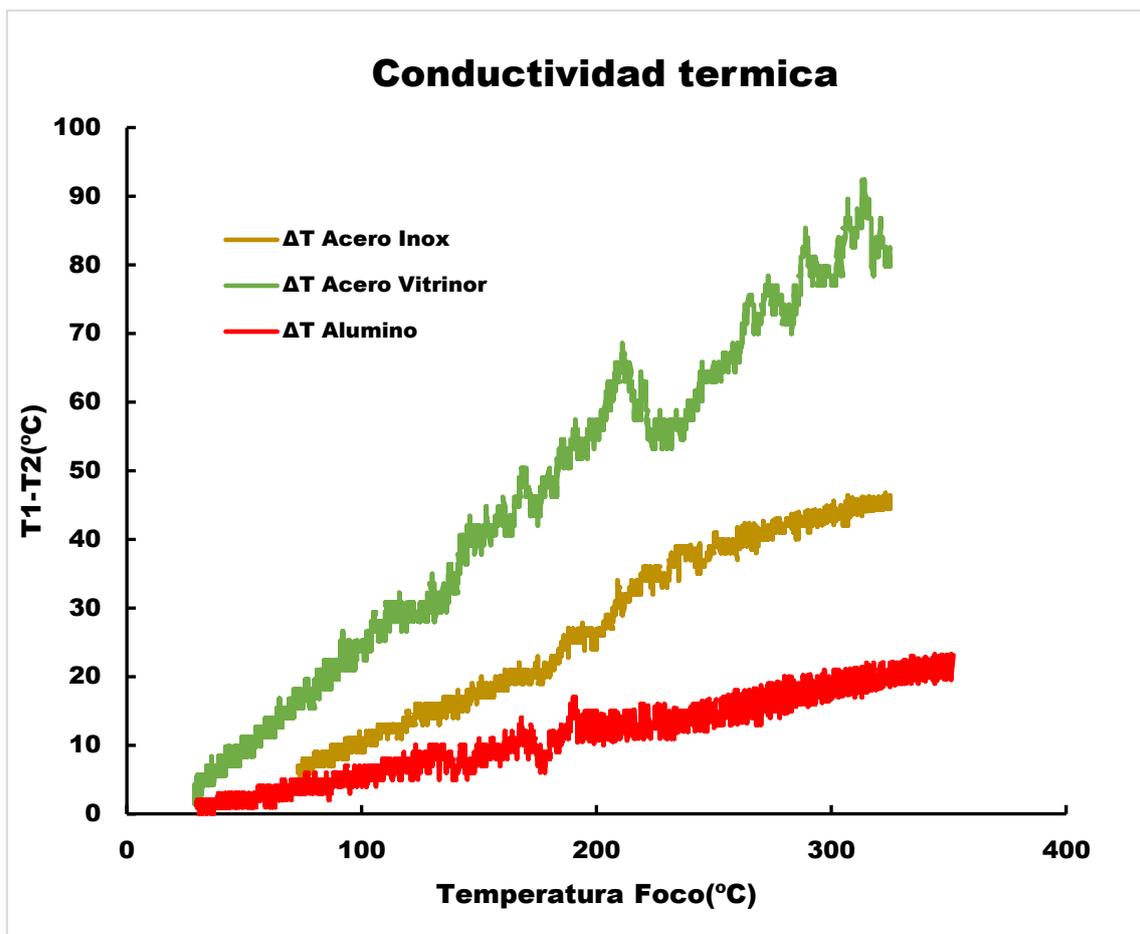


Figura 30 - Diferencias de conductividad térmica entre metales ensayados

3.5 Degradación térmica a 800°C

El proceso de fabricación de las sartenes requiere un calentamiento a 800°C, para aplicar el esmalte y vitrificado. Para saber que efecto tendrá este proceso sobre la microestructura de GO, se ha realizado un ensayo sobre las probetas de acero+GO replicando las condiciones, calentando el material en un horno, Figura 31, a 800°C durante 2 minutos tras lo cual se deja enfriar a temperatura ambiente.



Figura 31 - Horno

3.6 Medida del espesor de la muestra

Se puede emplear también la espectrometría Ramam como indicativo de la homogeneidad del espesor de la capa de GO sobre el sustrato a través del valor de la intensidad de los picos, cuanto más alta la intensidad, más cerca se encuentra

Permite además cuantificar calidad de la capa homogeneidad y tamaño agregados Sp^2

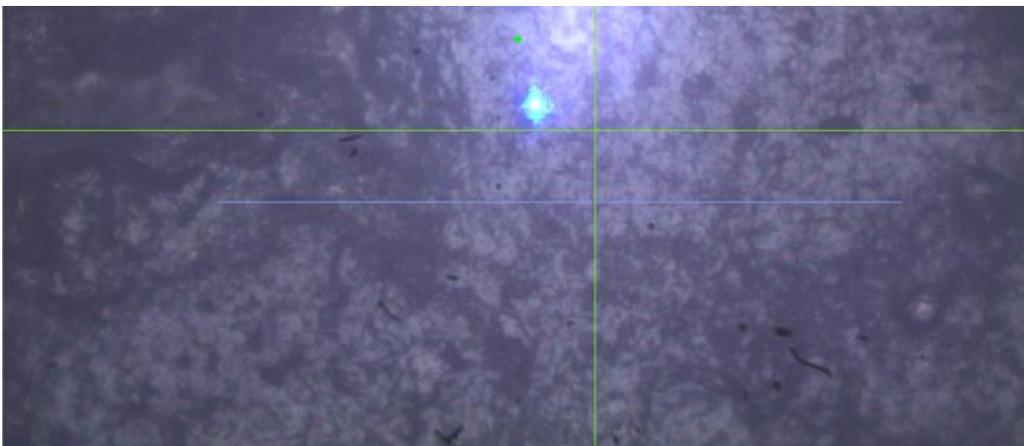


Figura 32 - Línea Gband

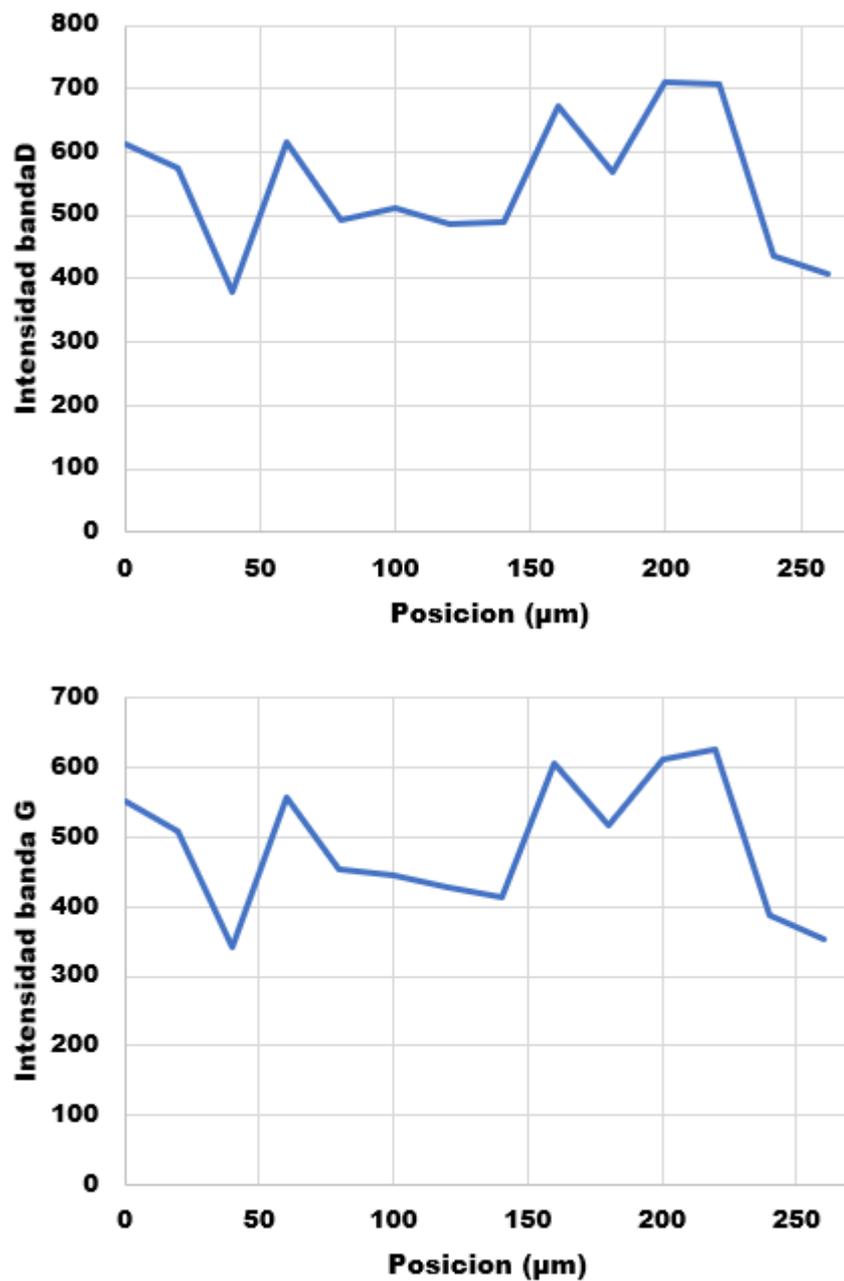


Figura 33 - - Intensidad de la banda G y D de una línea

Con el cociente de las intensidades D/G se puede obtener el tamaño de los orbitales sp²

$$L_a = \frac{100 \cdot o}{227 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)}$$

3.7 Termogravimetría

La termogravimetría es una técnica que se usa para caracterizar las propiedades de los materiales en función de la temperatura en una atmosfera controlada.

Los ensayos se realizaron en atmosfera de aire y en atmosfera de nitrógeno. El equipo Figura 34, cuenta además con un espectrómetro de masas que permite identificar gases tras la degradación térmica.[31]

TERMOGRAVIMETRIA

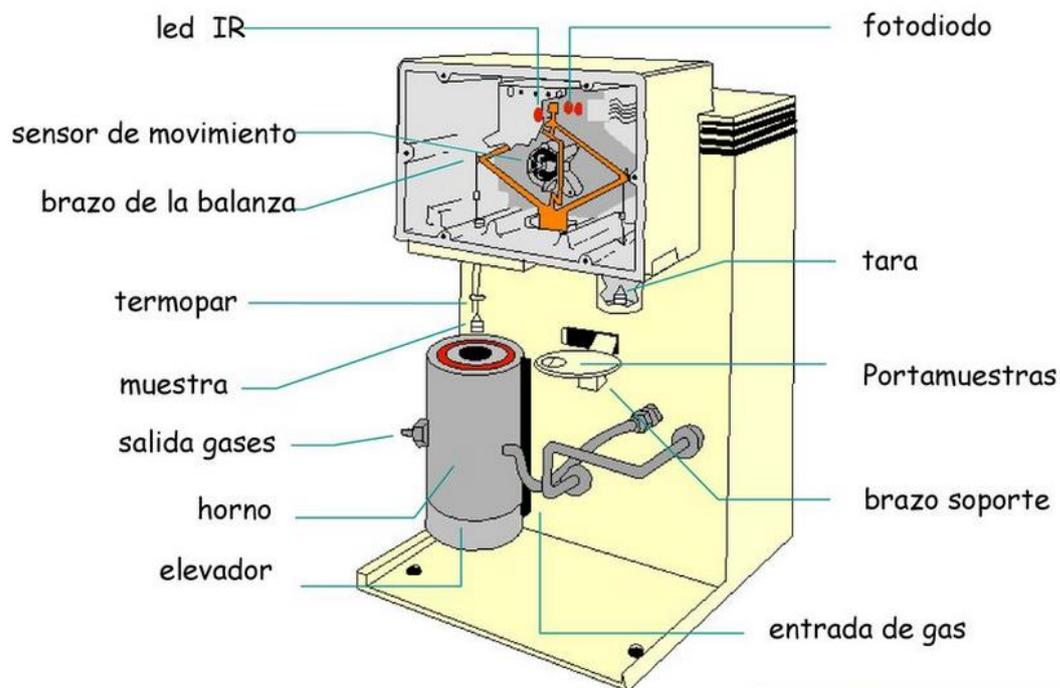


Figura 34 - esquema del equipo de termogravimetría

En este método consiste en medir la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un ciclo de temperatura en atmosfera controlada. Cuenta con un espectrómetro que identifica la composición de los gases producto de la combustión del compuesto.

3.9 Microscopia óptica de barrido (SEM)

Este método emplea un haz de electrones enfocado sobre la superficie en lugar del microscopio óptico que emplea un haz de luz. Esto permite obtener una imagen nítida de gran parte de la muestra y una mayor magnificación.



Figura 35 - Equipo SEM del LADICIM

La preparación de muestras en el SEM es relativamente sencilla si el material es conductor, pues a diferencia del microscopio óptico, no requiere de acabado superficial, aunque en materiales no conductores, se recubre la muestra con una capa de carbón o metal como el oro [32]

Este procedimiento permite obtener micrografías de alta calidad, comprobar la adherencia, número de capas y calidad del GO de las muestras.

El equipo de microscopía SEM utilizado en el LADICIM, Figura 35, de la marca Carl Zeiss tiene una cámara que trabaja a alto y bajo vacío. La columna óptica tiene una potencia de aceleración entre 0.5kV y 30kV con una resolución de hasta 3.0 nm.

Dispone además de un detector de rayos X (EDX) para obtener la composición química elemental de las muestras

3.10 Simulación numérica mediante elementos finitos

Se realizó un modelo de elementos finitos, con el objetivo de obtener una aproximación del reparto de temperaturas para los diferentes materiales y dosificaciones ensayadas.

3.10.1 Calibración del modelo

El primer paso es calibrar el modelo, para ello se reproduce el ensayo experimental de conductividad térmica, Figura 36. Nos permite comprobar y comparar los resultados y extrapolar los datos a otros modelos

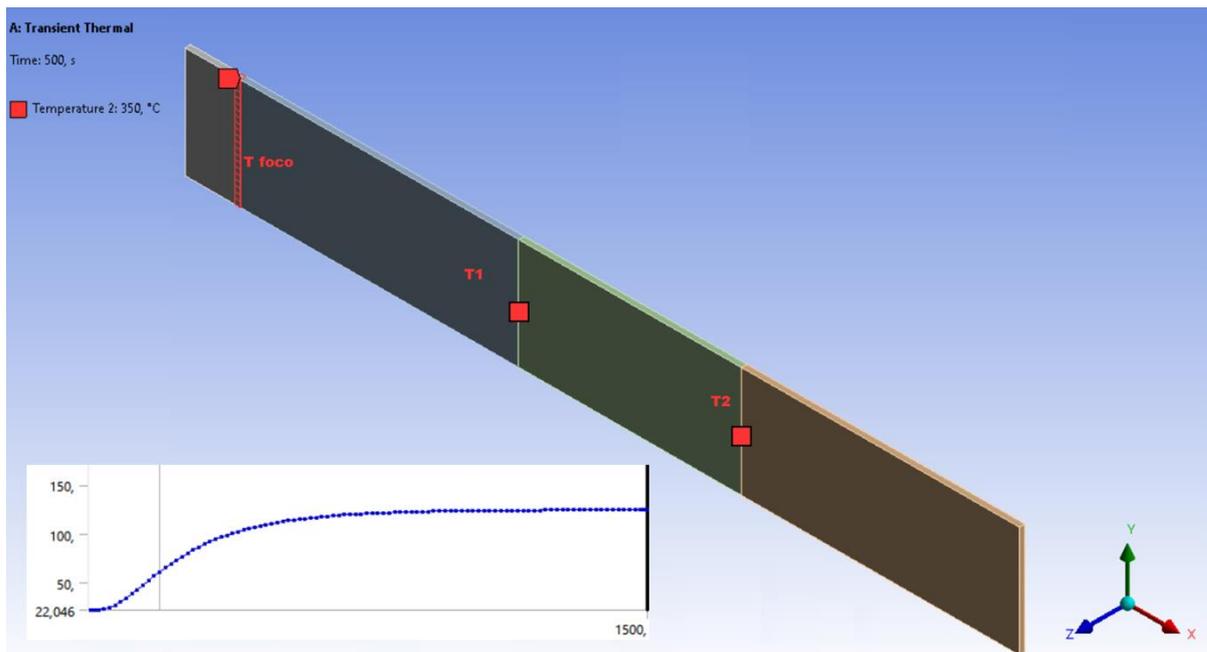


Figura 36 - descripción del modelo

Algunas de las propiedades de los materiales no son conocidas, se parte de los valores por defecto del programa y se ajustan mediante análisis paramétricos, Figura 37.

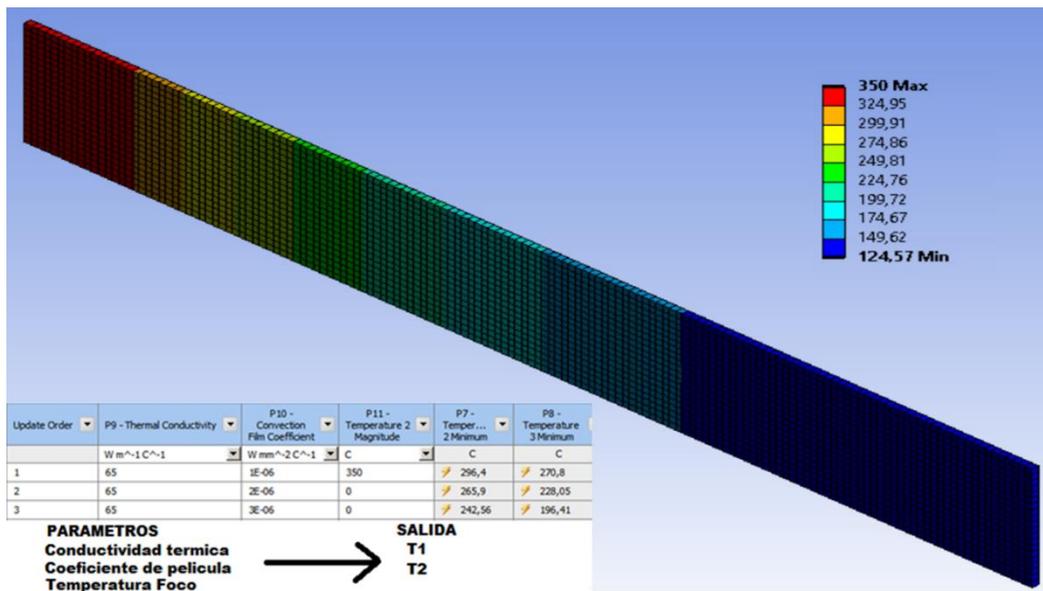


Figura 37 - Calibración del modelo

Tras varias iteraciones se logra obtener una recta T1-T2 que se asemeja a la experimental, Figura 38, así como los propios valores de temperatura T1 T2

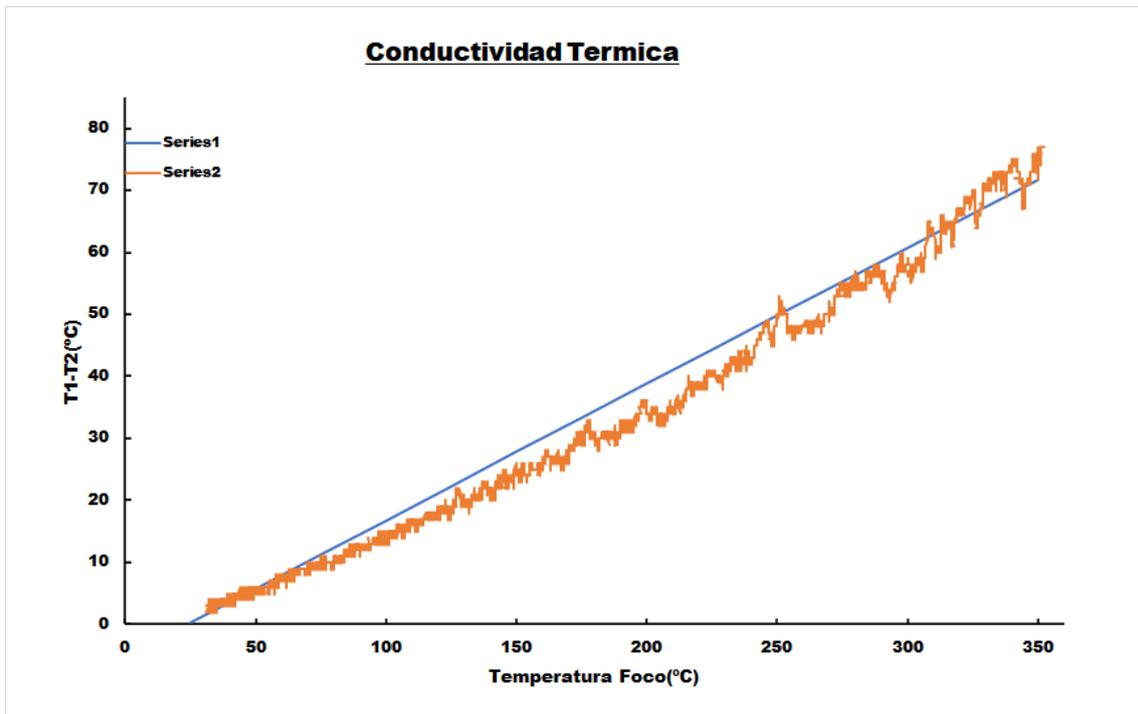


Figura 38 - Conductividad térmica ensayo experimental-simulación numérica

3.10.2 Efecto de la conductividad térmica sobre placa circular

En los ensayos previos sobre la distribución de temperatura en sartenes de inducción, la distribución de la fuente de calor no es uniforme, la inducción actúa sobre un anillo concéntrico, Figura 39.

Se modeliza una placa circular con generación interna de calor en un anillo, para simular el caso experimental

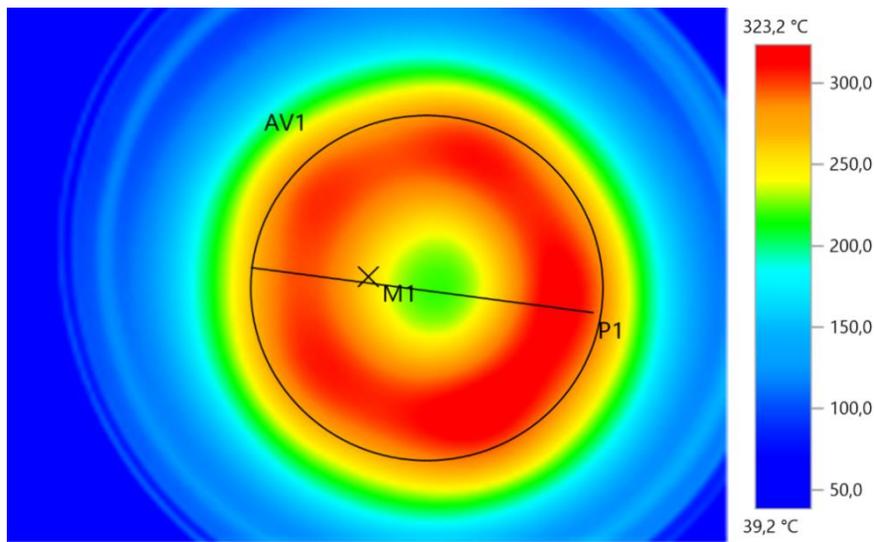


Figura 39 - termografía fondo de sartén

3.10.3 Análisis Termo-mecánico sobre sección 2D de sartén

El análisis sobre la placa circular plana presenta dificultades para obtener parámetros realistas de deformación. La dirección de la deformación esta influenciada por la geometría de la pared de la sartén.

Se plantea un nuevo modelo bidimensional con la geometría aproximada de la sección de una sartén, (Figura 40). El análisis 2D axisimétrico permite realizar un mayado más fino.

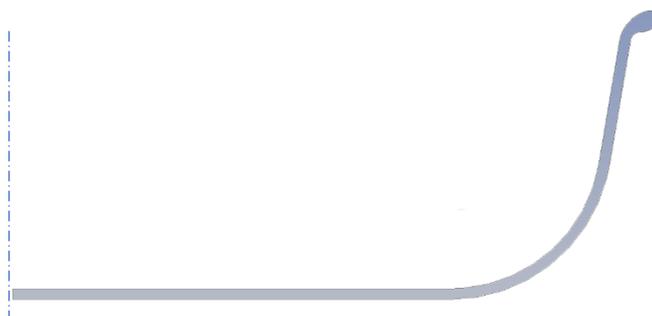


Figura 40 - Sección transversal 2D aproximada de sartén

4. Resultados

Para obtener la dosificación óptima de la capa de GO se actúa sobre las siguientes variables:

- Concentración de Sodio
- Influencia del espesor de GO sobre la conductividad
- Concentración de GO en la solución

4.1 Influencia de la concentración de sodio

El sodio se introduce en la solución para aumentar la conductividad entre capas de GO. Debido a la estructura planar del grafeno, presenta un comportamiento anisótropo, es decir que tiene mucha mejor conductividad en la dirección del plano que entre capas.

Se han caracterizado concentraciones de 0.8% hasta 2% de sodio en la solución de GO. Para concentraciones de en torno a 2% de Na se produce segregación. En La Figura 41 se puede observar dicho fenómeno donde el GO, en negro, queda separado por el Na.

Como primer punto a definir en la dosificación de la capa de GO, es la cantidad de sodio.

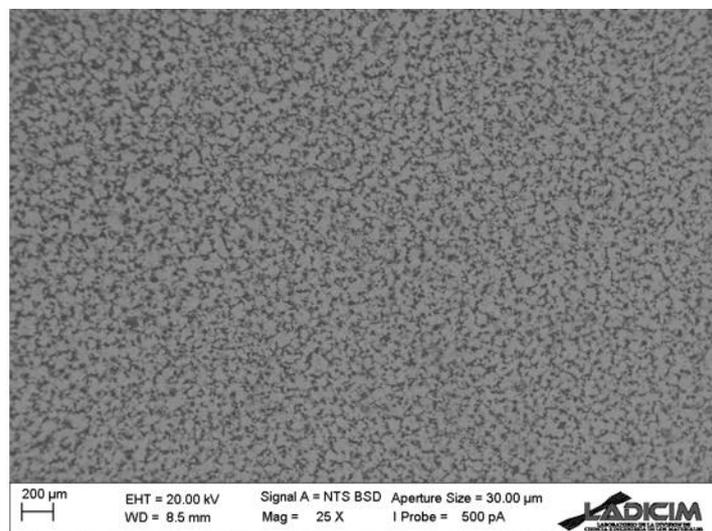


Figura 41 - Muestra de Na 2% Segregada

En la Figura 42 se muestran los resultados del ensayo de conductividad térmica para las diferentes concentraciones de Na. Se observa que resultados son muy dependientes de la dosificación.

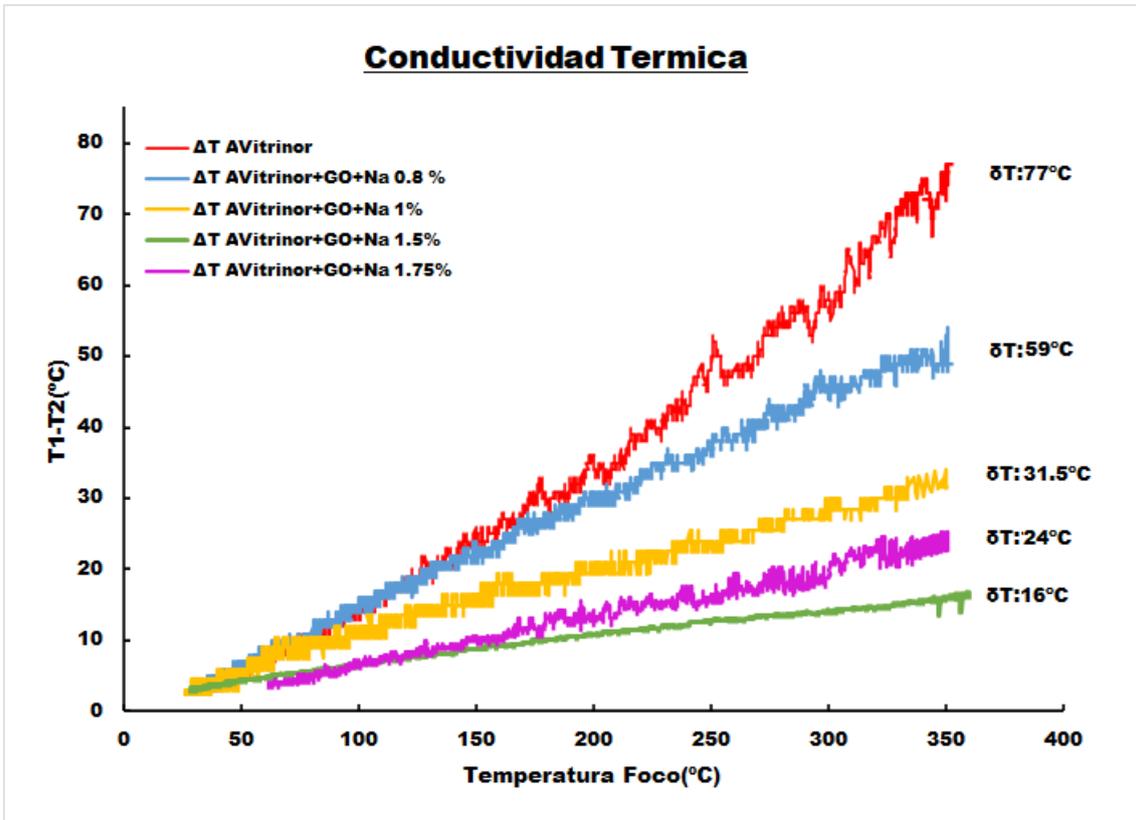


Figura 42 - Ensayo conductividad térmica para diferentes concentraciones de Na

Se observa una mejora en la conductividad hasta llegar a 1.5% de Na, logrando una conductividad térmica de 4.81 veces mayor a la del acero base.

4.2 Influencia de la concentración de GO

En los ensayos previos se utilizó una concentración comercial de GO al 0.2%

Una vez definida la cantidad de sodio optima de 1.5% se prueba a repetir el ensayo con GO comercial del doble de concentración 0.4% en vez de 0.2%. (Figura 43)

Graphene Oxide water dispersion		Graphene Oxide water dispersion	
Concentration	0.4 wt%	Concentration	0.2 wt%
GO Content	4 g	GO Content	0.5 g
Monolayer content (at 0.05 wt%)	>95%	Monolayer content (at 0.05 wt%)	>95%
Solvent	Water	Solvent	Water

Figura 43 - Información de las soluciones empleadas

El resultado es similar, Figura 44, aunque algo peor por lo que nos quedamos con la concentración de 0.2%

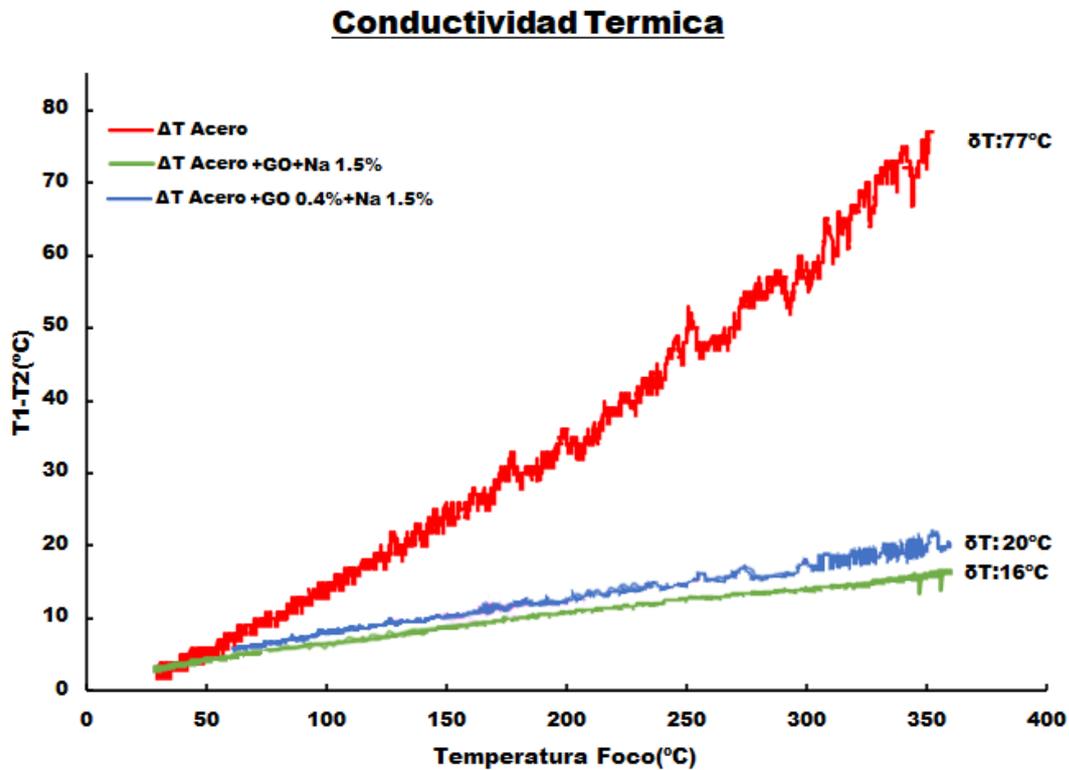


Figura 44 - Efecto de la concentración en la conductividad térmica

4.3 Influencia del espesor de la capa

4.3.1 Medida del espesor de la capa y homogeneidad

Otro de los puntos de interés es caracterizar el grosor de la capa de GO a aplicar sobre el sustrato. Se han seguido diferentes metodologías.

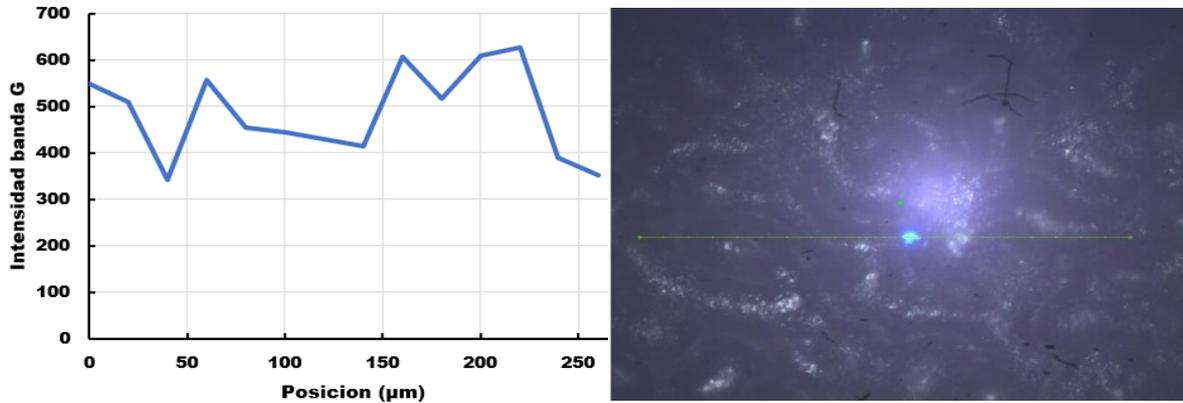


Figura 45 - Intensidad de los picos G para una línea

Se puede comparar con el Raman la intensidad de los picos en una serie de puntos (Figura 45) en línea o en matriz (Figura 46). Esto sirve de indicativo de la uniformidad y calidad de la capa de GO.

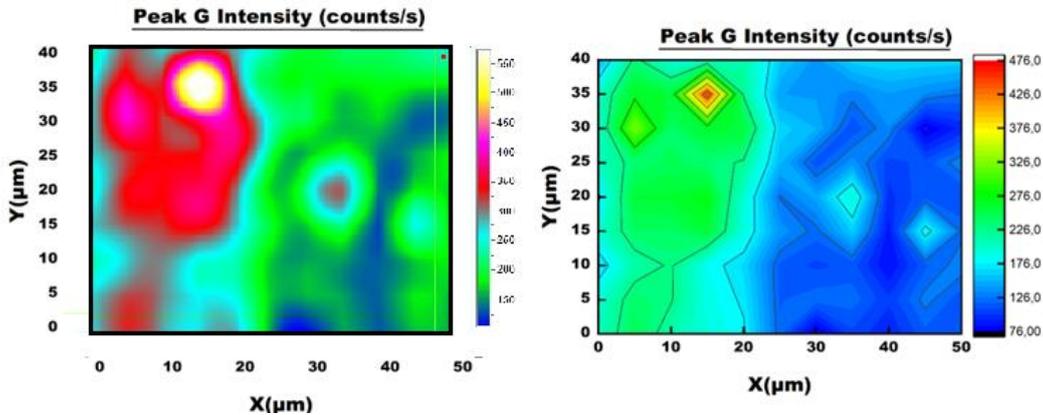


Figura 46 - Mapa de intensidades del Pico G para la concentración de 0.8% de Na

Con el microscopio del SEM se ha estimado el espesor de capas varia de 1 a 3 micras (Figura 47)

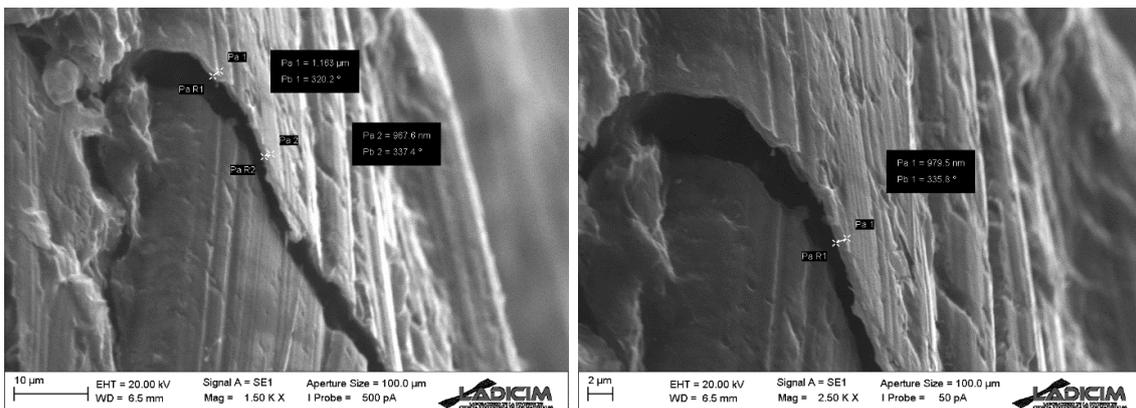


Figura 47 - Medida de espesor de la capa en el SEM

4.3.2 Comparación de diferentes espesores

Se realizan ensayos sobre diferentes espesores para además de reducir el coste, otros factores que involucran a fases futuras del del proyecto, como podría ser reducir el tiempo de secado y lograr una buena apariencia.

Se ha seguido la misma metodología que en apartados previos, con la concentración de 1.5%de Na, (considerada como la óptima en el apartado 4.2).

La forma de controlar el espesor de la capa es midiendo la solución antes de aplicarla en el aerógrafo, se estima que la original es de **30mg**.

Se observa que al disminuir el espesor disminuye un poco la conductividad térmica, (Figura 48) aunque sigue siendo una mejora sustancial sobre el metal base.

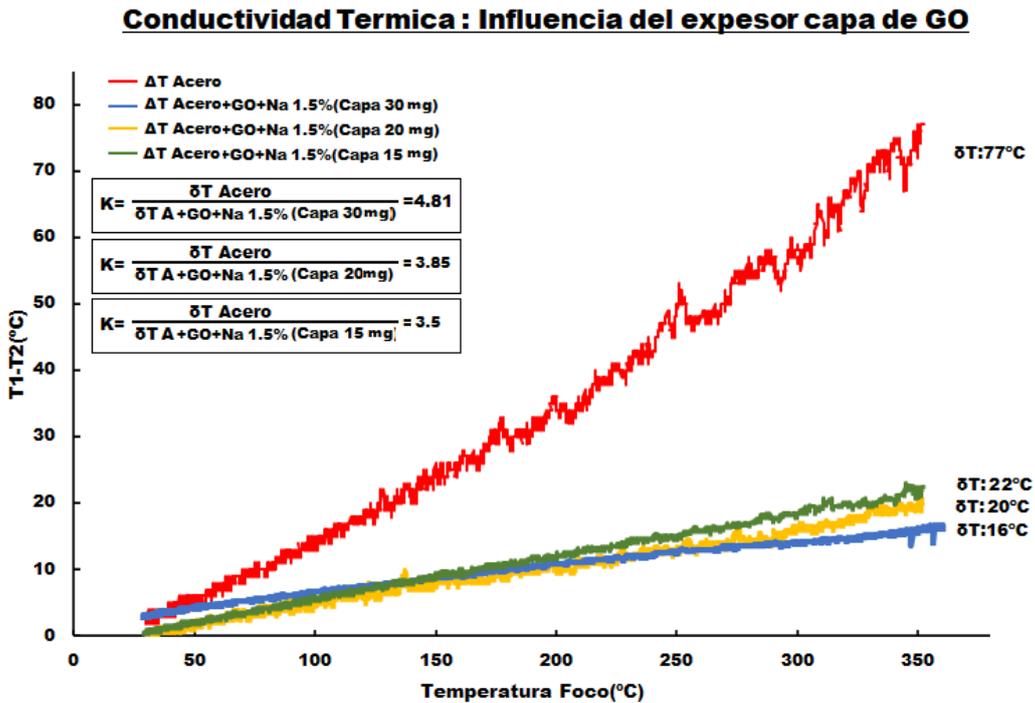


Figura 48 - Variación de la temperatura en función del espesor de la capa

4.4 Efecto de degradación térmica

Como se comentó en el apartado de desarrollo experimental, se probó a calentar la probeta hasta 800° pues el proceso de fabricación de las sartenes lo requiere.

En la espectrometría Raman se ha observado la destrucción de la microestructura de óxido de grafeno, se destruyen los grupos funcionales de oxígeno, Figura 49.

En la figura de la derecha de la Figura 49 se observa la transformación del GO-0.8%Na, desaparecen la banda D Y G características del GO después del tratamiento térmico y obtenemos una espectrometría Ramam con un pico centrado a una frecuencia 1400hz.

Del análisis raman además podemos extraer que hay una mayor distancia entre capas de 0.34nm a 0.89nm, producido por el Na de la solución y el grado de oxidación producido por la temperatura

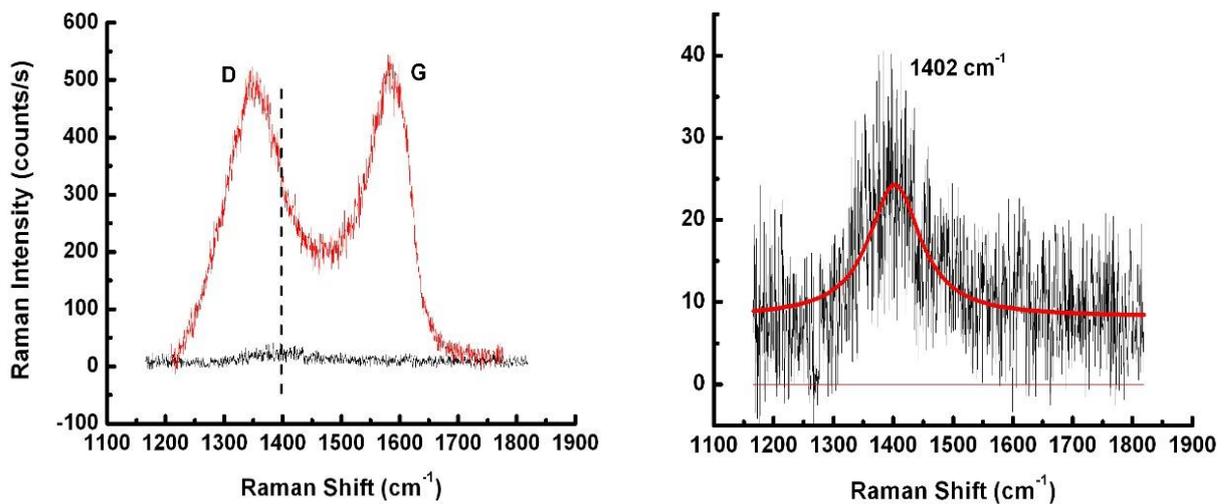


Figura 49 - Comparación espectro Raman tras 800°C

En el ensayo de termogravimetría, con atmosfera de aire, se produce una descomposición a partir de 550°C, donde se forma Co2, indicativo de combustión, Figura 50.

En el análisis en atmosfera de nitrógeno no se produce descomposición esto es un indicativo de que, si la capa de grafito queda perfectamente aislada del aire, podría superar el proceso térmico

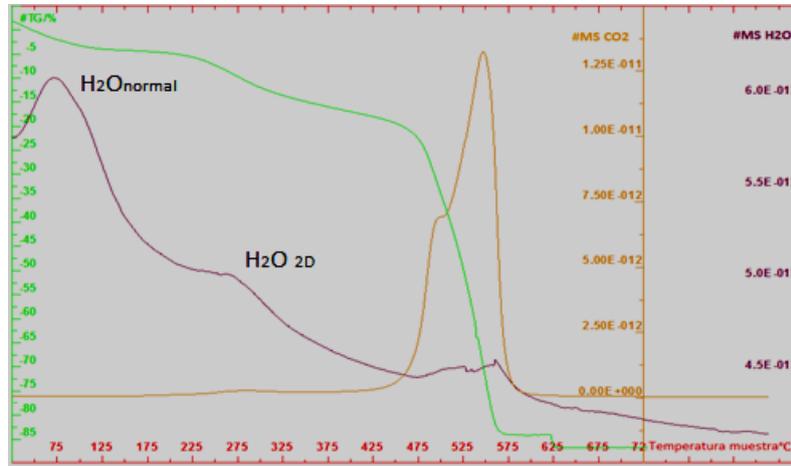


Figura 50 - Termogramas de la superficie de la muestra

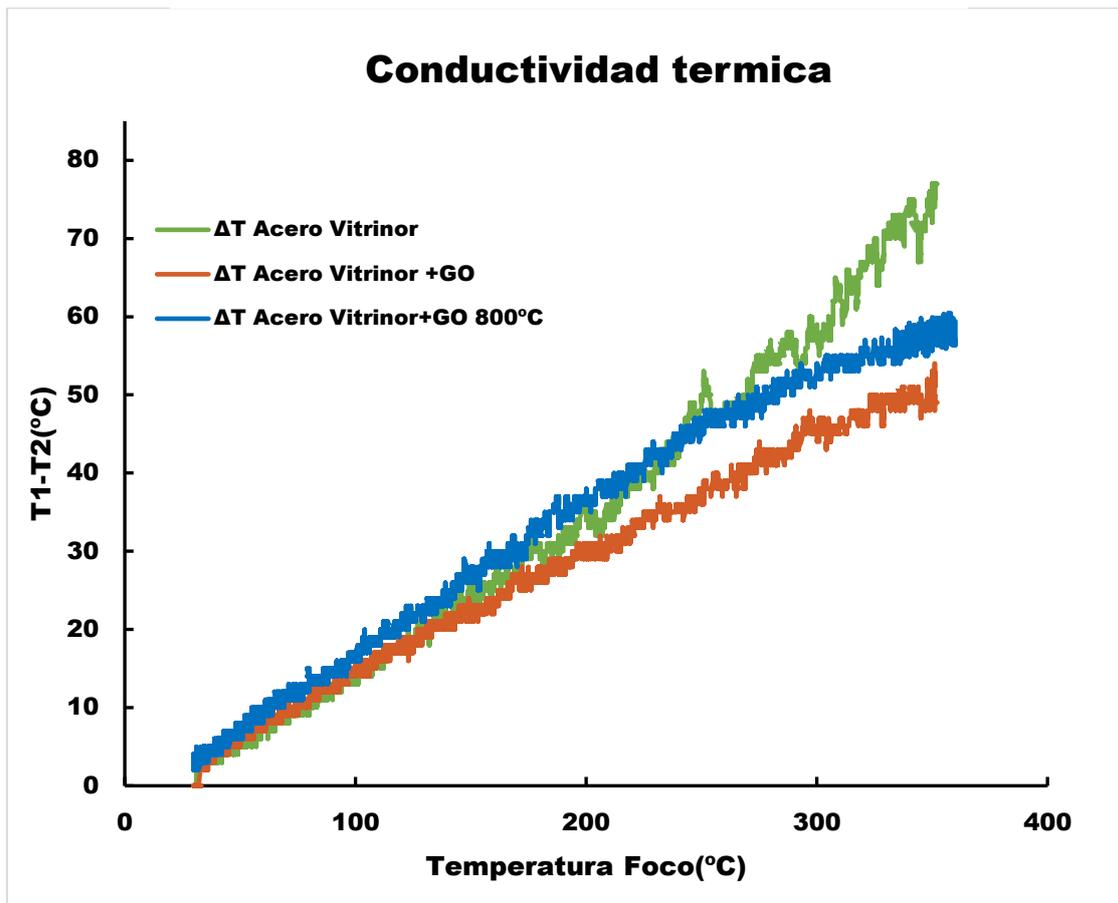


Figura 51 - comparación conductividad térmica

4.5 Simulación numérica

Los análisis por elementos finitos realizados son cualitativos y no representan datos reales por que no recoge todas los condicionales presentes en los procesos térmicos, por lo que no pueden remplazar los ensayos experimentales

Sin embargo, un modelo calibrado, permite comparar varios escenarios y obtener márgenes de mejora posibles y estudiar optimizaciones de forma más eficiente.

Del análisis térmico sobre placa circular, descrito en el apartado **3.10.2**, con la temperatura del centro de la placa circular, se obtienen una curvas de calentamiento del acero base y del acero+GO para las mismas condiciones de contorno.

El acero+GO obtiene un tiempo de calentamiento para 100°C de **34 seg**, con respecto a **54 seg**, del acero solo(Figura 52).

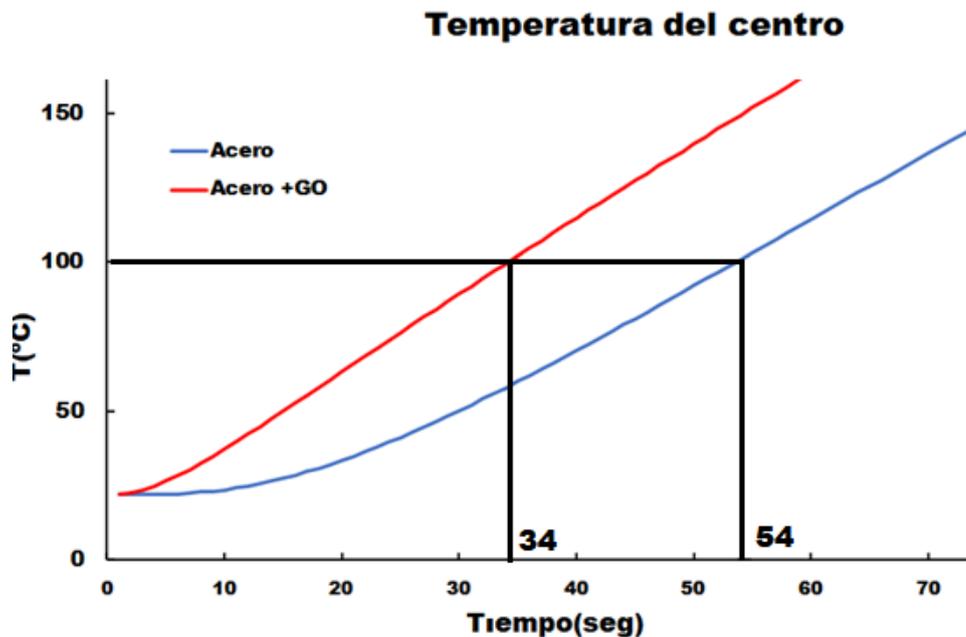


Figura 52 - Comparación tiempo de calentamiento

Se realiza el análisis termo-mecánico bidimensional, descrito en el apartado **3.10.3**.

Se obtiene el estado tensional debido a la temperatura. Se generan unas tensiones de **148 MPa** para el Acero y de **52MPa** para el Acero +GO, una mejora de factor **2,85**, Figura 53.

respecto a la deformación, en la dirección Y para el **Acero** se obtiene una deformación total de **0.66mm**, y para el **Acero+GO** un resultado de **0.26mm**, un factor de **2.53** de mejora.

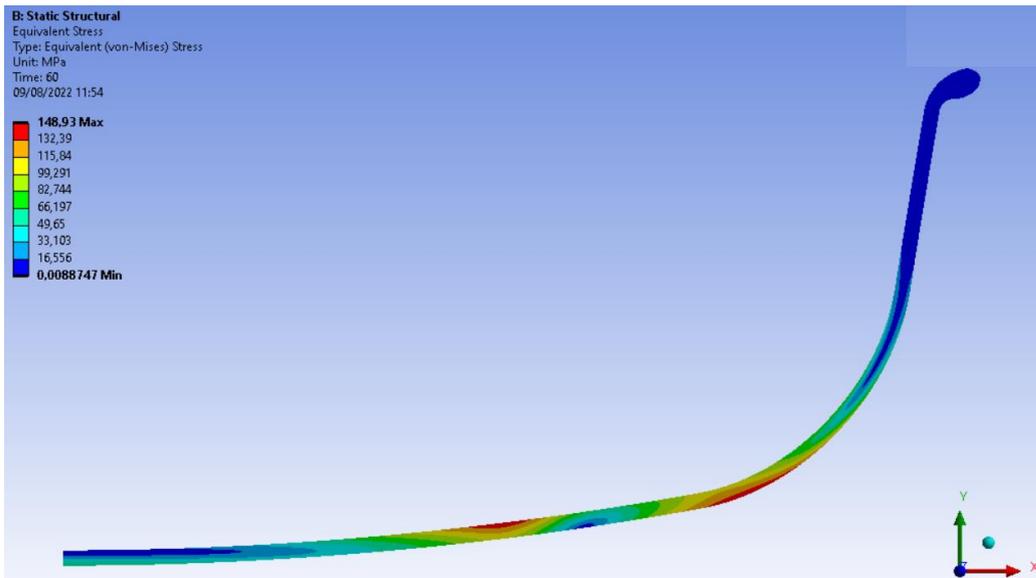


Figura 53 - Tensiones resultantes tras el análisis

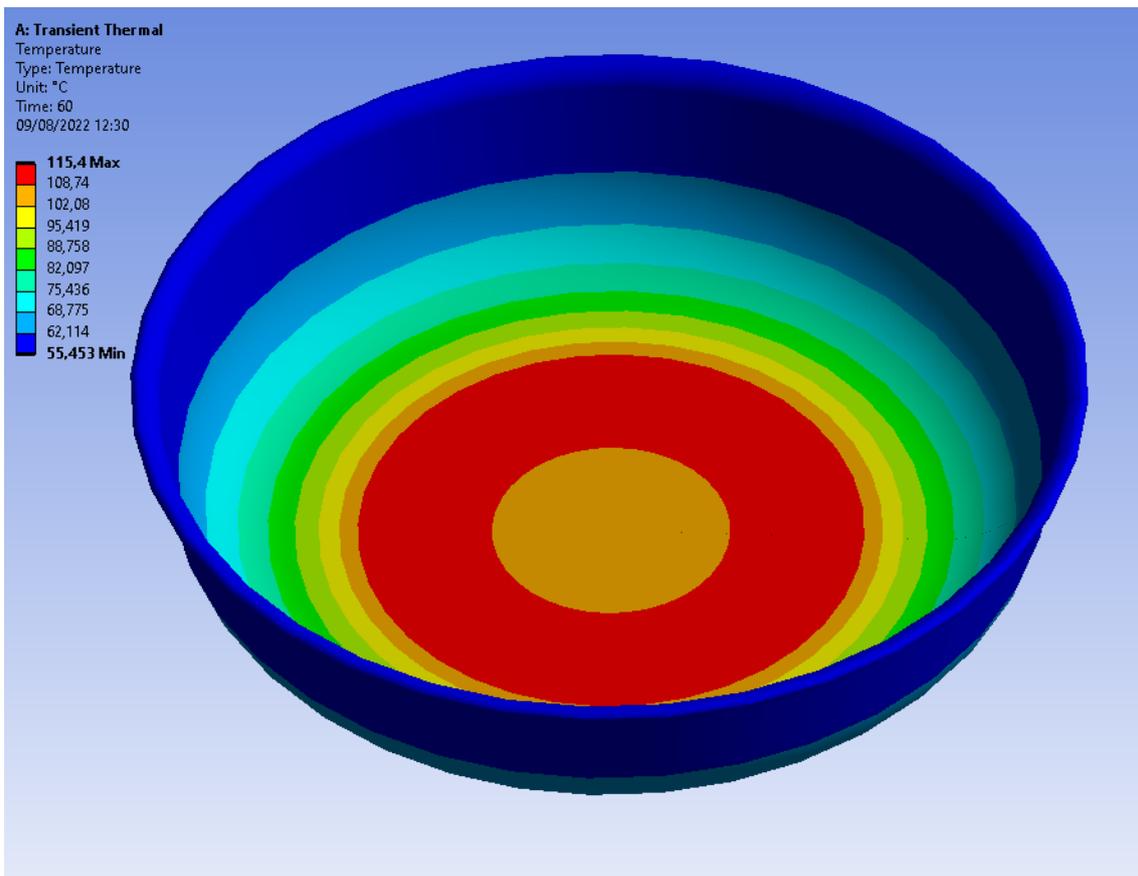


Figura 54 - Distribución de temperatura geometría axiomática

5. Conclusiones

En el trabajo se ha logrado el objetivo de mejorar de forma significativa la conductividad térmica del acero al aplicar el recubrimiento. Con la dosificación del 1.5 % de Na se consigue una mejora de factor 4.8 sobre el valor inicial sin recubrimiento.

- A partir de 1.5% de Na en solución se empeora la conductividad térmica por el proceso de segregación.
- En la espectrometría raman se ha obtenido una distribución homogénea de óxido de grafito para las distintas dosificaciones, indicando que la metodología de aplicación mediante aerógrafo es válida.
- Con la dosificación de 0.2 % en peso de GO de la solución comercial se han obtenido mejores resultados que con la de 0.4%.
- Con respecto a la degradación térmica a 800°C (temperatura requerida en el proceso de esmaltado de la sartén), los ensayos de termogravimetría indican que la capa de GO se destruye al aire a partir de unos 500°C. Si se le aplica un recubrimiento que lo aisle, (que también forma parte del proceso de fabricación), no se degrada. Una prueba preliminar de esmaltado sobre una probeta indica que es posible.
- Con respecto al espesor de la capa de GO, la capa de 30 mg dio el mejor resultado, aunque la de 20 y 15 mg se aproximan, permitiendo para una posible optimización en una segunda fase del proyecto con otros condicionantes.
- En la simulación numérica se obtuvo una mejora significativa en el tiempo de calentamiento, con factor 1.6. Se mejora además la distribución de temperaturas que afecta disminuyendo las tensiones en la sartén de factor 2.5. lo que contribuye a una mayor durabilidad de la sartén.

Agradecimientos

Agradezco a mis directores Diego Ferreño, y Jesús Gonzalez así como a Ana Cimentada, Fernando Rodríguez y Carlos Thomas, por permitirme formar parte del proyecto durante estos meses . Y a Jose A. Saiz Aja, así como al resto de integrantes de LADICIM por su disponibilidad y ayuda

6. Bibliografía

- [1] S. Bagheri, Caracterización de nanocomposites de óxido de grafeno y polimetilmetacrilato mediante espectroscopía Raman, (2021).
- [2] H. Torres-Silva, J.L. López-Bonilla, Graphene chiral elements | Aspectos quirales del grafeno, *Ingeniare*. 19 (2011) 67–75. <https://doi.org/10.4067/s0718-33052011000100008>.
- [3] Hermenegildo Rodríguez Galbarro, Propiedades y Aplicaciones del Grafeno, (n.d.). <https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn119.html>.
- [4] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications, *Advanced Materials*. 22 (2010) 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
- [5] J. Tutor Sanchez, Grafeno : sueño o realidad de la nanotecnología, *Anales de Mecanica y Electricidad*. (2010) 40–44.
- [6] Graphene Oxide: Introduction and Market News, (2022). <https://www.graphene-info.com/graphene-oxide>.
- [7] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature*. 442 (2006) 282–286. <https://doi.org/10.1038/nature04969>.
- [8] R. Ribeiro, J.M. Poumirol, A. Cresti, W. Escoffier, M. Goiran, J.M. Broto, S. Roche, B. Raquet, Unveiling the magnetic structure of graphene nanoribbons, *Phys Rev Lett*. 107 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.086601>.
- [9] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, properties and potential of graphene, *Carbon N Y*. 48 (2010) 2127–2150. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>.

- [10] applynano solutions, Métodos De Obtención Del Grafeno, (2020). <https://applynano.com/metodos-de-obtencion-del-grafeno/>.
- [11] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, Honeycomb carbon: A review of graphene, *Chem Rev.* 110 (2010) 132–145. <https://doi.org/10.1021/cr900070d>.
- [12] Revista Coolscience nº 1., Grafeno, una breve historia, (n.d.). <http://cienciaypresencia.blogspot.com/2015/02/grafeno-una-breve-historia.html>.
- [13] D.C. Marcano, D. v. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano.* 4 (2010) 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.
- [14] X. Colom, J. Cañavate, M.J. Lis, G. Sanjuan, I. Gil, Análisis estructural de Óxidos de Grafeno (GO) y Óxidos de Grafeno reducidos (rGO), *Afinidad.* 77 (2020).
- [15] V.B. Mohan, K. tak Lau, D. Hui, D. Bhattacharyya, Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations, *Compos B Eng.* 142 (2018) 200–220. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.013>.
- [16] C. Alcolea-Sánchez, Obtención de grafeno mediante métodos químicos de exfoliación., (2013) 160.
- [17] L.H. Ingaramo, Transporte de carga en nanoestructuras de carbono en presencia de defectos por, (2016).
- [18] V.G. Pratheep, T. Tamilarasi, E.B. Priyanka, S. Thangavel, G. Pranesh, Study of heat transfer characteristics on steel tube boilers by the application of zinc oxide and graphene coatings, *Multiscale and Multidisciplinary Modeling, Experiments and Design.* 5 (2022) 91–104. <https://doi.org/10.1007/s41939-021-00090-w>.
- [19] A. Jaikumar, A. Gupta, S.G. Kandlikar, C.-Y. Yang, C.-Y. Su, Scale effects of graphene and graphene oxide coatings on pool boiling enhancement mechanisms, *Int J Heat Mass Transf.* 109 (2017) 357–366. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.01.110>.
- [20] J. Xu, J. Mo, H. Yin, Y. Ma, Z. Yin, Study on Enhancement of Heat Dissipation Capacity of Radiating Substrate with Graphene Composite Coating, in: *2nd IEEE Conference on Energy Internet and Energy System Integration, EI2 2018 - Proceedings*, 2018. <https://doi.org/10.1109/EI2.2018.8582198>.
- [21] M. Zhou, T. Lin, F. Huang, Y. Zhong, Z. Wang, Y. Tang, H. Bi, D. Wan, J. Lin, Highly conductive porous graphene/ceramic composites for heat transfer and thermal energy storage, *Adv Funct Mater.* 23 (2013) 2263–2269. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202638>.

- [22] W.-J. Yao, B.-Y. Cao, Thermal wave propagation in graphene studied by molecular dynamics simulations, *Chinese Science Bulletin*. 59 (2014) 3495–3503. <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0472-6>.
- [23] Jesus de La Fuente, The Applications of, and uses for Graphene, (n.d.). <https://www.graphenea.com/pages/graphene-uses-applications#.YvYktBxBxZV>.
- [24] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. (2009) 11–19. https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002.
- [25] P. Fernández Díez, *Ingeniería térmica y de fluidos*, (1992) 257–276.
- [26] P Atkins and J De Paula, *Physical Chemistry*, WH Freeman and Company, Nueva York, 2006.
- [27] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [28] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys Rep.* 473 (2009) 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.
- [29] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys Rev Lett.* 97 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [30] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *Journal of Chemical Physics*. 53 (1970) 1126–1130.
- [31] El análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA), (2007). <https://www.quiminet.com/articulos/el-analisis-termogravimetrico-tg-y-termico-diferencial-dta-20473.htm>.
- [32] U. de Burgos, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), (2020). <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb>.
- [33] H. He, J. Klinowski, M. Forster, and A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.* **287**, 53, (1998).
- [34] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4477, (1998).
- [35] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature* **442**, 282 (2006).
- [36] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. Piner, K. M. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon* **45**, 1558 (2007).

- [37] H. Yamaguchi, G. Eda, C. Mattevi, H. K. Kim, and M. Chhowalla, *ACS Nano* **4**, 524 (2010).
- [38] W. W. Li, X. M. Geng, Y. F. Guo, J. Z. Rong, Y. P. Gong, L. Q. Wu, X. M. Zhang, P. Li, J. B. Xu, G. S. Cheng, M. T. Sun, and L. W. Liu, *ACS Nano* **5**, 6955 (2011).
- [39] S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. E. Wu, S. F. Chen, C. P. Liu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **7**, 1888 (2007).
- [40] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A. A. Balandin, and R. S. Ruoff, *Nature Mater.* **11**, 203 (2012).
- [41] D. L. Nika and A. A. Balandin, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 233203 (2012).
- [42] G. Brumfiel, *Nature* **458**, 390 (2009).
- [43] V. Goyal and A. A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 073113 (2012).
- [44] K. M. F. Shahil and A. A. Balandin, *Solid State Commun.* **152**, 1331 (2012).
- [45] R. Gulotty, M. Castellino, P. Jagdale, A. Tagliaferro, and A. A. Balandin, *ACS Nano* **7**, 5114 (2013).
- [46] C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.* **7**, 3499 (2007).
- [47] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, and G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5856 (2008).
- [48] R. Prasher, *Science* **328**, 185 (2010).