

Universidad Católica de Santa María
Facultad de Ciencias e Ingenierías Físicas y Formales
**Escuela Profesional de Ingeniería Mecánica, Mecánica-
Eléctrica y Mecatrónica**



ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE GRAFENO EN BATERÍAS

Tesis presentada por el Bachiller:

Miranda Fernández, Jorge Luis

Para optar el Título Profesional de
Ingeniero Mecánico

Asesor:

**Ing. Alcázar Rojas, Hermann
Enrique**

Arequipa – Perú

2021

UCSM-ERP

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA
INGENIERIA MECANICA, MECANICA-ELECTRICA Y MECATRONICA
TITULACIÓN CON TESIS
DICTAMEN APROBACIÓN DE BORRADOR

Arequipa, 20 de Agosto del 2021

Dictamen: 001227-C-EPIMMEM-2021

Visto el borrador del expediente 001227, presentado por:

2012601191 - MIRANDA FERNANDEZ JORGE LUIS

Titulado:

ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE GRAFENO EN BATERÍAS.

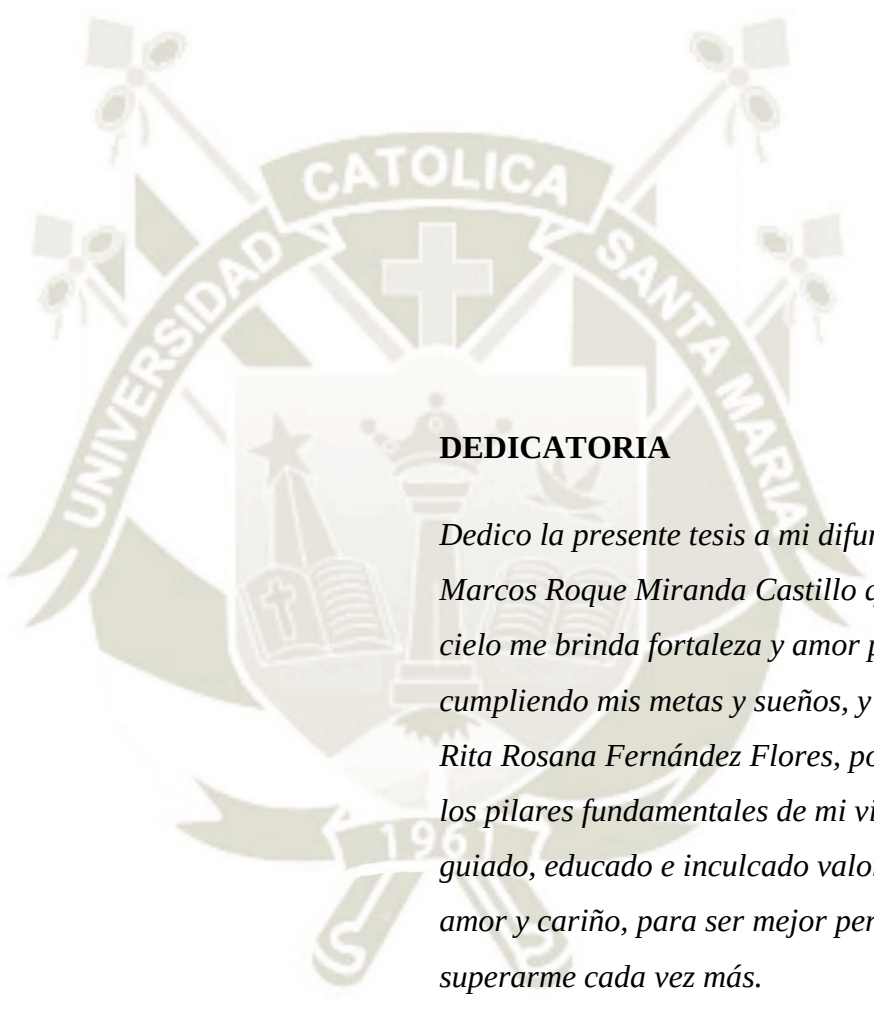
Nuestro dictamen es:

APROBADO

1469 - CHIRE RAMIREZ EMILIO
DICTAMINADOR

1634 - ALCAZAR ROJAS HERMAN
ENRIQUE DICTAMINADOR





DEDICATORIA

Dedico la presente tesis a mi difunto padre Marcos Roque Miranda Castillo que desde el cielo me brinda fortaleza y amor para seguir cumpliendo mis metas y sueños, y a mi madre Rita Rosana Fernández Flores, porque ellos son los pilares fundamentales de mi vida que me han guiado, educado e inculcado valores con mucho amor y cariño, para ser mejor persona cada día y superarme cada vez más.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por haberme permitido vivir cada día con esa fe y esperanza incondicional, gracias por tu amor y bondad que me hacen despertar cada día no solo con vida, sino también con mucha alegría y entusiasmo de superar cada obstáculo en este gran camino que se llama vida, para mejorar como ser humano y crecer en cada prueba que me pongas.

Agradezco infinitamente y con todo mi corazón a mi padre Marcos Roque Miranda Castillo, que ya no está junto a mí físicamente, pero es un ángel el cual cuida y guía mi camino desde el cielo, a mi madre Rita Rosana Fernández Flores quien es mi principal motor y motivación de mis sueños, gracias por su esfuerzo y dedicación para educarme, gracias por siempre confiar y creer en mí en todo momento, y a su vez poder darme la oportunidad de demostrarles y dedicarles cada uno de mis logros y sueños que voy cumpliendo.

Quiero agradecer a mi profesor y asesor de tesis Ing. Herman Enrique Alcázar Rojas, quien con sus conocimientos impartidos y apoyo me guió en cada etapa de este proyecto con esa férrea voluntad de hacer bien las cosas para alcanzar los mejores resultados.

Agradezco a mi familia y a las personas especiales, que me brindaron su apoyo y sus ánimos para hacer este proyecto realidad.

RESUMEN

La nanotecnología es una ciencia que estudia y manipula los nuevos materiales a escala nanométrica (entre 1 y 100 nm.), hecho que se ha producido con el paso del tiempo, debido a que se han desarrollado diferentes técnicas experimentales, lo que permite la obtención y preparación de nanomateriales, como también técnicas de caracterización, las cuales nos hacen posible identificar y visualizar por medio de imágenes los tamaños y la calidad de material obtenido, mediante esto se decide el correcto uso y aplicación en las diferentes áreas como medicina, industrias, química, electrodomésticos, entre otras.

Por otro lado, el desarrollo de las baterías, si bien hay diferentes tipos de baterías en la actualidad que pueden almacenar grandes cantidades de energía, presentan las desventajas que son muy grandes, pesadas y liberan energía de forma muy lenta; lo cual genera la investigación de otros materiales que presenten ser más eficientes, potentes y a la vez tener una vida útil más prolongada.

En el documento, se espera que el grafeno sea utilizado con mayor consideración en la aplicación de almacenamiento de energía, teniendo en cuenta que este material brindara una mayor autonomía y menor tiempo de carga a comparación de las baterías utilizadas hasta la actualidad, para esto se ha realizado un análisis exhaustivo de recopilación de información de las baterías de grafeno, con la finalidad de describir los diferentes métodos de obtención de grafeno como también a su vez identificar la utilización del grafeno en las baterías.

Palabras Clave: Nanotecnología, nanomateriales, técnicas experimentales, técnicas de caracterización, almacenamiento de energía, batería, grafeno, autonomía, carga.

ABSTRACT

Nanotechnology is a science that studies and manipulates new materials on a nanometric scale (between 1 and 100 nm.), A fact that has occurred over time, due to the fact that different experimental techniques have been developed, which allows obtaining and preparation of nanomaterials, as well as characterization techniques, which make it possible for us to identify and visualize through images the sizes and quality of the material obtained, through this the correct use and application in different areas such as medicine, industries, is decided. chemistry, electrical appliances, among others.

On the other hand, the development of batteries, although there are different types of batteries today that can store large amounts of energy, have the disadvantages that they are very large, heavy and release energy very slowly; which generates the investigation of other materials that appear to be more efficient, powerful and once have a longer useful life.

In the document, it is expected that graphene will be used with greater consideration in the application of energy, taking into account that this material will provide greater autonomy and less charging time compared to the batteries used to date. an exhaustive analysis of the information gathering of graphene batteries, in order to describe the different methods of obtaining graphene as well as to identify the use of graphene in batteries.

Keywords: Nanotechnology, nanomaterials, experimental techniques, characterization techniques, energy storage, battery, graphene, autonomy, charge.

ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMIENTOS	iv
RESUMEN.....	v
ABSTRACT.....	vi
ÍNDICE	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS	xiv
ABREVIATURAS Y LISTAS DE SÍMBOLOS.....	xv
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1 MARCO METODOLÓGICO	3
1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	3
1.2 JUSTIFICACIÓN	3
1.3 ALCANCES	4
1.4 LIMITACIONES.....	4
1.5 HIPÓTESIS	4
1.6 OBJETIVOS	5
1.6.1 Objetivo General.....	5
1.6.2 Objetivos Específicos	5
1.7 ANTECEDENTES	5
1.7.1 Situación Actual	6
1.7.2 Búsqueda y Análisis de Información en AIE y OEP	8
1.8.2.1 Tendencias de Documentos de Patentes a Nivel Mundial.....	9
1.8.2.2 Tendencias de Patentes en los Principales Países Líderes.....	11
1.8.2.3 Tendencias de Patentes en las Compañías de los Principales Países Líderes	12
1.7.3 Búsqueda y Análisis de Información en Patent Inspiration.....	13
1.8.3.1 Tendencias de Documentos de Patentes a Nivel Mundial.....	13
1.8.3.2 Tendencia de Patentes en las Áreas Tecnológicas a Nivel Mundial	15
Capítulo 2 MARCO TEÓRICO	16
2.1 BATERÍAS.....	16
2.1.1 Almacenamiento de Energía.....	16
2.1.2 Sistema de Almacenamiento de Energía basados en Baterías.....	21
2.1.2.1 Historia de las Baterías	21
2.1.2.2 Definición y Clasificación de la Batería Eléctrica.....	30
2.1.2.2.1 Pilas Primarias	30
2.1.2.2.2 Pilas Secundarias	31

2.1.2.3	Composición de la Batería Eléctrica	32
2.1.2.4	Funcionamiento de la Batería Eléctrica.....	37
2.1.2.5	Parámetros de una Batería Eléctrica.....	38
2.1.2.6	Tipos de Baterías Eléctricas	42
2.2	GRAFENO	43
2.2.1	Las distintas formas alotrópicas del Carbono.....	43
2.2.1.1.	Grafito.....	44
2.2.1.2.	Nanotubos de Carbono	45
2.2.1.3.	Fullerenos	47
2.2.2	Historia del Grafeno	49
2.2.3	Definición del Grafeno	52
2.2.4	Propiedades del Grafeno.....	53
2.2.4.1	Propiedades Mecánicas.....	53
2.2.4.2	Propiedades Eléctricas	54
2.2.4.3	Propiedades Térmicas.....	57
2.2.4.4	Propiedades Químicas	58
Capítulo 3	MÉTODOS DE OBTENCIÓN GRAFENO	59
3.1	INTRODUCCIÓN.....	59
3.2	TIPOS DE MÉTODO.....	62
3.2.1	Exfoliación Mecánica.....	62
3.2.1.1	Exfoliación Micromecánica.....	62
3.2.1.2	Escisión Mecánica de Grafito.....	66
3.2.1.3	Molienda Mecánica de Grafito	67
3.2.2	Exfoliación Química.....	70
3.2.3	Reducción de Óxido de Grafeno	74
3.2.3.1	Reducción Química de Óxido de Grafeno.....	81
3.2.3.1.1	Reducción con Hidracina.....	82
3.2.3.1.2	Reducción con Borohidruro de Sodio	84
3.2.3.1.3	Reducción con Ácido Yodhídrico	84
3.2.3.1.4	Reducción con Ácido Ascórbico	86
3.2.3.2	Reducción Térmica de Óxido de Grafeno	87
3.2.3.3	Reducción Solvotérmica.....	92
3.2.3.4	Reducción Fotoinducida	94
3.2.4	Deposición Química en Fase Vapor	97
3.2.5	Crecimiento Epitaxial en Carburo de Silicio.....	104
Capítulo 4	APLICACIÓN DE GRAFENO EN BATERÍAS.....	109
4.1	Batería de Iones de Litio con Grafeno:.....	109
4.1.1	Aplicación en Ánodo:.....	109
4.1.1.1	Método de Obtención y Preparación de Grafeno:	109
4.1.1.2	Método de Preparación del Electrodo de Grafeno:	110
4.1.1.3	Composición de la Batería de Iones de Litio con Grafeno:.....	111
4.1.2	Aplicación en Cátodo:	112
4.1.2.1	Método de Obtención y Preparación de Grafeno:	112
4.1.2.2	Método de Preparación del Electrodo de Grafeno:	112

4.1.2.3	Composición de la Batería de Iones de Litio con Grafeno:.....	113
4.2	Batería de Litio y Azufre con Grafeno:	114
4.2.1	Aplicación en Cátodo:	114
4.2.1.1	Método de Obtención y Preparación de grafeno:	114
4.2.1.2	Método de Preparación del Electrodo de Grafeno:	114
4.2.1.3	Composición de la Batería de Litio y Azufre con Grafeno:	115
4.3	Batería de Iones de Sodio con Grafeno:	116
4.3.1	Aplicación en Ánodo:	116
4.3.1.1	Método de Obtención y Preparación de grafeno:	116
4.3.1.2	Composición de la Batería de Iones de Sodio con Grafeno:	117
4.4	Batería de Iones de Zinc con Grafeno:	118
4.4.1	Aplicación en Ánodo:	118
4.4.1.1	Método de Obtención y Preparación de material compuesto Zinc- Grafeno:	118
4.4.1.2	Composición de la Batería de Iones de Zinc con Grafeno:	118
4.4.2	Aplicación en Cátodo:	119
4.4.2.1	Método de Obtención y Preparación de Grafeno:	119
4.4.2.2	Método de Preparación de Electrodo de Grafeno:.....	120
4.4.2.3	Composición de la Batería de Iones de Zinc con Grafeno:	120
4.5	Batería de Plomo Ácido con Grafeno:.....	121
4.5.1	Aplicación en Cátodo y Ánodo:	121
4.5.1.1	Método de Obtención y Preparación de Grafeno:	121
4.5.1.2	Método de Preparación de Electrodo de Plomo con Grafeno:	122
4.5.1.3	Composición de la Batería de Plomo con Grafeno:	124
4.6	Batería de Iones de Aluminio con Grafeno:	125
4.6.1	Aplicación en Cátodo:	125
4.6.1.1	Método de Obtención y Preparación de Grafeno:	125
4.6.1.2	Composición de la Batería de Aluminio con Grafeno:.....	125
CONCLUSIONES		127
RECOMENDACIONES.....		129
REFERENCIA		130

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>Página</u>
Figura 1. Crecimiento en la producción de baterías a nivel mundial.	7
Figura 2. Desarrollo anual de almacenamiento de energía por país.	8
Figura 3. a) Número de familias de patentes internacionales relacionadas a la aplicación de baterías, b) Número de FPIs relacionadas al almacenamiento energético por tecnología. ...	9
Figura 4. Número de familias de patentes relacionadas al almacenamiento de energía.	10
Figura 5. Tendencia de innovación en almacenamiento de electricidad.	10
Figura 6. Origen Geográfico de FPIs basados en: a) tecnologías de almacenamiento de electricidad, b) tecnología de baterías.	11
Figura 7. Compañías líderes en la investigación de tecnología de baterías: a) Total de patentes presentadas, b) Patentes presentadas anualmente.	12
Figura 8. Evolución anual de patentes.	13
Figura 9. Distribución Geográfica y número de patentes desarrolladas por país.	14
Figura 10. Patentes por áreas tecnológicas: a) Código CIP, b) Código CCP.	15
Figura 11. Almacenamiento energético según su capacidad.	18
Figura 12. Clases de Almacenamiento Energético.	20
Figura 13. Botella de Leyden.	22
Figura 14. Pila Voltaica.	22
Figura 15. Pila de Daniell.	23
Figura 16. Pila de Grove.	24
Figura 17. Pila de Planté.	24
Figura 18. Pila de Leclanché.	25
Figura 19. Pila de Zinc-Carbono.	25
Figura 20. Pila de Níquel-Cadmio.	26
Figura 21. Pila Alcalina.	27
Figura 22. Batería de litio por John B. Goodenough.	28
Figura 23. Batería de iones de litio.	28
Figura 24. Batería de níquel-hidruro metálico (Ni-MH).	29
Figura 25. Batería de polímero de litio.	29
Figura 26. Sección transversal de una celda seca de zinc-carbono.	31
Figura 27. Batería de plomo-ácido consta de seis celdas conectadas en serie para obtener 12 V., aplicación en automóviles.	32
Figura 28. Proceso de Formación de dendritas en la batería de litio.	34
Figura 29. Esquema de la formación de la capa pasivante.	34
Figura 30. Estructura de la batería de iones de litio: a) electrolito líquido, b) electrolito sólido.	36
Figura 31. Batería con electrolito sólido (b) reducida con la misma capacidad respecto a la batería de iones de litio (a).	36
Figura 32. Representación esquemática de una celda electroquímica en los diferentes estadios de operación: a) carga, b) descarga, c) completamente cargada, d) completamente descargada.	37
Figura 33. Densidad másica de energía en función de la densidad volumétrica de energía, en las baterías recargables de las principales tecnologías.	43

Figura 34. Línea de tiempo de la investigación en alótropos de carbono.	44
Figura 35. Estructura de grafito.	44
Figura 36. Fragmento de grafito natural.	45
Figura 37. Representación esquemática de un nanotubo de carbono.	45
Figura 38. Tipos de nanotubos de carbono.	46
Figura 39. Fullerenos C60, las esferas azules representan los átomos de carbono.	47
Figura 40. Solución de Buckminster- Fullerenes C60.	48
Figura 41. Fullerenos endohédricos.	48
Figura 42. Representación esquemática de una lámina de grafeno.	52
Figura 43. Grafeno: Materia prima para otros alótropos de carbono.	53
Figura 44. El grafeno y sus propiedades mecánicas comparadas con otros materiales.	54
Figura 45. Posicionamiento de las bandas de energía de los materiales según su conductividad eléctrica.	55
Figura 46. El grafeno y su movilidad electrónica comparada con otros materiales.	56
Figura 47. El grafeno y su propiedad térmica comparada con otros materiales.	57
Figura 48. Métodos Top-Down y Bottom-Up para sintetizar grafeno.	60
Figura 49. Coste de la producción de grafeno en gran escala frente a la calidad de las láminas de los principales métodos en la actualidad.	61
Figura 50. Exfoliación Micromecánica de cristales 2D.	62
Figura 51. Método de la Cinta Scotch.	63
Figura 52. Proceso de Exfoliación Micromecánica de Grafito.	64
Figura 53. Representación esquemática del proceso de exfoliación mecánica de grafeno.	65
Figura 54. Procedimiento de Escisión Mecánica de Grafito.	66
Figura 55. Máquina Leica Ultracut.	67
Figura 56. Esquema del movimiento de las bolas en el interior del contenedor en el proceso de molienda mecánica.	68
Figura 57. Molino planetario de bolas Retsch PM 100.	69
Figura 58. Muestras de dispersiones de grafeno.	69
Figura 59. Método de Exfoliación de Grafito en Fase Líquida.	70
Figura 60. Representación esquemática del proceso de exfoliación química de grafeno. ..	71
Figura 61. Fotografías de muestras que contienen grafito y disolvente.	72
Figura 62. Equipos de ultrasonido: (1) Baño de ultrasonidos, (2) Sonda de ultrasonidos. .	73
Figura 63. Imagen óptica de muestras que contienen grafeno con varias velocidades de centrifugación.	73
Figura 64. Métodos de síntesis de óxido de grafito.	75
Figura 65. Procedimiento de síntesis por el método Hummers.	75
Figura 66. Procedimiento experimental para la producción de suspensiones coloidales de láminas de óxido de grafeno.	77
Figura 67. Zétmetro analizador de potencial zeta.	77
Figura 68. Modelos estructurales del O-G que se han propuesto hasta la actualidad.	78
Figura 69. Representaciones esquemáticas de las láminas de óxido de grafeno.	79
Figura 70. Representación de una hoja de óxido de grafeno.	79
Figura 71. Representación esquemática del proceso de reducción de óxido de grafeno.	80
Figura 72. Fotografías de diferentes frascos que contienen O-G dispersado en una variedad de disolventes, en la parte superior después de la sonicación y en la parte inferior después de 3 semanas de reposo.	81
Figura 73. Proceso de reducción con hidracina a una lámina de óxido de grafeno.	82

Figura 74. (a) Proceso de oxidación del grafito a óxido de grafeno y posteriormente reducción a óxido de grafeno reducido, y (b) Procedimiento de reacción para la reducción del óxido de grafeno utilizando hidracina.	83
Figura 75. Proceso de reducción en varias etapas con NaBH_4 , H_2SO_4 , Ar/H_2	84
Figura 76. Proceso de reducción HI ($\text{X}=\text{I}$) (1 apertura de anillo de un grupo epoxi, 2 sustitución de O por I en un grupo hidroxilo).	85
Figura 77. Proceso de reducción en ácido yodhídrico (HI) y comparación con otros agentes reductores.....	86
Figura 78. Fotografía de viales que contienen óxido de grafeno reducidos por Vitamina C.	87
Figura 79. Representación esquemática de una lámina de óxido de grafeno tras el proceso de reducción.	87
Figura 80. Representación estructural del proceso de reducción de óxido de grafeno.	88
Figura 81. Proceso de eliminación de grupos oxigenados durante la reducción térmica de óxido de grafeno.	89
Figura 82. Representación esquemática de una lámina de óxido de grafeno tras el proceso de reducción (OGRT).	90
Figura 83. Representación esquemática del proceso de reducción térmica de O-G.....	91
Figura 84. Diagrama del procedimiento de preparación y purificación de óxido de grafeno reducido por el método solvotérmico (OGRS) para producir dispersiones coloidales homogéneas de láminas OGRS.	93
Figura 85. Ruta de deshidratación hidrotérmica para la obtención de una solución estable de O-Gr.....	93
Figura 86. Proceso de reducción Fotoinducida.	94
Figura 87. Representación molecular del proceso de reducción fotocatalítica de óxido de grafeno.	95
Figura 88. Suspensión de O-G sometida al proceso de reducción fotocatalítica, con luz UV.	95
Figura 89. Imágenes típicas de: (a) Polvo de óxido de grafeno y de óxido de grafeno reducido, (b) Suspensiones de O-G y O-Gr.....	96
Figura 90. Imágenes típicas de: (a) Láminas de óxido de grafeno y de óxido de grafeno reducido, (b) Dispersiones de O-G y O-Gr.....	97
Figura 91. Representación esquemática del proceso de DQV por etapas para la producción de láminas de grafeno.	99
Figura 92. Proceso de síntesis por deposición química de vapor (DQV) utilizando un sustrato de cobre como catalizador.....	100
Figura 93. Representación esquemática del proceso de deposición química de vapor (DQV).	101
Figura 94. Sistema experimental de una máquina de deposición química de vapor (DQV).	101
Figura 95. Representación del comportamiento molecular en el proceso DQV de los hidrocarburos (CH_4 y H_2) sobre el sustrato (a) y obtención de una lámina de cobre tras el proceso de deposición (b).	102
Figura 96. Procedimiento de transferencia de grafeno a un sustrato conductor de Si.....	103
Figura 97. Representación que muestra el proceso de transferencia de grafeno cultivado en un sustrato de cobre a un sustrato objetivo.....	103

Figura 98. Método de descomposición térmica de carburo de silicio (SiC) y representación del grafeno producido dependiendo de la cara del sustrato que ha sido expuesta al proceso de descomposición.....	106
Figura 99. Representación esquemática del proceso de crecimiento epitaxial.....	107
Figura 100. Representación del crecimiento de una capa epitaxial desde un sustrato. ...	108
Figura 101. Método de obtención y preparación de grafeno.	110
Figura 102. Método de preparación de electrodo (ánodo) de grafeno.	110
Figura 103. Método de preparación de electrodo (cátodo).....	111
Figura 104. Batería de iones de litio con grafeno aplicado en ánodo.....	111
Figura 105. Método de obtención y preparación de grafeno.	112
Figura 106. Método de preparación de electrodo (cátodo) de grafeno.....	113
Figura 107. Batería de iones de litio con grafeno aplicado en cátodo.....	113
Figura 108. Método de obtención y preparación de grafeno.	114
Figura 109. Método de preparación de electrodo (cátodo) de grafeno.....	115
Figura 110. Batería de litio y azufre con grafeno aplicado en cátodo.	115
Figura 111. Método de obtención y preparación de grafeno.	117
Figura 112. Batería de iones de sodio con grafeno aplicado en ánodo.	117
Figura 113. Método de obtención y preparación de material compuesto zinc-grafeno. ...	118
Figura 114. Batería de iones de zinc con grafeno aplicado en ánodo.	119
Figura 115. Método de obtención y preparación de grafeno.	120
Figura 116. Método de preparación de electrodo (cátodo) de grafeno.....	120
Figura 117. Batería de iones de zinc con grafeno aplicado en cátodo.....	121
Figura 118. Método de obtención y preparación de grafeno.	122
Figura 119. Preparación de O-Gr/Pb.	123
Figura 120. Método de preparación de electrodo (cátodo) de grafeno.....	123
Figura 121. Método de preparación de electrodo (ánodo) de grafeno.	124
Figura 122. Batería de plomo con grafeno aplicado en ánodo y cátodo.	124
Figura 123. Método de obtención y preparación de grafeno.	125
Figura 124. Batería de plomo con grafeno aplicado en ánodo y cátodo.	126

ÍNDICE DE TABLAS

Página

Tabla 1. Cuadro comparativo de conductividad eléctrica del grafeno respecto a otros materiales.....	55
Tabla 2. Cuadro comparativo de conductividad térmica del grafeno respecto a otros materiales.....	57



ABREVIATURAS Y LISTAS DE SÍMBOLOS

Abreviaturas

2 metil-THF	2 metil-tetrahidrofurano
AIE	Agencia Internacional de la Energía
AGM	Materiales de Fibra de Vidrio Absorbentes
Ag ₂ O	Batería de Óxido de Plata
Ag-Cd	Batería de Plata-Cadmio
BaTiO ₃	Batería de titanato de Bario
CCP	Clasificación Cooperativa de Patentes
CDE	Carbonato de Dietilo
CDM	Carbonato de Dimetilo
CE	Carbonato de Etileno
CEHM	Crecimiento Epitaxial por Haces Moleculares
CIGs	Compuestos de Intercalación de Grafito
CIP	Clasificación Internacional de Patentes
CP	Carbonato de Propileno
DEAER	Difracción de Electrones de Alta Energía por Reflexión
DEGDME	Diglima
DFV	Deposición Física en fase Vapor
DMAc	N, N-dimetilacetamida
DME	1, 2-dimetoxietano
DMF	N, N-Dimetilformamida
DOC	Dioxolano
DQV	Deposición Química en fase Vapor
DRX	Difracción de Rayos X de alta Resolución
EDC	Estado de Carga
EF	Energía Fermi
ESC	Electrolito Sólido Cerámico
ESP	Electrolito Sólido Polimérico
ESPG	Electrolito Sólido en fase Gel

FEM	Fuerza Electromotriz
FPIs	Familia de Patentes Internacionales
FT-IR	Espectrofotómetro de Infrarrojo
GDQ	Grafeno Derivado Químicamente
GQC	Grafeno Químicamente Convertido
GQM	Grafeno Químicamente Modificado
GPAO	Grafito Pirolíticamente Altamente Ordenado
IES	Interfase de Electrolitos Sólidos
Ion litio	Batería de Ión litio
IR	Espectroscopia de Infrarrojo
Li-Co	Batería de Litio-Cobalto
Li-Mn	Batería de Litio-Manganeso
Li-S	Litio-Sulfuro
LiPo, LiPol	Batería de Polímero de Litio
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
MFA	Microscopía de Fuerza Atómica
Na-S	Batería de Sodio-Azufre
Na-NiCl	Batería de Sodio-Cloruro de Níquel
Ni-Cd	Batería de Níquel-Cadmio
Ni-Fe	Batería de Níquel-Hierro
Ni-HM	Batería de Níquel-Hidrógeno
N-G	Láminas de Grafeno Dopadas con Nitrógeno
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NTCDP	Nanotubos de Carbono de Doble Pared
NTCPM	Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple
NTCPS	Nanotubos de Carbono de Pared Sencilla
NVP	N-vinil-2-pirrolidona
OEP	Oficina Europea de Patentes
OG	Óxido de Grafito
OGQR	Óxido de Grafeno Químicamente Reducido
OGRT	Óxido de Grafeno Reducido Térmicamente

OGRS	Óxido de Grafeno Reducido por el Método Solvotérmico
OPE	Óxido de Polietileno
O-G	Óxido de Grafeno
O-Gr	Óxido de Grafeno Reducido
PAN	Poliacrilonitrilo
PDMS	Polidimetilsiloxano
PDD	Profundidad de Descarga
PE	Polietileno
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PVDF	Fluoruros de poli-vinilideno
PVDF-HFP	Hexafluoruro Propileno
QHE	Efecto Hall Cuántico
REDOX	Reacciones de oxidación-reducción
RI	Resistencia Interna
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	Siemens
THF	Tetrahidrofurano
TMU	Tetrametilurea
UAV	Condiciones de Ultra Alto Vacío
UIQPA	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
UV	Radiación Ultravioleta
Vcc	Tensión en circuito cerrado
Voc	Tensión en circuito abierto
VRB	Batería de Flujo Redox de Vanadio
Zn-Br	Batería de Flujo Redox de Zinc-Bromo

Lista de símbolos

μ	Movilidad Electrónica
μm	Micrómetro
Ah	Amperios-hora
AlCl_3	Cloruro de Aluminio
Al_2O_3	Alumina, Óxido de Aluminio
Ar	Argón
AsF_5	Pentafluoruro de Arsénico
BiVO_4	Vanadato de Bismuto
Bi_2O_3	Óxido de Bismuto
C	Carbono
cm	Centímetro
C/O	Relación Carbono-Oxígeno
C=O	Grupo Carbonilo
$^{\circ}\text{C}$	Celcius
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	Acetonitrilo
CH_3NO	Formamida
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	1-1-Dimetilhidrazina
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$	Carbonato de Etileno
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Acetona
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Dioxolano
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	Carbonato de Dimetilo
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	N-Dimetilformamida
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	1, 2-Dimetoxietano
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	Carbonato de Propileno
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Tetrahidrofurano
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	N-N-Dimetilacetamida
C_5H_{10}	Ciclopentano
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	Carbonato de Dietilo

$C_5H_{12}N_2O$	Tetrametilurea
C_5H_9NO	N-Metil-2-Pirrolidona
C_{60}	Buckminsterfullereno
$C_6H_{14}O_3$	Diglima
$C_6H_8O_6$	Ácido Ascórbico
C_6H_9NO	N-vinil-2-Pirrolidona
$C_6H_{14}O_2$	Dimetilico de Etilenglicol
C_7H_8	Tolueno
C_8H_{10}	Hexilbenceno
C_8H_{12}	Ciclohexano
$C_{10}H_{14}$	Butilbenceno
$C_{11}H_{16}$	Fenilheptano
$C_{14}H_{22}$	Feniloctano
$C_{18}H_{30}$	Fenildodecano
$C_{14}H_{12}O_2$	Benzoato de bencilo
$C_{24}H_{39}NaO_5$	Colato de Sodio
$CaTiO_3$	Titanato de Calcio
ClO_2	Dióxido de Cloro
CO	Monóxido de Carbono
Co	Cobalto
CO_2	Dióxido de Carbono
$COOH$	Grupo Carboxilo
$CuCl_2$	Cloruro de Cobre
CS_2	Sulfuro de Carbono
E	Módulo de Young
Fe	Hierro
$FeCl_3$	Cloruro de Hierro
$Fe(NO_3)_3$	Nitrato de Hierro
Fe_2O_3	Óxido de Hierro
g	gramo
Gpa	Gigapascal

GW	Gigavatio
h	Hora
H ₂	Dihidrógeno
H ₂ O	Agua
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrógeno
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
HCl	Cloruro de Hidrógeno
He	Helio
HI	Yoduro de Hidrógeno, Ácido Yodhídrico
In ₂ O ₃	Óxido de Indio
Ir	Iridio
K	Kelvin
KHz	Kilohercio
Km	Kilómetro
KMnO ₄	Permanganato de Potasio
KOH	Hidróxido de Potasio
KPa	Kilopascal
KW	Kilovatio
LiFePO ₄	Litio Fosfato de Hierro
Li ₁₄ ZnGe ₄ O ₁₆	LISICON
Li ₃ N	Nitruro de Litio
LiMn ₂ O ₄	Manganato de Litio
LiBF ₄	Tetrafluoruro Borato de Litio
LiClO ₄	Perclorato de Litio
LiF	Fluoruro de Litio
LiOH	Hidróxido de Litio
LiPF ₆	Hexafluorofosfato de Litio
LiSO ₃ CF ₃	Triflato de Litio
m	Metro
mAh	Miliamperios-hora

min	Minuto
mg	Miligramos
ml	Mililitros
mm	Milímetros
MPa	Megapascal
MnO ₂	Óxido de Manganeso o Dióxido de Manganeso
MoS ₂	Disulfuro de Molibdeno
MW	Megavatio
n	Coeficiente de Poisson
N	Newton
NH ₄ Cl	Cloruro de Amonio
N ₂ H ₄	Hidracina
N ₂ O ₄	Tetróxido de Dinitrógeno
NaBH ₄	Borohidruro de Sodio
NaCl	Cloruro de Sodio
NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	Dodecil Sulfanato Sódico
NaNO ₃	Nitrato de Sodio
NaPF ₆	Hexafluorofosfato de Sodio
Na ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfato de Sodio
NH ₂	Grupo Amina
NH ₃	Amoníaco
NI	Níquel
(Na ₂ S · 9H ₂ O)	Sulfuro de Sodio Monohidratado
NIO(OH)	Hidróxido de óxido de Níquel
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Persulfato Amónico
nm	Nanómetro
NO ₂	Dióxido de Nitrógeno
O	Grupo Epóxido
OH	Grupo Hidroxilo
Pb	Plomo
PbO ₂	Dióxido de plomo

Pd	Paladio
Pt	Platino
Ru	Rutenio
rpm	Revolución por minuto
s	Segundo
SbF ₅	Pentafluoruro de Antimonio
Sb ₂ O ₃	Óxido de Antimonio
Si	Silicio
SiC	Carburo de Silicio
SiO ₂	Óxido de Silicio
SnO ₂	Óxido de Estaño
Si ₃ N ₄	Nitruro de Silicio
TPa	Terapascal
TiO ₂	Dióxido de Titanio
torr	torre
V	Voltio
W	Vatio
Zn	Zinc
ZnCl ₂	Cloruro de Zinc
ZnO	Óxido de Zinc
Zn(OH) ₂	Hidróxido de Zinc
λ	Conductividad Térmica
σ	Conductividad Eléctrica
σ_y	Resistencia a la Cedencia
Ω^{-1}	Siemens

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología y los nanomateriales en este último siglo están revolucionando con el fin de obtener materiales con muy buenas características y resolver así las problemáticas que se generan en el campo de la innovación tecnológica de las diferentes áreas de la industria, debido a esto se genera un gran estudio de los materiales a escala nanométrica.

El grafeno es un nanomaterial presente en la naturaleza, ya que lo podemos encontrar en la punta de un lápiz, debido a que este está conformado con varias capas de grafito, que por medio del principio de la escritura implica que estas capas se rompan contra el papel, depositando así finas capas delgadas de carbono que se adhieren al papel. Este material consiste en una capa de átomos de carbono unidos de forma hexagonal, similar a un panel de abeja (estructura bidimensional).

En el año 2004, los físicos Andre Geim y Konstantin Novoselov obtuvieron por primera vez grafeno a escala laboratorio, al pelar un trozo de grafito por medio del uso de una cinta adhesiva, mediante este descubrimiento lograron obtener el Premio Nobel de Física en el año 2010. Debido al Premio Nobel de Física otorgado en el año 2010, el grafeno se volvió de mucho interés a nivel científico debido a que presenta propiedades y características muy ventajosas a comparación de los otros materiales, por lo tanto, se considera un material idóneo para su utilización en diferentes aplicaciones tecnológicas.

El propósito de este trabajo de investigación es estudiar acerca del desarrollo del grafeno en la aplicación de almacenamiento de energía (baterías), teniendo en cuenta el proceso de síntesis de este y el uso del material en el respectivo funcionamiento de las baterías.

La tesis se encuentra organizada por 4 capítulos cuyo contenido se describe a continuación.

El capítulo 1 (Marco Metodológico) presenta la descripción y justificación del problema de investigación, los objetivos (general y específicos) e hipótesis deseados en la tesis y se describe los alcances y limitaciones; seguidamente se propone y detalla la metodología de investigación científica que se aplicara en la realización del estudio. El capítulo concluye con los antecedentes, describiendo la situación actual y las tendencias de información a nivel mundial del tema de investigación.

El capítulo 2 (Marco Teórico) inicia con un estudio general del almacenamiento de energía basados en las baterías, luego su evolución en el tiempo y se describe su composición y comportamiento de una batería eléctrica. En este capítulo se presenta además el estudio y evolución del grafeno a través del tiempo, describiendo a su vez las propiedades y características que presenta este material hasta el momento.

El capítulo 3 (Métodos de Obtención de Grafeno) presenta los diferentes métodos de obtención de grafeno, con sus respectivos procedimientos y características de cada uno de ellos.

El capítulo 4 (Aplicación de Grafeno en Baterías) presenta los diferentes tipos de baterías basados en grafeno actualmente, describiendo el uso del grafeno para la aplicación y fabricación de los componentes de la batería.

Este trabajo de investigación concluye con las conclusiones, recomendaciones y aportaciones para futuros proyectos de la misma línea de investigación, como también se presenta las referencias bibliográficas que refuerzan el tema propuesto en la tesis.

Capítulo 1

MARCO METODOLÓGICO

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El presente trabajo pretende responder y aportar información sobre el material del grafeno en la aplicación de almacenamiento de energía (baterías), debido a que las baterías actualmente no ofrecen una mayor densidad energética, menor tiempo de carga, que sean ligeras y seguras. Es por ello, que surge la necesidad de realizar un estudio para identificar las ventajas que nos da el grafeno en los sistemas de almacenamiento energético.

1.2 JUSTIFICACIÓN

El presente trabajo busca la investigación del grafeno debido a su importancia en el área de almacenamiento de energía. Teniendo en cuenta las propiedades y características que presenta el grafeno como material, ha permitido delimitarse como un material ideal para la aplicación de las baterías, permitiendo a su vez reemplazar el uso de diferentes materiales que originan la contaminación ambiental. Precisamente, el trabajo de investigación tiene como finalidad la recopilación de información partiendo de las bases teóricas desde hace algunas décadas como las bases experimentales de su obtención a escala laboratorio desde

hace algunos años, por lo tanto, es necesario desarrollar una compilación de información ordenada y sistemática de los resultados obtenidos hasta la actualidad, aportando así el desarrollo en el campo tecnológico. En consecuencia, la presente investigación, tiene un gran impacto positivo, dado que se integra como apoyo para futuras investigaciones relacionadas al tema en cuestión y en la misma línea investigativa.

Finalmente, este trabajo de investigación es original, novedoso e innovador, puesto que, pese a existir diferentes investigaciones relacionadas con grafeno, aún son escasas las investigaciones basadas en la aplicación de baterías.

1.3 ALCANCES

Los alcances que se buscan con la presente tesis es desarrollar una metodología de investigación en primer lugar describiendo el funcionamiento y composición de la batería, en segundo lugar, las propiedades y características del material grafeno, en tercer lugar, los métodos de obtención de grafeno óptimos para su uso y en cuarto lugar la aplicación de grafeno en los componentes de una batería de almacenamiento energético.

1.4 LIMITACIONES

Las principales limitaciones para esta tesis son en el aspecto de ejecución experimental de obtención de grafeno, teniendo en cuenta que por este medio se puede realizar un análisis y caracterización del producto (calidad), asimismo en la parte de resultados del uso y aplicación de grafeno en los tipos de batería, debido a que, se necesita un proceso de evaluación, caracterización y rendimiento de la batería producida.

1.5 HIPÓTESIS

Dado: Que existen diversas baterías que no nos ofrecen propiedades y características ventajosas, y a la vez no nos brinden un alto rendimiento.

Es probable: Que, mediante esta investigación científica, se podrá demostrar que el grafeno con sus variadas propiedades y características, sustituya los diversos materiales que actualmente se utilizan en las baterías y a su vez actuando como complemento de otros

materiales con la finalidad de mejorar sus características, otorgando así un mayor rendimiento a la batería.

1.6 OBJETIVOS

1.6.1 Objetivo General

Estudiar el desarrollo del grafeno en la aplicación de almacenamiento de energía (baterías), teniendo en cuenta el proceso de síntesis de este y el uso del material en el respectivo funcionamiento de las baterías.

1.6.2 Objetivos Específicos

- Realizar la búsqueda y revisión bibliográfica, artículos, tesis, patentes y trabajos relacionados a las baterías de grafeno.
- Realizar una descripción general de los estudios efectuados acerca del grafeno, baterías y su evolución en el tiempo.
- Identificar y realizar un estudio del grafeno de sus propiedades, características, métodos de obtención y los efectos que generan en las baterías.
- Realizar e identificar los componentes en donde se aplica el material grafeno para su uso en baterías.

1.7 ANTECEDENTES

Konstantin Sergeevich Novoselov y colaboradores (2004) en su artículo de investigación titulado **“Efecto de campo eléctrico en películas de carbono atómicamente delgadas”**, tuvieron como objetivo describir las láminas de grafito monocristalino de pocos átomos de espesor, siendo totalmente estables en condiciones ambientales y calidad. Llegando a la conclusión que debido a su comportamiento de semimetal posee una alta conductividad eléctrica a comparación de los otros materiales.

Sasha Stankovich y colaboradores (2007) en su artículo de investigación titulado **“Síntesis de nanohojas a base de grafeno mediante la reducción química de óxido de grafito exfoliado”**, tuvieron como objetivo sintetizar óxido de grafeno reducido utilizando

hidracina como agente reductor. Llegando a la conclusión que las monocapas reducidas presentaban mejor conductividad y movilidad electrónica a comparación de otros agentes reductores, debido a la alta eliminación de grupos oxigenados en su estructura.

Keun Soo Kim y colaboradores (2009) en su artículo de investigación titulado **“Crecimiento de patrones a gran escala de películas de grafeno para electrodos transparentes estirables”**, tuvieron como objetivo sintetizar láminas de grafeno a gran escala mediante el proceso de deposición química de vapor depositadas en un sustrato de níquel presentando a su vez el proceso de transferencia a otros sustratos. Llegando a la conclusión que las láminas obtenidas tienen una alta calidad y muestran una elevada movilidad electrónica en sustratos de dióxido de silicio.

Hong Won Ki y colaboradores (2013) en su patente titulada **“Compuesto de grafeno y óxido de metal para material activo negativo de batería de litio recargable y método de preparación del mismo”**, tuvieron como objetivo realizar un método de fabricación para obtener un compuesto de grafeno con óxido metálico de excelente calidad para la aplicación como electrodo (ánodo) en la batería de iones de litio. Llegando a la conclusión que el rendimiento de la batería presenta una mayor cantidad de ciclos y una mayor capacidad energética.

Liu Xiaowei y colaboradores (2019) en su patente titulada **“Material compuesto de grafeno-plomo, así como el método de preparación y aplicación del mismo, pasta de plomo de electrodo positivo y pasta de plomo de electrodo negativo”**, tuvieron como objetivo describir el método de preparación del material compuesto de grafeno con plomo en la aplicación de electrodo positivo y negativo en las baterías de plomo y ácido. Llegaron a la conclusión que el compuesto grafeno-plomo más aditivos metálicos mejora la eficiencia de carga y el ciclo de vida de la batería.

1.7.1 Situación Actual

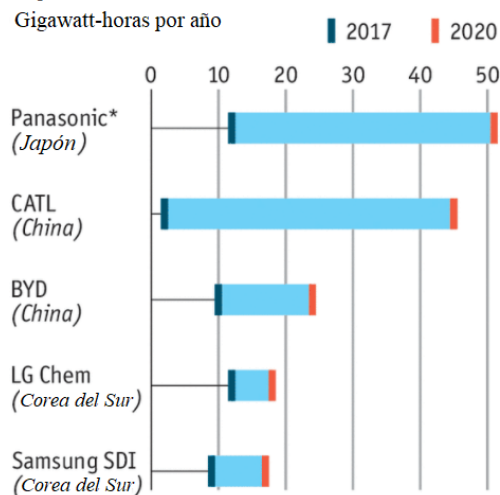
En los últimos años hasta la actualidad una de las grandes tendencias en el sector energético es el almacenamiento de energía en baterías, debido a que uno de los principales temas de aplicación es en el almacenamiento de energías renovables, a causa de que las

energías principales (solar y eólica) que actúan de forma intermitente y su capacidad es variable. Por lo tanto, ante las limitaciones de las energías renovables, es necesario un correcto almacenamiento por el cual se pueda compensar en los momentos donde no se produzca energía limpia o sea ineficiente, con la ya almacenada obteniendo así un flujo constante y eficiente. (Tébar Martínez, 2017; Valverde Isorna, 2013)

Por consiguiente, en la actualidad hay un gran crecimiento en el uso de las baterías no solo en el campo de energías renovables sino también en el campo tecnológico y automotriz (vehículos eléctricos), ya que la tecnología la tenemos al alcance de todos y a uso constante mediante los dispositivos electrónicos (AIE - Agencia Internacional de Energía, 2020). Este incremento se observa en la figura 1, con la cual podemos observar e identificar que mientras el costo cae la densidad de energía aumenta, esta reducción de costo es debido a las nuevas químicas, es decir, ajustes en las composiciones de los electrodos de la batería, generando así una mejor economía en la fabricación de la batería. En la figura 2 se observa el gran incremento por años del uso de almacenamiento de energía en los países líderes a nivel mundial en tecnología.

Crecimiento Eléctrico

Capacidad de Fabricación
Gigawatt-horas por año



Costo de la batería
En todo el mundo, \$/kWh

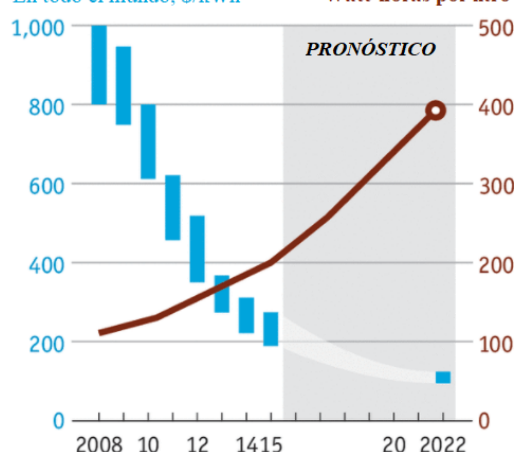


Figura 1. Crecimiento en la producción de baterías a nivel mundial.

Fuente: (The Economist, 2017)

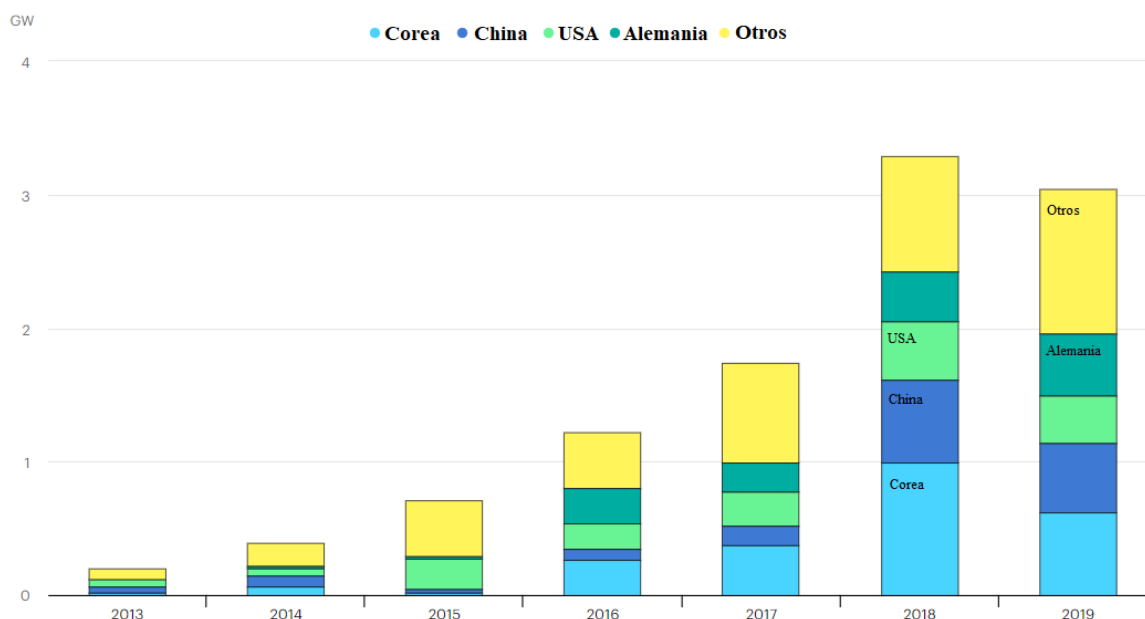


Figura 2. Desarrollo anual de almacenamiento de energía por país.
Fuente: (AIE - Agencia Internacional de Energía, 2020)

Ante este crecimiento es necesario buscar nuevas formas de almacenamiento de energía y nuevos materiales de modo que se pueda abordar una línea de investigación, desarrollo y manufactura. Uno de los materiales con mucho impacto a nivel mundial es el grafeno debido a su notable densidad energética y por ser un superconductor de la electricidad.

1.7.2 Búsqueda y Análisis de Información en AIE y OEP

La innovación de almacenamiento de electricidad y en materiales de baterías genera un gran análisis global basado en las diferentes patentes que hay el día hoy, teniendo en cuenta como base de este análisis de información a la Agencia Internacional de la Energía (AIE) y la Oficina Europea de Patentes (OEP), en la figura 3 se demuestra el crecimiento de familia de patentes hasta el año del 2018, pudiendo identificar el primer quiebre de crecimiento desde el año 2005 y a su vez observar el aumento de patentes respecto a su aplicación determinada, destacando las baterías para aplicaciones automotrices (vehículos eléctricos), que empezó a liderar desde el año 2011. Además, estas invenciones electroquímicas (baterías) representan un 88% de todas las patentes que se han llevado a cabo en el campo de almacenamiento de energía, superando elevadamente a los sistemas eléctricos que representan un 9%, térmicos un 5% y mecánicas con un 3%. (Gregori, y otros, 2020)

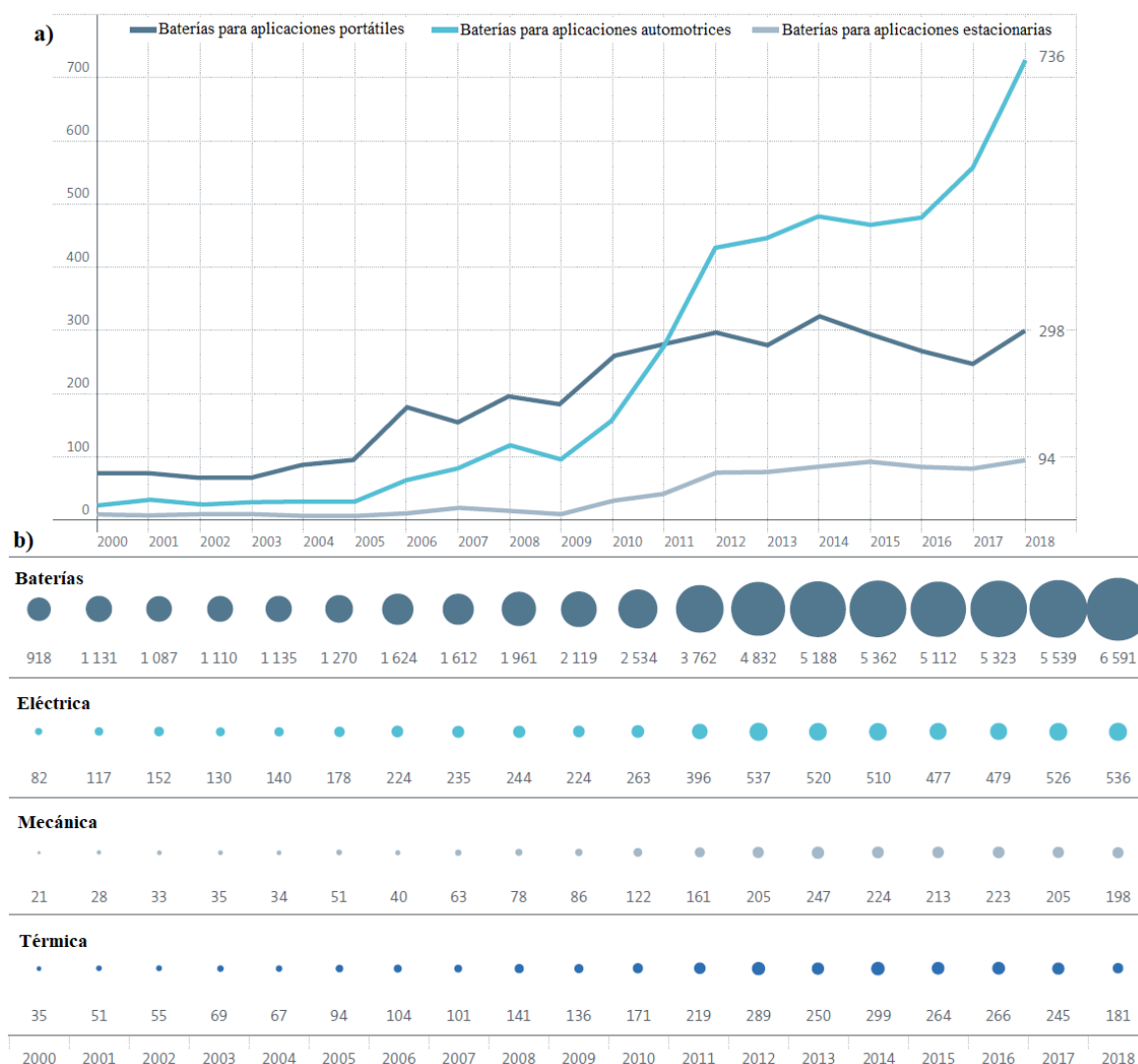


Figura 3. a) Número de familias de patentes internacionales relacionadas a la aplicación de baterías, b) Número de FPIs relacionadas al almacenamiento energético por tecnología.

Fuente: (Gregori, y otros, 2020)

1.8.2.1 Tendencias de Documentos de Patentes a Nivel Mundial

La evolución de las tendencias en innovación en la presente aplicación de almacenamiento de energía, se muestra en la figura 4, la cual nos indica una obtención hasta el año 2018 más de 7000 familias de patentes internacionales, frente a 1029 patentes en el año 2000.

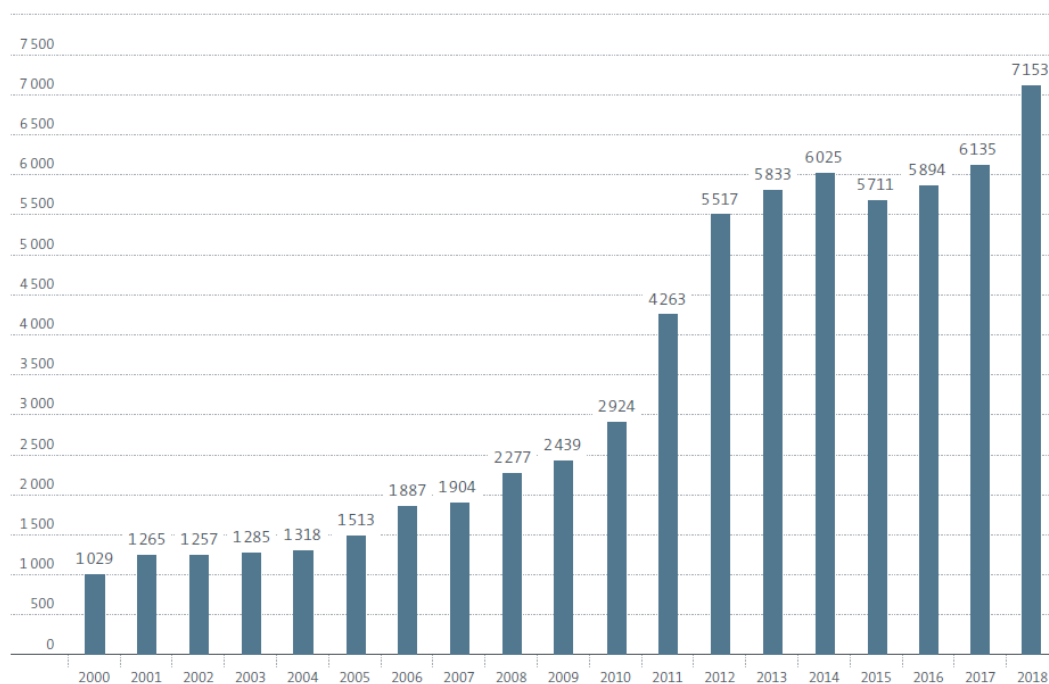


Figura 4. Número de familias de patentes relacionadas al almacenamiento de energía.
Fuente: (Gregori, y otros, 2020)

También podemos identificar en la figura 5, que el patentamiento en almacenamiento de energía en el año 2018 es de un 704%, respecto al patentamiento en general de un 213%, esto nos indica que hay una explosión de innovación en esta respectiva área.

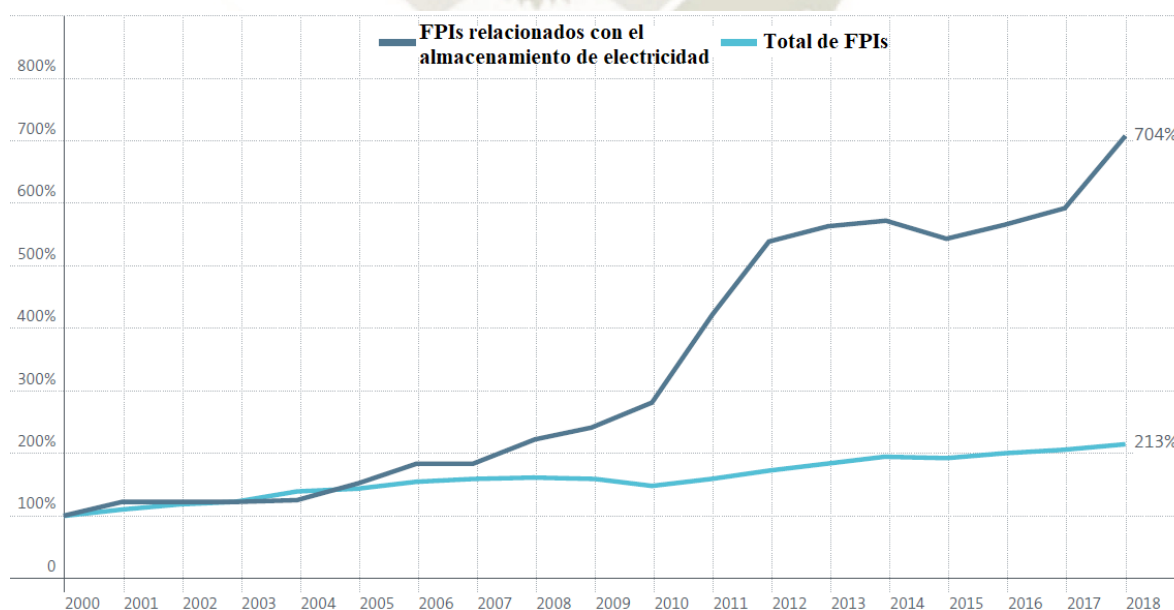


Figura 5. Tendencia de innovación en almacenamiento de electricidad.
Fuente: (Gregori, y otros, 2020)

1.8.2.2 Tendencias de Patentes en los Principales Países Líderes

En la figura 6 se muestra el origen geográfico de la batería en relación al tipo de almacenamiento de energía y además el número de cantidad de patentes generadas entre los años 2000-2018. Destacando como país líder Japón en el campo de baterías con un 47% y almacenamiento eléctrico con un 47.1%. En el caso de República de Corea, Europa y EE. UU. presentan una proporción similar de patentes en el campo de baterías. En la figura 6 (b) mediante el estudio realizado de AIE y OEP, se muestra el impacto de investigación en la tecnología de baterías encabezado por el país de Japón y Corea, los cuales están por encima de Europa, China y EE. UU. en el desarrollo de patentes internacionales.

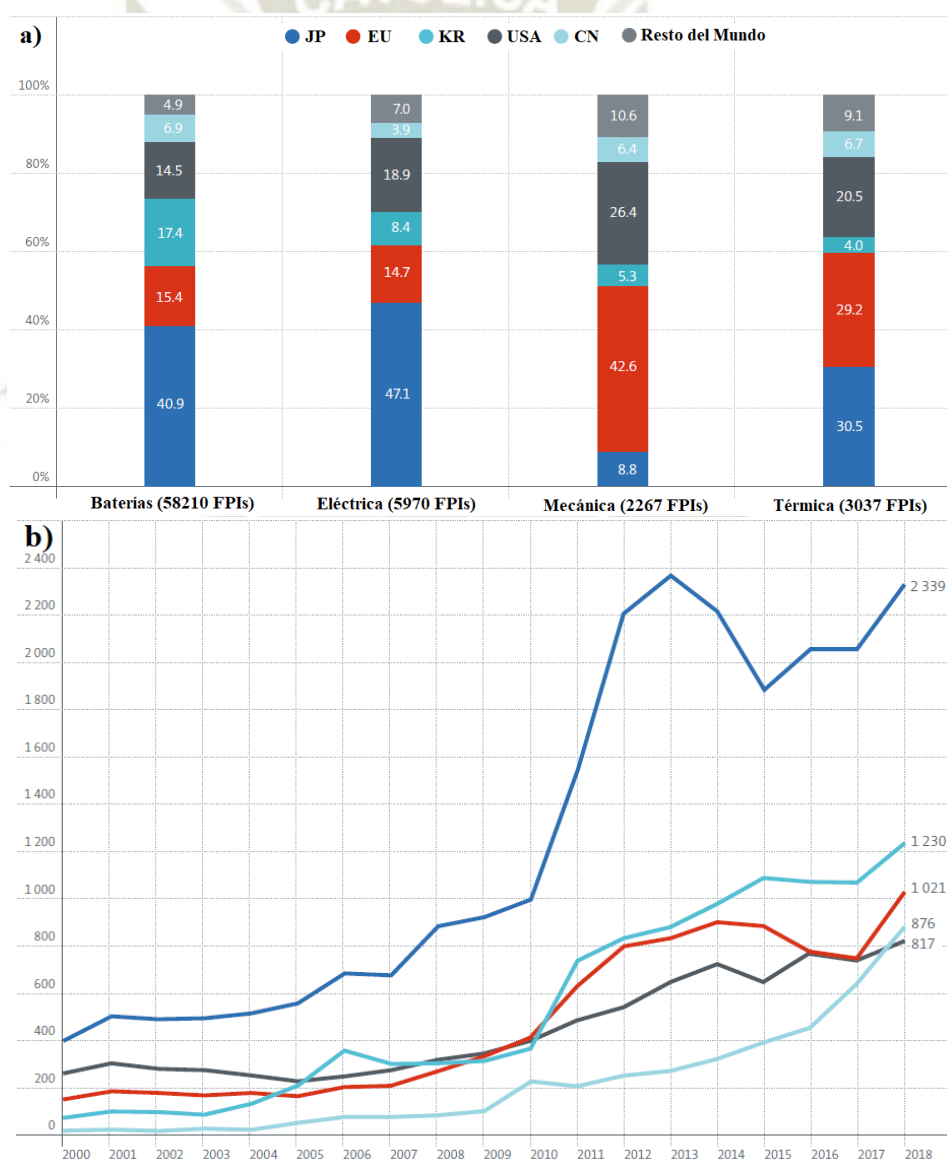


Figura 6. Origen Geográfico de FPIs basados en: a) tecnologías de almacenamiento de electricidad, b) tecnología de baterías.

Fuente: (Gregori, y otros, 2020)

1.8.2.3 Tendencias de Patentes en las Compañías de los Principales Países Líderes

Las 25 compañías que han generado patentes respecto a la investigación de baterías se muestra en la figura 7, resaltando las compañías asiáticas que representan 9 de las 10 principales a nivel mundial y comprenden dos tercios de las 25 principales, además las compañías que generaron la mitad de las FPIs originadas son Samsung, Panasonic, LG y Toyota.

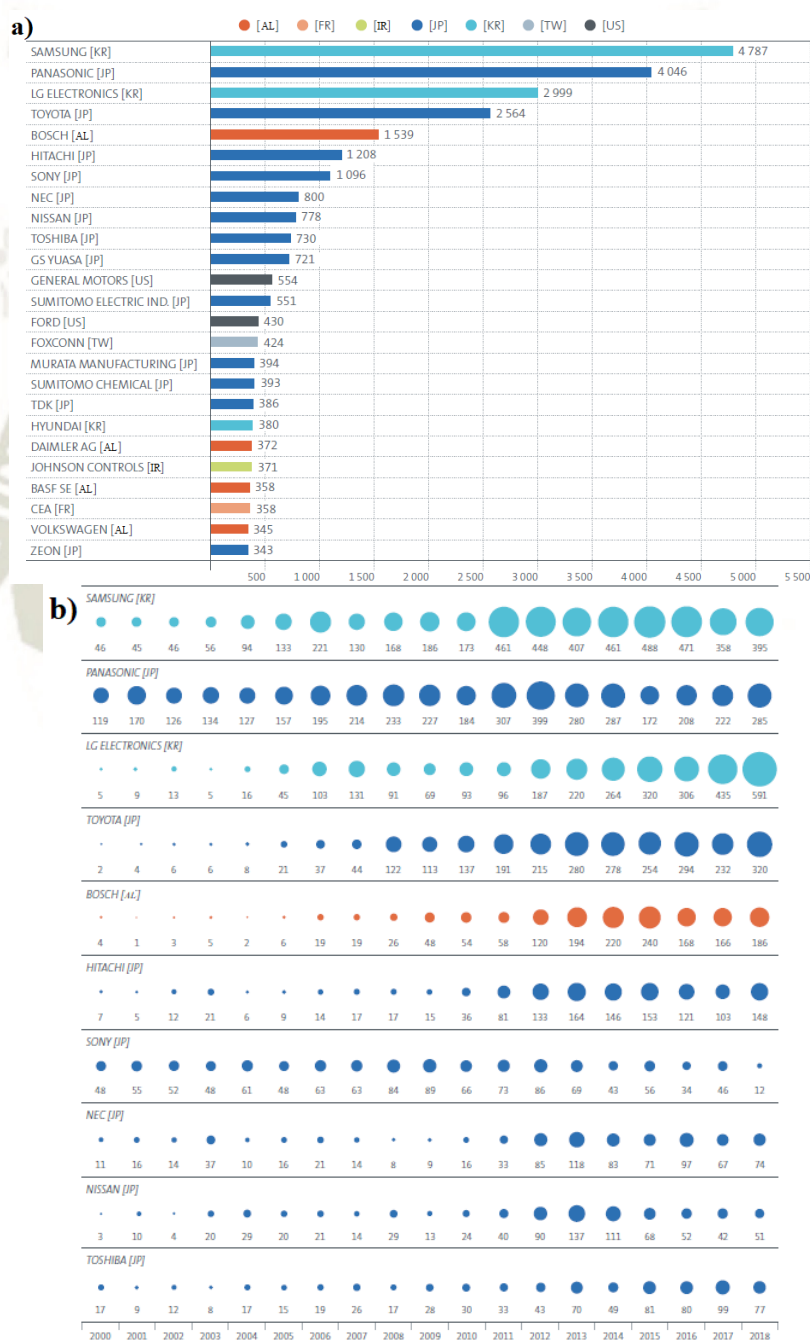


Figura 7. Compañías líderes en la investigación de tecnología de baterías: a) Total de patentes presentadas, b) Patentes presentadas anualmente.

Fuente: (Gregori, y otros, 2020)

1.7.3 Búsqueda y Análisis de Información en Patent Inspiration

En la actualidad existen 7501 patentes relacionadas a baterías de grafeno a nivel mundial, mediante la figura 8 se muestra su evolución desde el año 2002 hasta el año actual 2021. Se identifica el primer gran impacto de evolución en el año 2012 y desde ahí se produce el crecimiento exponencial, es decir, un crecimiento continuo.

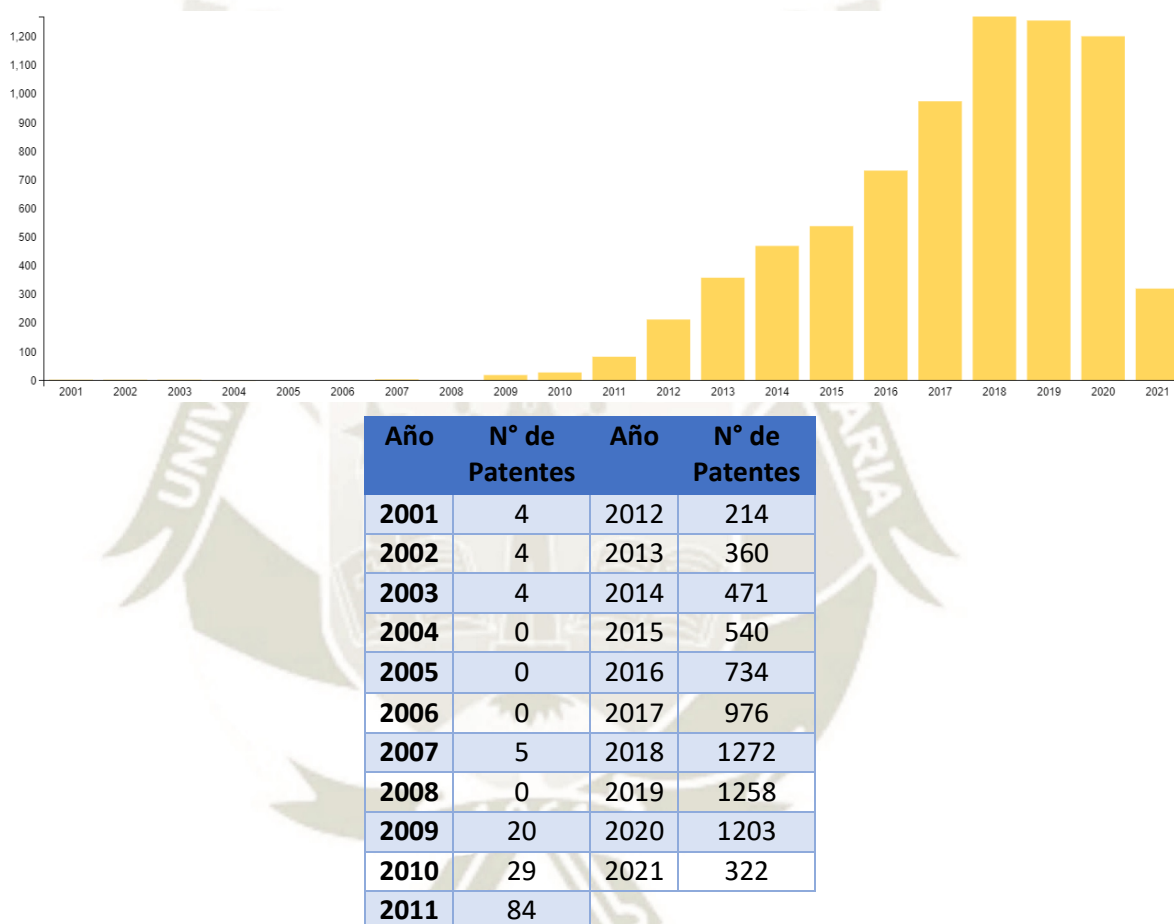
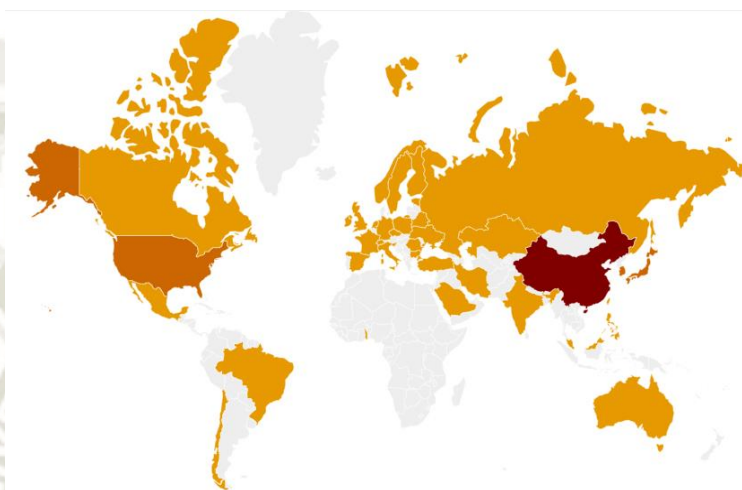
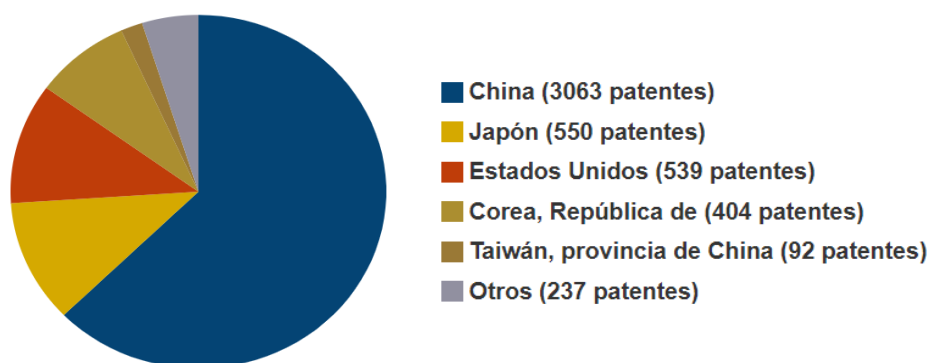


Figura 8. Evolución anual de patentes.
Fuente: (Elaboración Propia)

1.8.3.1 Tendencias de Documentos de Patentes a Nivel Mundial

En la figura 9 se muestra la distribución geográfica en relación al número de patentes generadas, identificando 5 países líderes China, Japón, Estados Unidos, República de Korea y Taiwán. Destacando China siendo el mayor exponente con 3063 patentes, 5 veces más que Estados Unidos y Japón.



País	N° de Patentes	País	N° de Patentes
China	3063	México	3
Japón	550	Arabia Saudita	3
Estados Unidos	539	Noruega	3
República de Korea	404	Ucrania	3
Taiwan, Provincia de China	92	Eslovenia	2
Reino Unido	39	Polonia	2
Canadá	29	Países Bajos	2
Suiza	21	Rumanía	2
Alemania	18	Bulgaria	2
Federacion Rusa	13	Islas Virgenes Británicas	1
Italia	12	Malasia	1
Hong Kong	11	Chile	1
Francia	10	Estonia	1
España	10	Kazajistán	1
Singapur	9	Togo	1
Turquía	7	Bielorrusia	1
India	6	Irlanda	1
Australia	5	Irán	1
Finlandia	5	Suecia	1
Brazil	5	Filipinas	1
República Checa	4		

Figura 9. Distribución Geográfica y número de patentes desarrolladas por país.

Fuente: (Elaboración Propia)

1.8.3.2 Tendencia de Patentes en las Áreas Tecnológicas a Nivel Mundial

Las áreas de electrodos (40%) y células secundarias (30%) son las áreas tecnológicas con mucha más investigación respecto a las patentes presentadas, por código CIP. En el caso del código CCP, las áreas de tecnologías a cambios ambientales (23%), electrodos (20%) y células secundarias (17%) son las áreas tecnológicas con mucha más investigación respecto a las patentes presentadas.

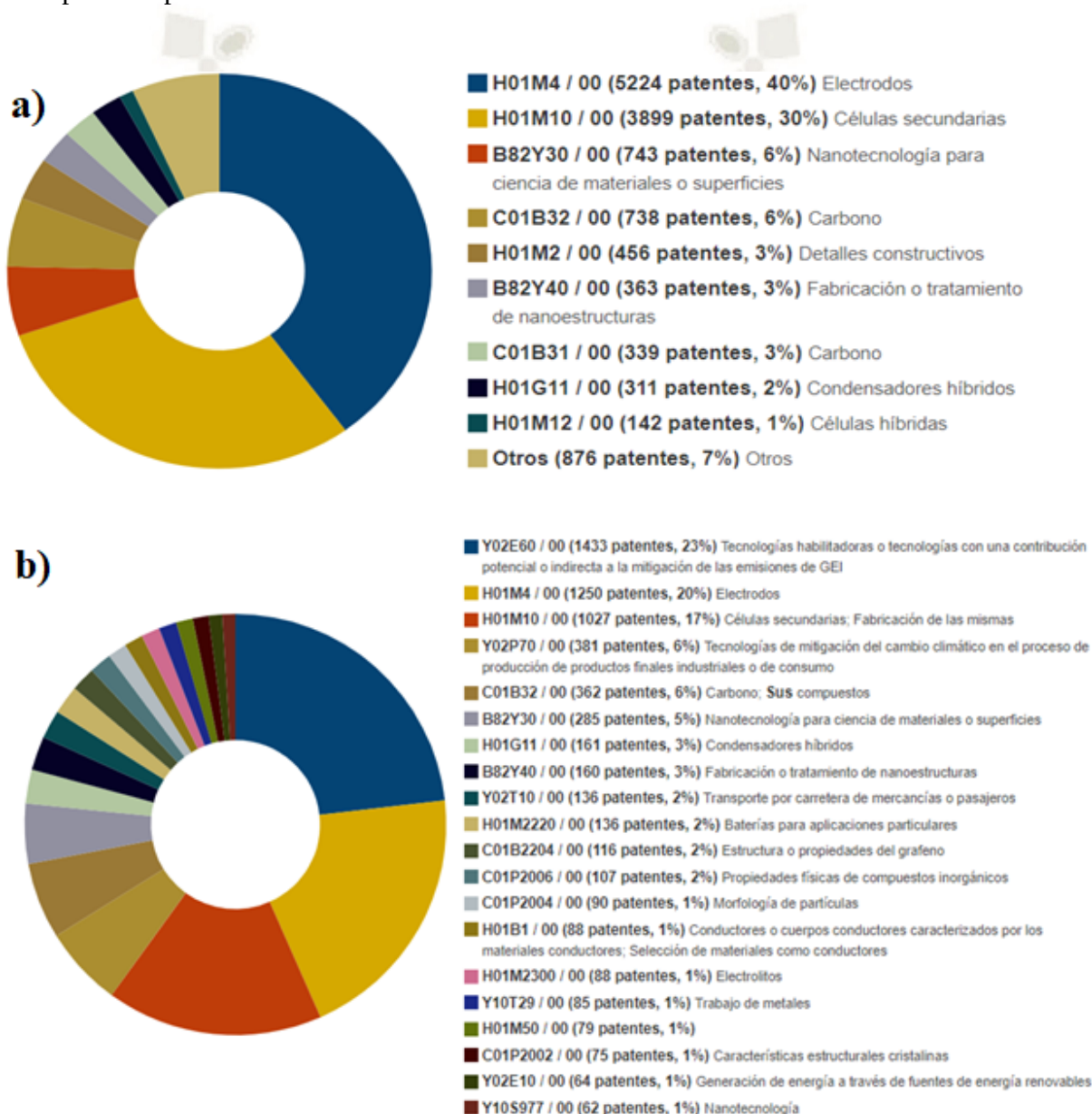


Figura 10. Patentes por áreas tecnológicas: a) Código CIP, b) Código CCP.

Fuente: (Elaboración Propia)

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

2.1 BATERÍAS

2.1.1 Almacenamiento de Energía

En nuestra actualidad, el área de energía enfrenta una enorme cantidad de retos, debido a la contaminación ambiental que se está generando día a día por la emisión de gases efecto de la combustión, ante esto se ha tenido como objetivo utilizar energía limpia y renovable para reducir el impacto ambiental, gestionando e integrando la energía eléctrica por fuentes renovables a la red de almacenamiento, además manteniendo la disponibilidad, confiabilidad, eficiencia y la seguridad de los procesos que se necesitan para poder transmitir y a su vez distribuir la energía eléctrica. (Rejón García & Azcárraga Ramos, 2016)

La necesidad de almacenar energía es debido al desfase que hay entre la generación y el consumo de la energía, esto es debido a que existe una aleatoriedad de los distintos métodos de producción de las energías renovables y a las fluctuaciones de consumo de energía, por eso es totalmente necesario almacenarla para poder aprovecharla de una manera eficiente y segura. (Martín Chicharro, 2016)

En nuestra sociedad actualmente cada día existen diversos picos de consumo de energía, los cuales deben ser totalmente cubiertos; para esto los diseños de los sistemas de generación de energía están sobredimensionados con la finalidad de que puedan cubrir la máxima demanda posible, teniendo en cuenta que estas plantas no tienen como finalidad generar toda la energía en el momento que se consuma, sino generar la energía y a su vez almacenarla para no perder eficiencia en la producción. (Concheso Álvarez, 2006)

Las plantas de generación de energía no pueden estar basadas en energías alternativas, debido a que su producción es aleatoria, esto quiere decir, son poco estables lo cual sucede en el caso de los sistemas de generación de energía basados en energía Eólica (velocidad del viento), energía solar (fuentes fotovoltaicas), entre otras. (Mírez Tarrillo, 2012)

Las energías renovables se caracterizan por la deslocalización, lo cual permite que se puedan crear en diferentes puntos de una zona una red de almacenamiento y a su vez poder distribuirse fácilmente la energía generada, como así también construir una planta de generación de energía. (Martín Chicharro, 2016)

El gran desarrollo en este campo de investigación está produciendo el aumento de la densidad energética y grandes cantidades de energía, las cuales tenemos la capacidad para poder almacenarla y transferirla o transmitirla sin tener pérdidas en su eficiencia, sino aumentándola considerablemente con la finalidad de tener una regulación de las energías renovables. (Sánchez Migallón, 2016)

El almacenamiento de energía comprende a todos aquellos métodos que tiene el ser humano para conservar una cierta cantidad de energía en cualquier forma, para poder liberarla cuando esta sea requerida. Una de las características más importantes es el tiempo que se puede almacenar una cantidad energía hasta su utilización, sin tener ninguna pérdida, ya que en la mayoría de los casos el almacenamiento de energía se pierde a lo largo del tiempo. (Martín Chicharro, 2016)

Los diferentes tipos de almacenamiento de energía según su capacidad son (García Gorría, 2017; Red Eléctrica de España, 2021):

- Almacenamiento a Gran Escala (GW): almacenamiento térmico, central hidroeléctrica reversible.
- Almacenamiento en Redes (MW): condensadores y superconductores, pilas y baterías, volantes de inercia (flywheels).
- Almacenamiento para consumidor final (kW): superconductores, volantes de inercia y baterías.

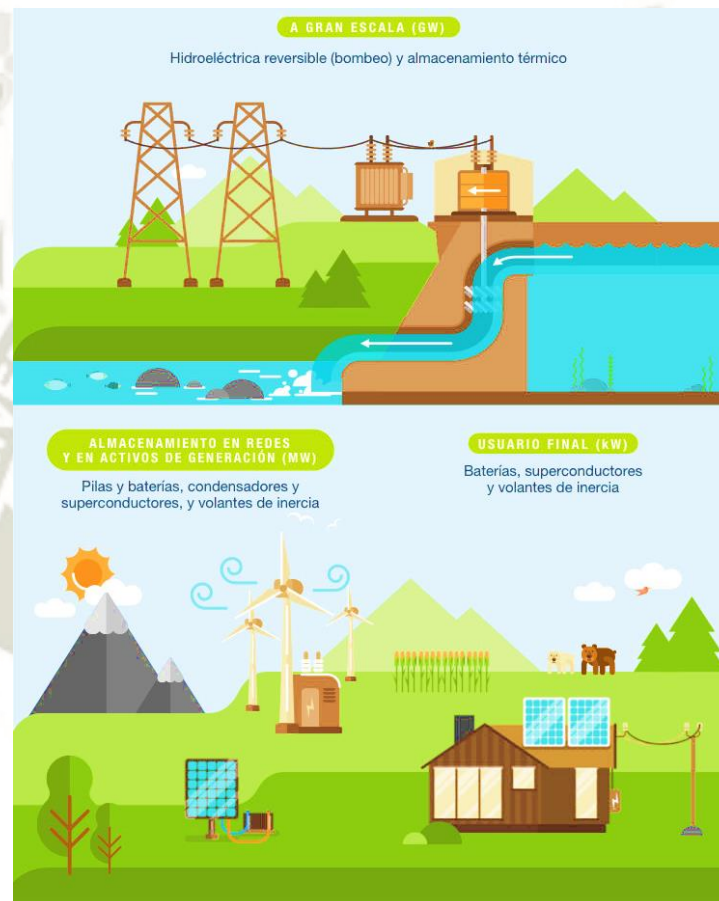


Figura 11. Almacenamiento energético según su capacidad.

Fuente: (IBERDROLA, 2021)

Existen 3 factores esenciales en el almacenamiento de energía:

- Aplanamiento de la curva de la demanda: se produce al reducir las enormes diferencias que hay en la curva de la demanda y así consiguiendo una mayor estabilidad del sistema, una mayor calidad del suministro y se evita el sobredimensionamiento, por lo tanto, aumentando su eficiencia. (García Gorría, 2017; Mamani Pari, 2018)

- Integración de las fuentes de energía renovables en la red eléctrica: las energías renovables son una producción intermitente e imprevisible en la mayoría de los casos, por lo tanto, es necesario integrar las diferentes fuentes de generación para el almacenamiento de una gran cantidad de energía en contra de la demanda de energía eléctrica. (García Gorría, 2017; Mamani Pari, 2018)
- Desarrollo de las SmartGrid: también llamada la red eléctrica inteligente, se basan en la integración de las tecnologías de información y comunicación con la automatización y control, desde la etapa de generación de energía, el transporte y la transmisión, el almacenamiento, hasta el consumo de esta, con la finalidad de establecer un servicio eléctrico con mayor calidad, eficiente, económico y sostenible (Martín Chicharro, 2016). Esta red de distribución (red bidireccional) permite que las viviendas o negocios se conviertan en pequeños productores de electricidad y no solo ser consumidores (Educación Endesa, 2021; Mamani Pari, 2018).

En los sistemas de almacenamiento de energía se diferencian según el tipo de mecanismo que permite almacenar la cantidad de energía y liberarla, por consiguiente existen diversos tipos, y sus mecanismos implican (Ramón Morante, 2014):

1. **Energía Mecánica:** este tipo de energía se presenta mediante energía cinética en los volantes de inercia, energía potencial en los saltos de agua y también energía elástica de los gases presurizados.
2. **Energía Química:** este tipo de energía se presenta mediante la combustión de las moléculas de baja energía de enlace (CO_2 , H_2O), la liberación en el proceso de formación de moléculas de elevada energía de enlace, como son los casos de la gasolina (octano, nonano), hidrógeno, alcoholes y metano.
3. **Energía Electroquímica:** este tipo de energía se presenta mediante las celdas electroquímicas, que transforman la energía eléctrica por medio de los procesos de oxidación/reducción de sustancias químicas.

4. **Energía Electromagnética:** este tipo de energía se presenta en función de las intensidades que se generan en el campo magnético y en el campo eléctrico, por las cuales, se obtiene la energía por la presencia del campo electromagnético.
5. **Energía Térmica:** este tipo de energía se presenta mediante la acumulación de determinados materiales debido a sus calores de cambios de fase y/o a sus calores específicos.

Las diferentes tecnologías de almacenamiento de energía en la actualidad son consideradas posibilidades tecnológicas, con la finalidad de utilizarlas dependiendo el tipo de energía y la cantidad de energía que se requiere almacenar. Se pueden clasificar en 5 clases de almacenamiento energético que se pueden observar a continuación en la figura 12:

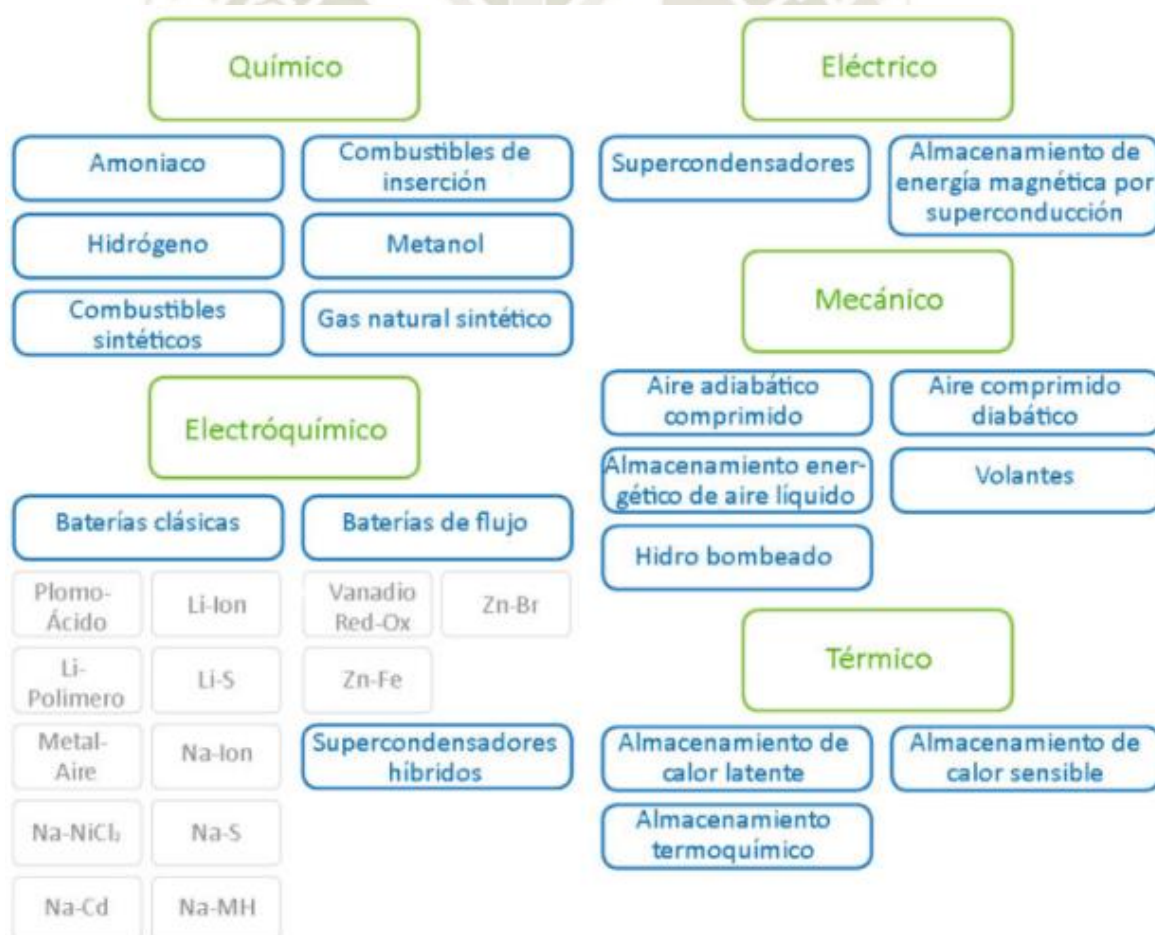


Figura 12. Clases de Almacenamiento Energético.

Fuente: (EASE - Asociacion Europea para el almacenamiento de energia, 2021)

Para la elección del tipo de almacenamiento de energía que corresponde ser utilizado nos basamos en los siguientes factores (Martín Chicharro, 2016):

1. Factor Energético:

- Rendimiento del mecanismo de almacenamiento.
- Uso específico del sistema.
- Vida útil del sistema.
- Tiempo de almacenamiento a corto plazo o largo plazo.
- Cantidad de energía que se necesita almacenar.

2. Factor Económico:

- Costo por kilowatt hora (kW/h) del sistema de transformación.
- Costo por kilowatt hora (kW/h) del sistema de almacenamiento.

3. Factor Social:

- Consecuencias del sistema de almacenamiento de energía tenga sobre el ser humano en su entorno.

4. Factor Ambiental:

- Consecuencias que se generen en el medio ambiente, debido por su construcción, fabricación o utilización.

2.1.2 Sistema de Almacenamiento de Energía basados en Baterías

2.1.2.1 Historia de las Baterías

En el año 1749, el científico estadounidense Benjamín Franklin inició sus experimentos sobre la electricidad, en donde utiliza por primera vez el término “batería” refiriéndose a unas botellas de vidrio que generaban descargas eléctricas (elDiario.es, 2015).

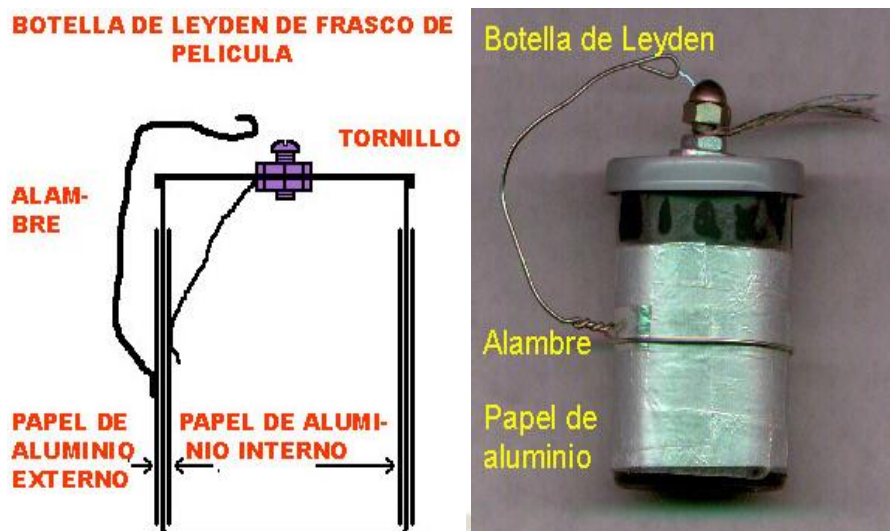


Figura 13. Botella de Leyden.

Fuente: (Vargas, 2021)

En el año 1800, el químico y físico italiano Alessandro Volta crea la pila voltaica. Para esto utilizó unos discos de cobre y de zinc colocándolos de forma alternada uno de otro, separados por un baño de salmuera que actúa como electrolito. Luego colocó cables a cada extremo de la pila, los cuales circulaban un flujo eléctrico. Ante este invento consiguió un gran reconocimiento y la unidad de tensión eléctrica fue el voltio, honor a su nombre. (Dialnet, 2000)



Figura 14. Pila Voltaica.

Fuente: (González, 2015)

En el año 1803, el físico alemán Johann Wilhelm Ritter hizo un prototipo teórico y experimental de un acumulador eléctrico, el cual no fue posible su aplicación práctica (Berg, 2008).

En el año 1836, el químico y físico inglés John Frederic Daniell crea la pila de Daniell, a partir de la pila de Volta, basándose en dos metales: cobre (cátodo) y zinc (ánodo) que tenían la función de electrodos, los cuales están sumergidos en soluciones de sulfato de cobre y sulfato de zinc que actúa como electrolito, separadas por una barrera porosa, generando así energía. (EcuRed, 2021; MoleQla, 2011)



Figura 15. Pila de Daniell.
Fuente: (BYJU'S, 2021)

En el año 1844, el científico físico galés William Robert Grove inventa la pila de Grove, fue una modificación de la pila de Daniell, esta pila consistía en un cátodo de platino sumergido en ácido nítrico concentrado y un ánodo de zinc sumergido en ácido sulfúrico diluido, separados por una olla de material cerámico poroso, generando así corriente eléctrica por medio de la reacción electroquímica. (Webb, 1961)

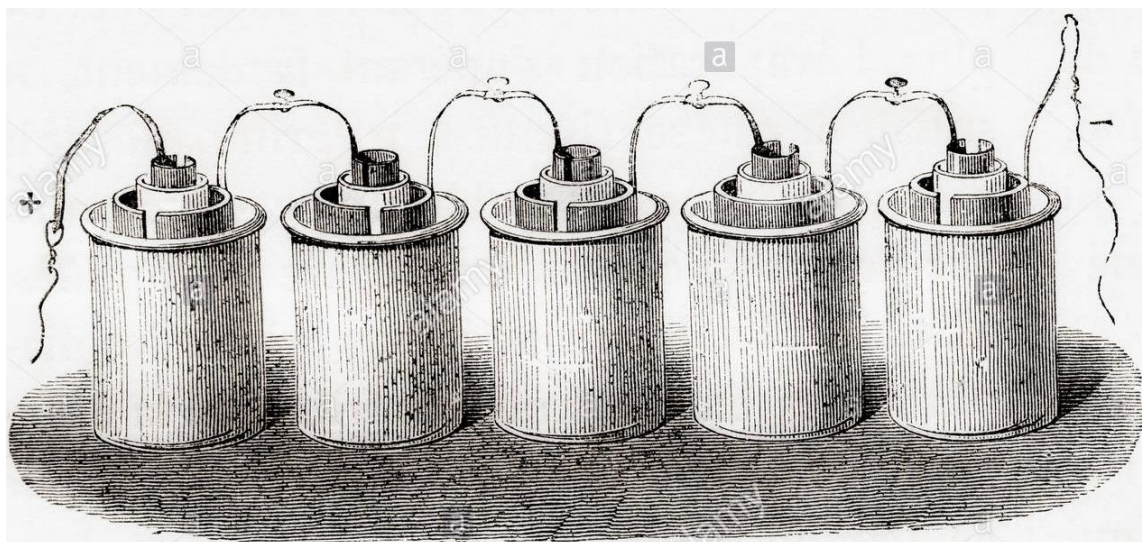


Figura 16. Pila de Grove.

Fuente: (Alamy, 2021)

En el año 1859, el científico francés Gaston Planté se planteó que quería lograr construir una batería que, al ser descargada en su totalidad, pudiera ser regenerada varias veces, ante esto el desarrollo la batería de plomo-ácido, primera pila o acumulador de electricidad, batería que sigue siendo utilizada hasta nuestra actualidad. (Science, 1881)

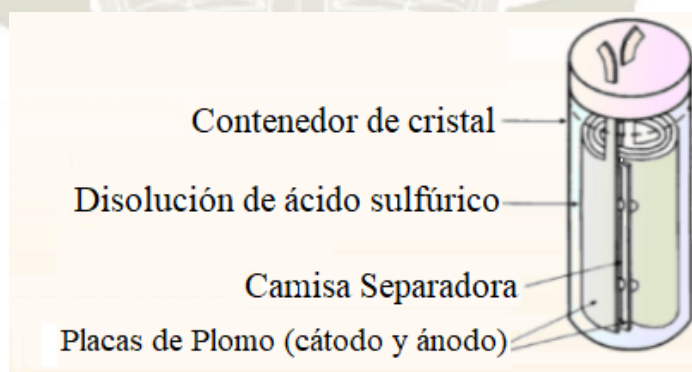


Figura 17. Pila de Planté.

Fuente: (NeCLO, 2018)

El científico e ingeniero francés Georges Leclanché (1867) desarrolló en su patente la pila de Leclanché, es una celda electroquímica primaria que estaba compuesta por un ánodo de zinc y un cátodo de dióxido de manganeso con carbono, ambos cubiertos por un material poroso y sumergidos en un electrolito a base de disolución conductora de cloruro de amonio. (Barak, 1966)

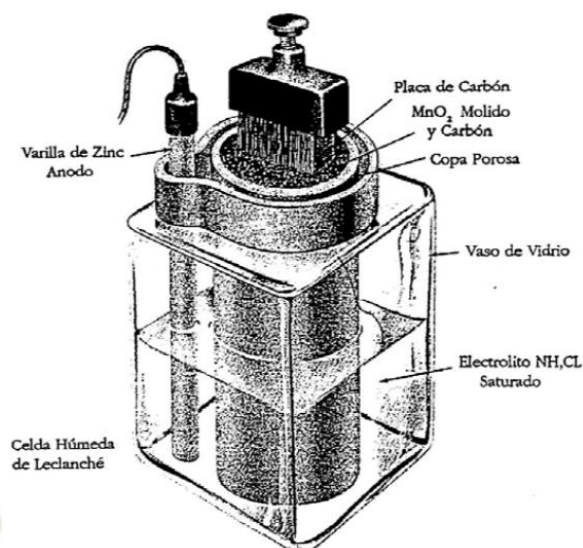


Figura 18. Pila de Leclanché.
Fuente: (Emilia Strunz, 2009)

El científico alemán Carl Gassner (1887) patentó la pila de zinc-carbono, esta pila no tenía un electrolito líquido libre sino una mezcla de cloruro de amonio más cloruro de zinc con yeso, creando así una pasta que cumple la función de electrolito, denominada “pila seca”. El cátodo que está basado en dióxido de manganeso se sumerge en la pasta, el ánodo es la carcasa de zinc que encierra al electrolito y al cátodo.

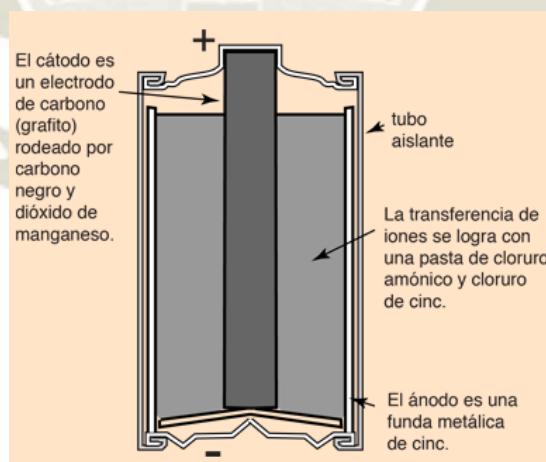


Figura 19. Pila de Zinc-Carbono.
Fuente: (HyperPhysic, 2021)

El científico e ingeniero sueco Ernst Waldemar Jungner (1900) desarrolló en su patente la batería de níquel- cadmio (Ni-Cd), la cual fue la primera batería alcalina, esta batería podía ser recargada y estaba compuesta por los electrodos de níquel y de cadmio en una disolución

de hidróxido de potasio (KOH, metal alcalino) que tenía la función de electrolito. Los primeros prototipos fueron muy robustos con una densidad de energía alta que las baterías de plomo-acido, pero en el aspecto económico era muy alto su precio. Esta pila se comercializó primero en el país de Suecia en el año de 1910 y recién en el año de 1946 se comercializó en el país de los Estados Unidos. También este científico inventó la batería de níquel-hierro (Ni-Fe) y de plata-cadmio (Ag-Cd) con la misma composición electrolítica.

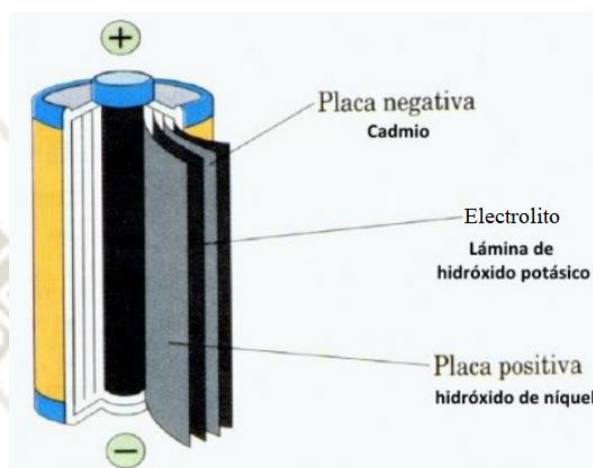


Figura 20. Pila de Níquel-Cadmio.
Fuente: (Martínez Bertran, 2017)

El inventor estadounidense Thomas Alva Edison (1902) patentó la batería de níquel-hierro, basándose en el invento que hizo Waldmar Jungner, esta batería estaba compuesta por un cátodo de níquel y un ánodo de hierro, con un electrolito de hidróxido de potasio.

En el año de 1912, el fisicoquímico estadounidense Gilbert Newton Lewis inició con la experimentación y los diseños de las primeras pilas de litio, teniendo en cuenta que de este material se podían hacer pilas y baterías, debido a que se caracteriza por su mayor densidad, un alto potencial electroquímico y mayor relación energía-peso. Pero pasaron varios años hasta que en 1970 se comercializaron las primeras baterías de litio. (Alpuy, 2011)

El ingeniero químico canadiense Frederick Lewis Urry (1960) desarrolló en su patente la pila alcalina, con el fin de extender la vida útil de las pilas de zinc-carbono que en ese tiempo era la pila más popular del mercado, pero su principal desventaja era su baja duración de tiempo de funcionamiento, teniendo en cuenta esto Lewis Urry compone un ánodo de

zinc en polvo con un electrolito alcalino y un cátodo de dióxido de manganeso, esta pila brindó un mayor tiempo de energía y una mayor eficiencia en el uso de los diferentes dispositivos portátiles, siendo comercializadas en el año 1959. (Fowler, 1994)

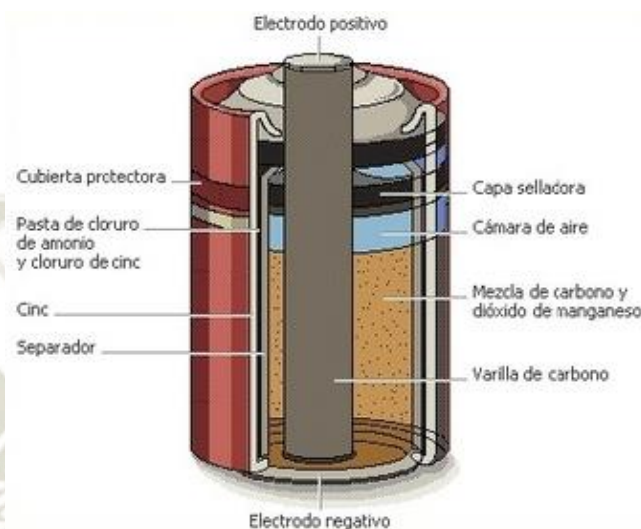


Figura 21. Pila Alcalina.
Fuente: (Huryve Hobaye, 2019)

En el año 1970, los laboratorios de la empresa COMSAT empiezan a desarrollar la tecnología de baterías de Níquel-Hidrógeno (Ni-H_2), esta batería era un cambio de la batería de Níquel-Cadmio (Ni-Cd), porque se reemplazaba el material del cadmio por un gas de hidrógeno (celda de hidrógeno presurizada a más de 1200 psi o 82.7 bar) en una solución de hidróxido de potasio. (Ruiz, 2009)

El físico estadounidense John B. Goodenough y colaboradores (1980) fueron los encargados de la investigación por la empresa SONY para producir las baterías de iones de litio, teniendo como características que sean recargables y más estable que la batería de litio puro, estas baterías están compuestas por un ánodo de litio metálico y un cátodo de óxido de cobalto y litio, con un electrolito a base de sal de litio. La batería fue comercializada en el año de 1991. (Gonzalez, 2020)

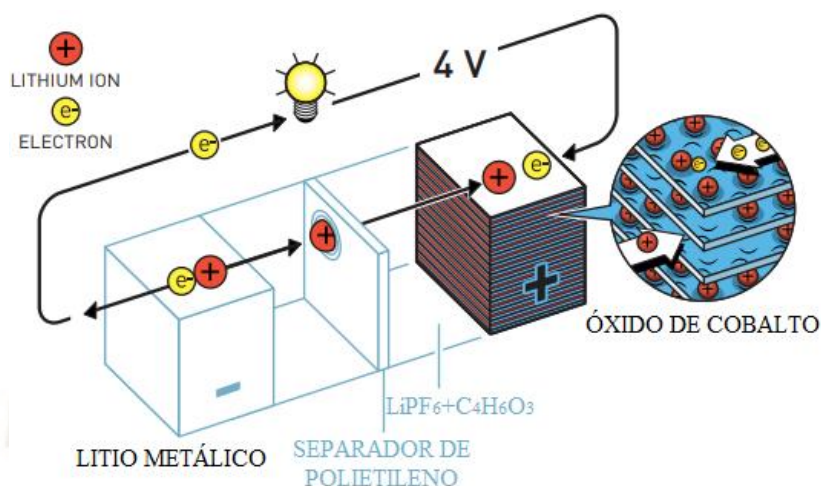


Figura 22. Batería de litio por John B. Goodenough.
Fuente: (The Royal Swedish Academy of Sciences, 2019)

En el año de 1985, el químico japonés Akira Yoshino desarrolló la primera batería de iones de litio, compuesta por un cátodo de óxido de cobalto y un ánodo de coque de petróleo en donde fácilmente se intercalan los iones de litio al interior su estructura, (The Nobel Prize, 2021) (Cámara, 2019). Estas baterías se comercializaron en el año de 1991 (Halford, 2019).

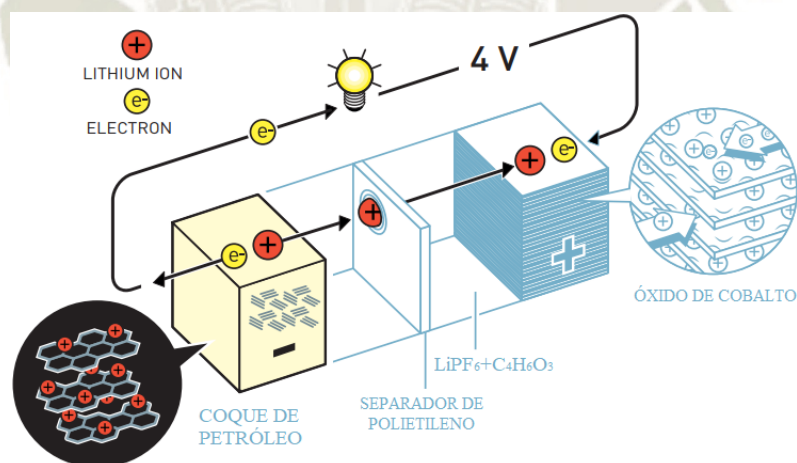


Figura 23. Batería de iones de litio.
Fuente: (The Royal Swedish Academy of Sciences, 2019)

El científico Stanford Robert Ovshinsky (1986) desarrolló en su patente la batería de níquel-hidruro metálico (Ni-MH), es una batería recargable compuesta por un cátodo de hidróxido de óxido de níquel (NiOOH) y el ánodo es una aleación de hidruro metálico, con un electrolito de hidróxido de potasio. Es una batería que posee una mayor capacidad de

carga, y no es peligrosa al medio ambiente como es en el caso del material del cadmio en las baterías de níquel-cadmio (Ni-Cd). Estas pilas fueron comercializadas en el año 1989 (Stempel, y otros, 1998).

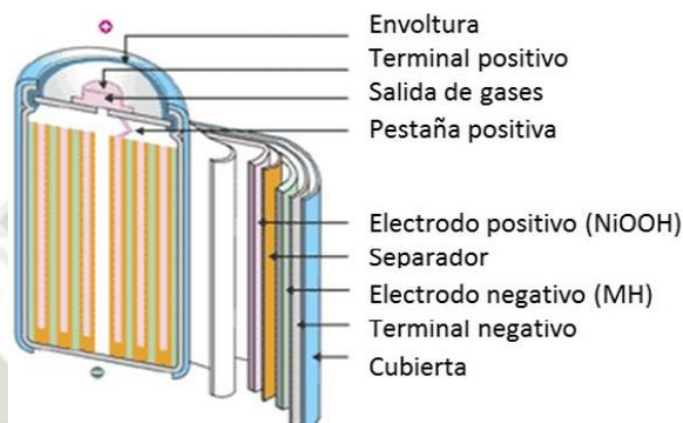


Figura 24. Batería de níquel-hidruro metálico (Ni-MH).
Fuente: (Juez Suárez & Cristancho Sierra, 2016)

En el año de 1996, se comercializa la batería de polímero de ion de litio. Esta batería se diferencia de las anteriores, debido a que se ha sustituido el electrolito líquido por un polímero totalmente sólido (provocando con esta sustitución que los costos de esta batería sean más baratos), lo que permite que pueda estar encerrada por una envoltura flexible alrededor de toda la carcasa de metal (Gonzalo García, 2020). Esta batería brinda una mayor duración del uso de la batería, mayor densidad energética y a su vez un diseño más liviano (Padhi, y otros, 1997).

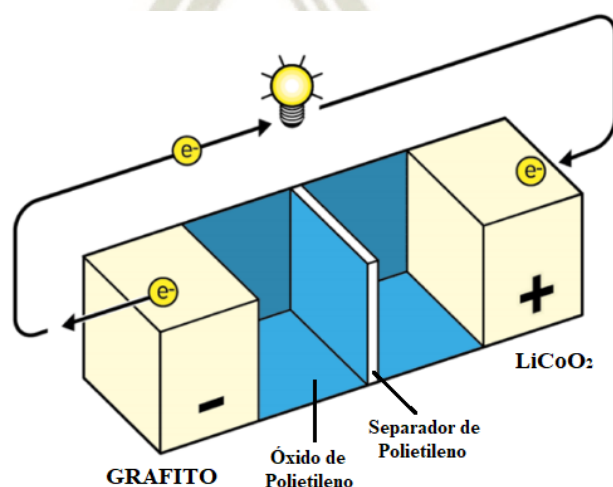


Figura 25. Batería de polímero de litio.
Fuente: (García Bello, 2020)

2.1.2.2 Definición y Clasificación de la Batería Eléctrica

Una batería eléctrica, también denominada pila o acumulador eléctrico, es un dispositivo o artefacto que almacena energía eléctrica, transformando la energía química almacenada en corriente eléctrica (procedimiento electroquímico) (Martínez Bertran, 2017; REAL ACADEMIA ESPAÑOLA, 2021), mediante la reacción REDOX (reacciones de oxidación-reducción) que se producen en las sustancias químicas que contiene la batería, este dispositivo está compuesto por celdas electroquímicas que están conectadas en serie o paralelo, con la finalidad de conseguir la capacidad y el voltaje deseado (Hernández Romero, 2016). Cada celda electroquímica consta de electrodos (ánodo y cátodo), el electrolito y el separador (Padrón Jabib, 2013).

Para la comunidad inglesa el término único para denominar todos los dispositivos almacenadores de energía es battery, en cambio para la comunidad hispanohablante el término batería se utiliza para las baterías recargables como es en el caso de la batería de iones de litio, batería ácido de plomo, entre otras y el término pilas para los demás tipos que son recargables como en el caso de la pila de níquel metal hidruro o no recargables como es en el caso de las pilas alcalinas. (Emilia Strunz, 2009; López Iturbe, 2007)

La batería está clasificada según su funcionamiento, de la siguiente manera:

2.1.2.2.1 Pilas Primarias

Las pilas primarias o celdas primarias son también llamadas pilas no recargables, es un proceso electroquímico en el cual transforman la energía química en energía eléctrica, estas celdas primarias son de un solo uso, es decir, que se usan una vez y son desechadas al terminar su funcionamiento, debido a que son dispositivos irreversibles, esto quiere decir, que las reacciones químicas solamente ocurren en la descarga en un solo sentido. (Arnulfo Reyes, 2018; Emilia Strunz, 2009; García Pampamallco & Ochoa Ciña, 2018)

La pila primaria más común es la pila seca o alcalina también llamada la pila de Leclanché, esta pila es de zinc-carbono, que consta de un ánodo de zinc que sirve de recipiente de la pila y el cátodo es una varilla hecha de carbono o grafito que está totalmente rodeada de una pasta de dióxido de manganeso (IV) (MnO_2), el electrolito es una mezcla de cloruro de amonio (NH_4Cl), cloruro de zinc (ZnCl_2), una pequeña cantidad de agua y polvo

de carbono; produce una fuerza electromotriz de 1.5 V. Otras pilas primarias son: pila de mercurio, pila de litio-dióxido de manganeso, pila de litio-cloruro de tionilo, pila de botón de litio, etc. (Arnulfo Reyes, 2018; Emilia Strunz, 2009; Openstax, 2016)

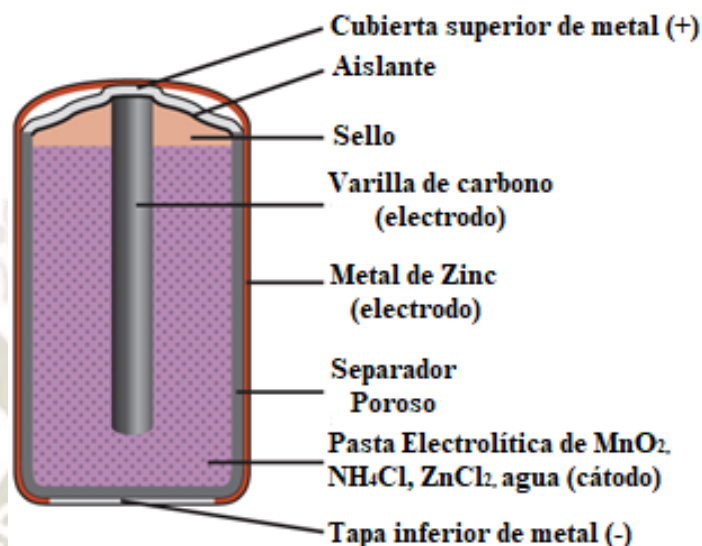


Figura 26. Sección transversal de una celda seca de zinc-carbono.
Fuente: (Openstax, 2016)

2.1.2.2.2 Pilas Secundarias

La pila secundaria o celda secundaria son también llamadas baterías o pilas recargables, es un proceso electroquímico, en donde puede ser recargada invirtiendo la reacción química en su interior mediante el suministro de corriente eléctrica de forma externa hacia la celda hasta reestablecerla a su composición original (proceso reversible). (González Jiménez, 2015)

La pila secundaria más común es la batería de plomo-ácido, que consta de tres a seis celdas conectadas en serie, cada celda está compuesta por un ánodo de plomo y un cátodo de dióxido de plomo (PbO_2) en una disolución diluida de ácido sulfúrico (H_2SO_4) que cumple la función de electrolito (Hernández Romero, 2016). Otro tipo de baterías es de iones de litio, iones de sodio, litio-azufre, Ni-HM que son utilizadas como gran alternativa de reemplazo a las pilas alcalinas en los dispositivos portátiles y entre otros tipos que son utilizadas dependiendo su aplicación (Padrón Jabib, 2013).

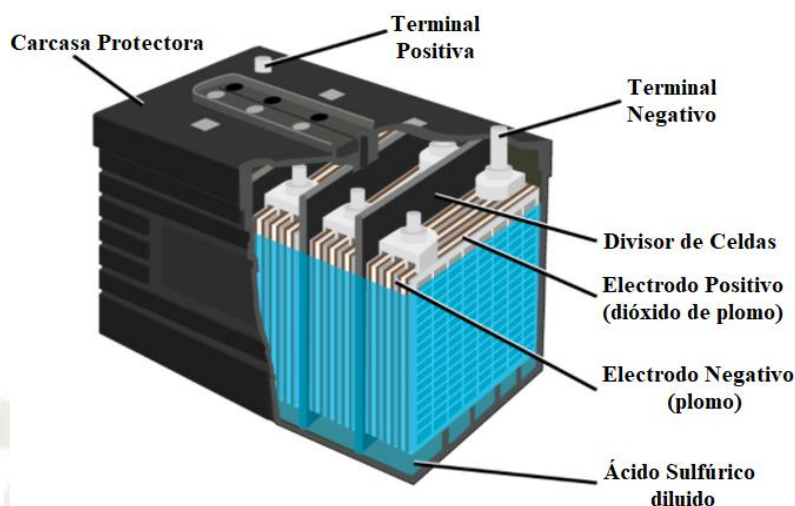


Figura 27. Batería de plomo-ácido consta de seis celdas conectadas en serie para obtener 12 V., aplicación en automóviles.
Fuente: (Openstax, 2016)

2.1.2.3 Composición de la Batería Eléctrica

- **Ánodo:** también llamado electrodo negativo, contiene una sustancia que pierde electrones, produciendo así una reacción de oxidación durante la etapa de descarga. Durante la etapa de carga cumple la función de reducción, es decir, actúa como cátodo. Los iones de carga negativa que circulan hacia el ánodo se llaman aniones. (Ojeda Pereira & Ortiz Pineda, 2017; Otero, 2018).
- **Cátodo:** también llamado electrodo positivo, contiene una sustancia que acepta electrones, produciéndose así una reacción de reducción durante la descarga. Durante la etapa de carga cumple la función de oxidación, es decir, actúa como ánodo. Los iones de carga positiva que circulan hacia el cátodo se llaman cationes. (Ojeda Pereira & Ortiz Pineda, 2017; Otero, 2018)
- **Electrolito:** es un conductor iónico que tiene como la finalidad el transporte los iones (no de electrones) entre el cátodo y el ánodo de una batería. El electrolito se debe escoger mediante los siguientes parámetros de caracterización (Colmenero Guerra, 2015; Concheso Álvarez, 2006):
 - Conductividad iónica debe ser elevada.

- Estabilidad química a temperaturas elevadas de funcionamiento y a temperatura de ambiente.
- No reactividad con los materiales de los electrodos, es decir, tener compatibilidad.
- Tener una baja viscosidad, lo cual permita facilidad en movilidad de los iones.
- Seguridad: Electrolito que no sea explosivo, inflamable y no tóxico.

Los tipos de electrolitos son los siguientes:

- **Electrolito Líquido:** este tipo de electrolito es el más utilizado en la fabricación de baterías recargables convencionales por su elevada conductividad iónica (Vélez Santa, 2015), este electrolito consiste en una mezcla de una solución de sal conductora en un disolvente orgánico (puede ser una mezcla de una o más disolventes), la sal conductora que debe caracterizarse por ser altamente soluble en el disolvente (Vargas Ceballos, 2013). Los disolventes orgánicos utilizados son los siguientes (Bénites de La Torre, 2018):
 - Alquil-Carbonatos, carbonato de etileno (CE, $C_2H_4O_3$), carbonato de dietilo (CDE, $C_4H_{10}O_3$), carbonato de propileno (CP, $C_3H_6O_3$), carbonato de dimetilo (CDM, $C_4H_{10}O_3$), estos disolventes.
 - Ésteres, como dioxolano (DOL, $C_3H_6O_2$), diglima (DEGDME, $C_6H_{14}O_3$), 2 metil-tetrahidrofurano (2-metil-THF), 1,2-Dimetoxietano (DME, $C_4H_{10}O_2$).

En el caso de sal conductora el más utilizados en la actualidad es el hexafluorofostato de litio ($LiPF_6$) para las baterías de iones de litio, que esta disuelto en una mezcla de carbonatos de etileno y dimetilo, ofrece una alta conductividad iónica ($>10^{-3} Scm^{-1}$) (Vargas Ceballos, 2013), y se caracteriza por su estabilidad frente a la reacciones de oxidación, alta conductividad, no es muy tóxica ni explosiva y su amplio rango de temperaturas (Vélez Santa, 2015). Otros sales utilizadas son Triflato de Litio ($LiSO_3CF_3$), tetrafluoro borato de litio ($LiBF_4$), perclorato de litio ($LiClO_4$), fluoruro de litio (LiF), hidróxido de litio ($LiOH$) y otros compuestos (Concheso Álvarez, 2006).

Los problemas de los electrolitos líquidos son en el área de seguridad, debido a que durante cada ciclo de descarga y carga la solución electrolítica provoca la formación de dendritas (también llamadas whiskers o patillas), son pequeñas estructuras rígidas que crecen de forma lenta y progresiva en el interior de la batería de litio (proyección en forma de aguja), por lo tanto, este crecimiento puede perforar el separador y crear un cortocircuito en la batería (Híbridos y eléctricos ecotecnología del vehículo, 2019). El origen de este problema reside en la estructura de interfase de electrolitos sólidos (IES), ya que se forma mediante las reacciones de reducción del solvente y de la sal, que se van depositando en la superficie del ánodo (la composición de esta capa depende del tipo de disolvente y sal de litio, productos de la descomposición del electrolito) (Concheso Álvarez, 2006). Además, presentan problemas por su riesgo de inflamabilidad, rango limitado de temperaturas durante su funcionamiento y fugas (Larraz Nogués, 2016).

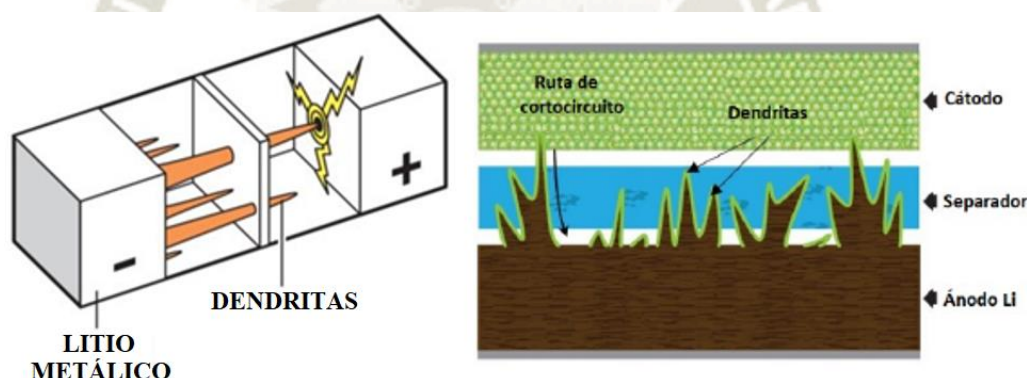


Figura 28. Proceso de Formación de dendritas en la batería de litio.
Fuente: (The Royal Swedish Academy of Sciences, 2019; Bénites de La Torre, 2018)

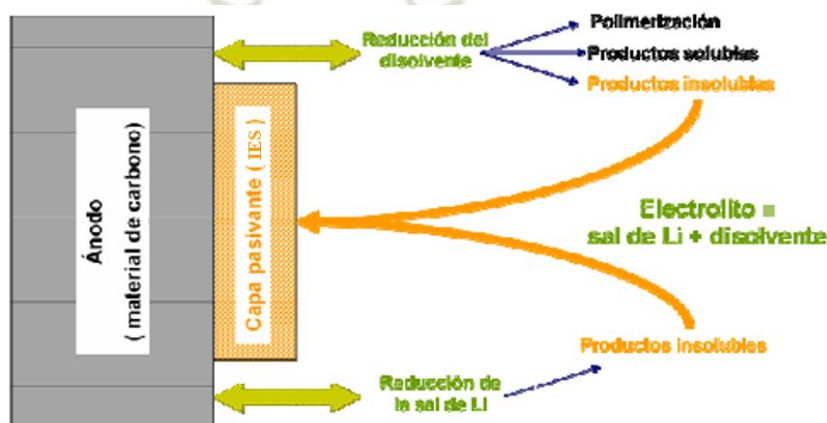


Figura 29. Esquema de la formación de la capa pasivante.
Fuente: (Concheso Álvarez, 2006)

- **Electrolito Sólido:** este tipo de electrolito se caracteriza por su seguridad, debido a que previene la formación de dendritas, se reduce la inflamabilidad y no presenta fugas, en cuanto a diseño de celda es totalmente sólida, sin necesidad de tener un separador, pero su principal desventaja es que a temperatura de ambiente la conductividad iónica es muy baja (Vargas Ceballos, 2013), a causa de su alta viscosidad que presentan este tipo de materiales (Moreno Villegas, 2015). Los tipos de electrolitos solidos son los siguientes:
 - **Electrolito sólido polimérico (ESP):** también llamados electrolito sólido orgánico, basados en polímeros que tienen la función de disolventes (Nahli Yahloul, 2015), con la finalidad de disolver la sal conductora iónica (Vargas Ceballos, 2013). Estos pueden ser: óxido de polietileno (OPE), poliacrilonitrilo (PAN), fluoruros de poli-vinilideno (PVDF), fluoruro de vinilideno hexafluoruropropileno (PVDF-HFP), polimetil-metacrilato (PMMA) (Vélez Santa, 2015).
 - **Electrolito sólido cerámico (ESC):** también llamados electrolito sólido inorgánico, este electrolito está basado en materiales cerámicos, como alúmina u óxido de aluminio (Al_2O_3), nitruro de litio (Li_3N), LISICON ($\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$), material con estructura de perovskita similar al titanato de calcio (CaTiO_3) (Colmenero Guerra, 2015).
 - **Electrolitos sólido polimérico en fase gel (ESPG):** este electrolito comprende una mezcla de disolvente capaz de disolver conjuntamente la sal iónica y al polímero (Nahli Yahloul, 2015), para luego proceder a mezclar este compuesto con un líquido gelificante o un agente plastificante, obteniendo así un compuesto a base de gel (Moreno Villegas, 2015). Este tipo de electrolito se caracteriza porque no son totalmente sólidos ni líquidos, ya que poseen propiedades de ambas conformando así un electrolito híbrido (Larraz Nogués, 2016; Vélez Santa, 2015). Se utilizan óxido de polietileno (PEO) o Fluoruro de polivinilideno (PVDF) (Moreno Villegas, 2015; Xiaojing, y otros, 2020).

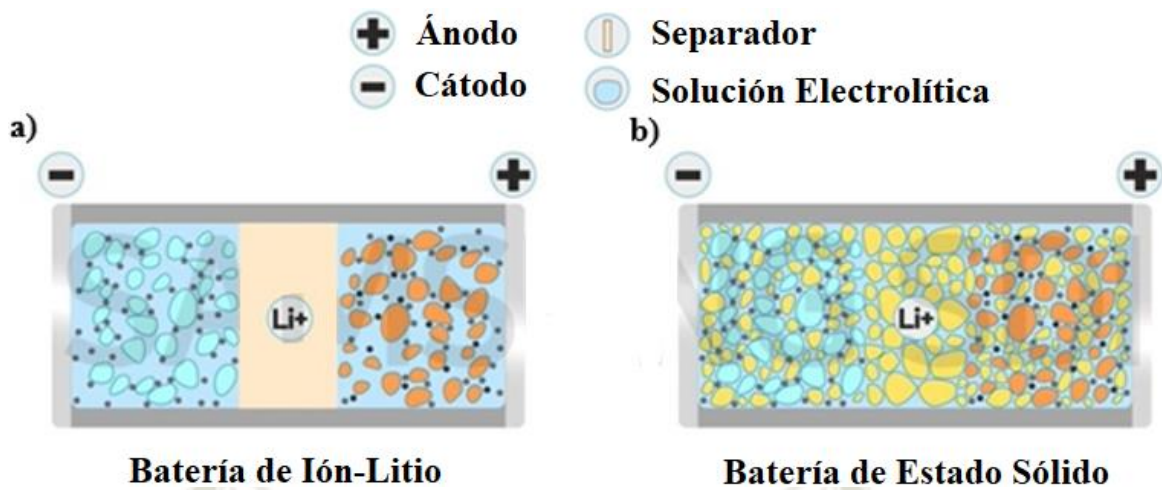


Figura 30. Estructura de la batería de iones de litio: a) electrolito líquido, b) electrolito sólido.

Fuente: (SAMSUNG SDI, 2021)

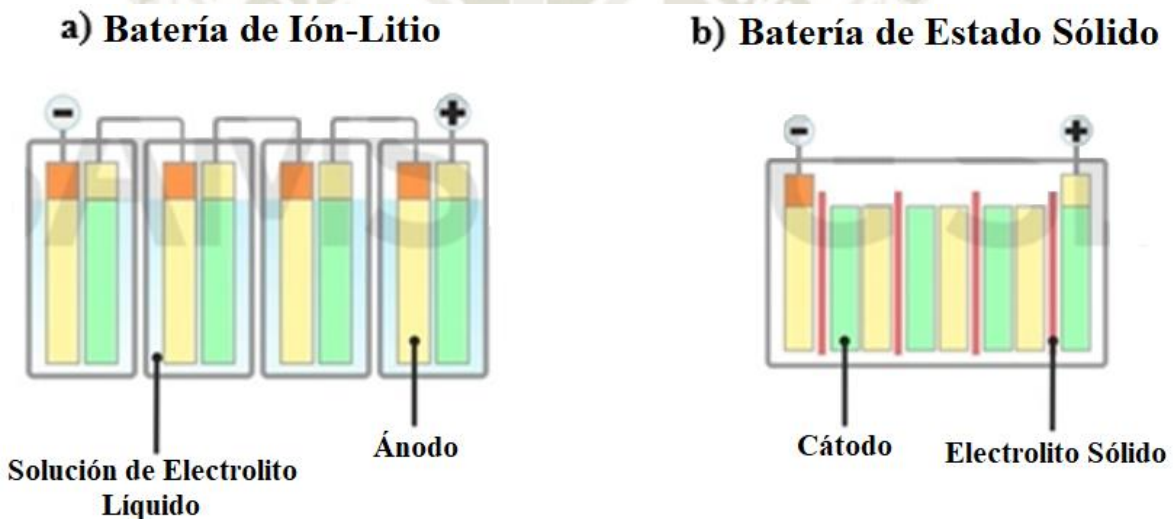


Figura 31. Batería con electrolito sólido (b) reducida con la misma capacidad respecto a la batería de iones de litio (a).

Fuente: (SAMSUNG SDI, 2021)

- Separador:** es un elemento utilizado para separar físicamente y evitar el contacto de las placas, actuando como aislamiento eléctrico entre los electrodos, debido a que las polaridades de cada uno son opuestas, teniendo como objetivo impedir que se produzca un cortocircuito y también permite la conducción iónica, por lo tanto, debe ser lo suficientemente poroso, con la finalidad de que los iones generados durante la reacción electroquímica puedan atravesarlo, es decir, deben ser permeables, no totalmente aislantes (Otero, 2018). En el caso de las baterías de litio-ión se utilizan

fibra de vidrio o también de membranas poliméricas porosas, las cuales permiten sin ningún problema el transporte de iones absorbidos en el electrolito (Moreno Villegas, 2015), en el caso de baterías Li-S son membranas porosas como polipropileno (PP), polietileno (PE) o también fibra de vidrio (Bénites de La Torre, 2018).

2.1.2.4 Funcionamiento de la Batería Eléctrica

La batería es un dispositivo electroquímico en el cual se transforma la energía química en energía eléctrica o corriente eléctrica, mediante la producción de electrones (Concheso Álvarez, 2006). Una batería está conformada por un conjunto de celdas, por lo cual una celda es la unidad básica de una batería (Guembe Zabaleta, y otros, 2016). El principio de funcionamiento de una batería consiste una reacción REDOX (reducción-oxidación), en el que el electrodo negativo ánodo se oxida, es decir, pierde electrones y su número de oxidación aumenta, el electrodo positivo cátodo se reduce, es decir, gana electrones y su número de oxidación disminuye (Martínez Bertran, 2017); este proceso no consume ni se pierden las sustancias químicas, sino que únicamente sucede que cambia el estado de oxidación, y vuelven a su estado original cada componente en el momento que sea necesario (Hernández Romero, 2016).

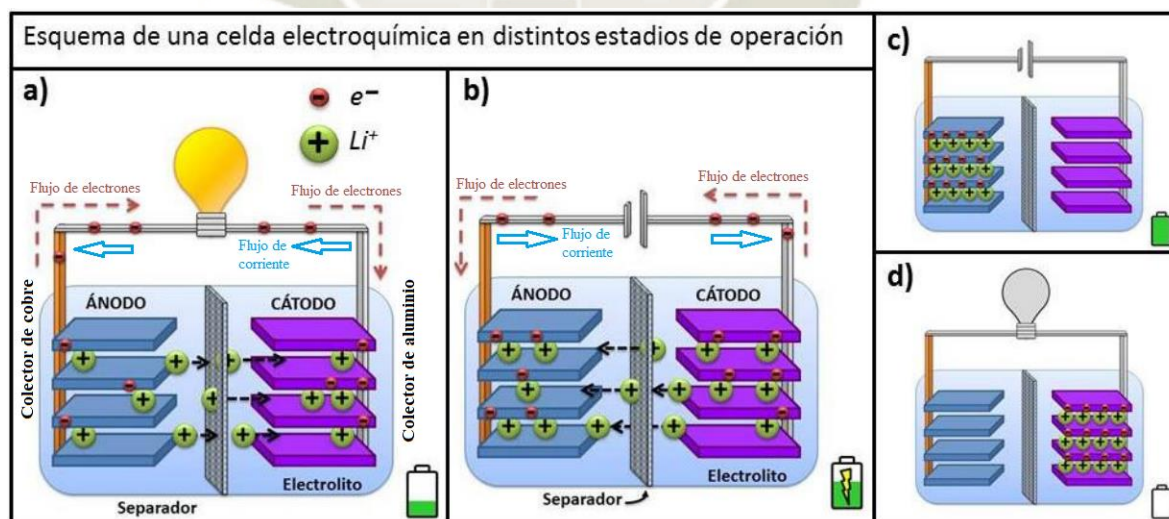


Figura 32. Representación esquemática de una celda electroquímica en los diferentes estadios de operación: a) carga, b) descarga, c) completamente cargada, d) completamente descargada.

Fuente: (Otero, 2018)

2.1.2.5 Parámetros de una Batería Eléctrica

Los parámetros de una batería nos permitirán definir su caracterización y estudiar su funcionamiento, son los siguientes (García Gorría, 2017; Guembe Zabaleta, y otros, 2016; Martínez Bertran, 2017; Sánchez-Migallón, 2016):

- **Tensión de Circuito Abierto:** también llamado tensión de vacío (V_{oc}), es la diferencia de potencial eléctrico que una batería tiene entre sus dos terminales cuando no se encuentra conectado ningún elemento a ellos, es decir, no hay ninguna carga eléctrica externa conectada a los respectivos terminales, por lo tanto, no fluye corriente eléctrica a través de los mismos. El valor de la tensión del circuito abierto es determinado por las características de la batería.
- **Tensión en Circuito Cerrado:** también llamado tensión eficaz (V_{cc}), es la diferencia de potencial eléctrico que tiene una batería entre sus terminales cuando está conectada a una carga, teniendo en cuenta a su vez que la tensión en el circuito cerrado de la batería será baja, debido que al estar conectada a una carga se le cederá una corriente respectiva.
- **Tensión de Carga:** es la tensión (V) que se necesita para vencer la resistencia ejercida por la batería a ser cargada.
- **Tensión Nominal:** es la tensión de la batería que no debe superar el funcionamiento normal, este voltaje nos lo da el fabricante y es un valor inferior a la tensión en vacío y de valor fijo.
- **Celda:** es un elemento, por el cual, se obtiene energía eléctrica por medio de las reacciones químicas, y puede ser asociada en serie o en paralelo con otras celdas para obtener los valores de tensión requeridos o los valores de corriente necesarios.
- **Estado de Carga (EDC):** es un parámetro que indica el porcentaje (%) de carga o de energía disponible de la batería en un momento dado. El estado de carga de una batería es de 0-100%.

- **Profundidad de Descarga (PDD):** también llamado estado de descarga, es un parámetro que indica el porcentaje (%) de la cantidad de energía entregada de una batería durante su descarga en función de su capacidad nominal. En cada ciclo de descarga cuando el EDC disminuye, el PDD aumenta.

$$PDD = 1 - EDC$$

- **Resistencia Interna:** es la resistencia (RI) que opone la celda electroquímica que está compuesta por los electrodos, los terminales y el electrolito ante el flujo de la corriente debido a que no son conductores perfectos. Esta resistencia interna de la batería depende del estado de salud, estado de carga, temperatura y corriente, teniendo en cuenta que aumenta con la edad de la batería, por lo tanto, más resistencia interna menor rendimiento de la batería.
- **Capacidad:** también llamada capacidad de carga del acumulador o batería, es la cantidad de electricidad que puede almacenar el elemento, representando a su vez la cantidad de electricidad que se producirá en la reacción REDOX, este valor esta medido en amperios-hora (Ah), es decir, que la batería suministrara una determinada corriente en amperios en una hora en el proceso de descarga; y en las baterías que son clasificadas de baja capacidad esta medido en miliamperios-hora (mAh).
- **Capacidad nominal:** es la cantidad de electricidad que entrega una batería durante una descarga desde plena carga, en un tiempo especificado y una tensión en descarga determinada.
- **Capacidad Real:** es la corriente continua que entrega una batería desde el estado de plena carga durante 1 hora de uso, manteniendo una tensión de suministro en condiciones de funcionamiento establecidas de temperatura estándar.
- **Capacidad retenida:** es la cantidad de electricidad almacenada en la batería después de un periodo de tiempo de reposo o inactividad.
- **Capacidad eléctrica:** es la cantidad de electricidad que se mide en función al tiempo en el ciclo de carga y descarga.

- **Corriente Eléctrica:** es el flujo de carga eléctrica debido al movimiento de electrones por unidad de tiempo que circulan al interior de la batería.
- **Máxima corriente de carga o descarga continua:** es la corriente máxima que puede generar una batería, en carga o descarga de forma continuada. Este valor es recomendado por el fabricante para evitar daños y reducción de su capacidad.
- **Corriente o índice de autodescarga:** es una cierta cantidad de corriente efectiva que es perdida durante el tiempo que la batería se encuentra en circuito abierto, es decir, no esté en funcionamiento.
- **Sobrecarga:** sucede cuando la batería está totalmente cargada (100%) y se continúa haciendo pasar corriente a través de ella, lo cual generara que la batería pierda su eficiencia y disminuya su vida útil.
- **Densidad de Energía:** es la cantidad de energía que puede almacenar una batería por unidad de volumen.
- **Densidad de Potencia:** es la cantidad de potencia que puede suministrar una batería por unidad de volumen.
- **Energía Específica:** es la cantidad de energía que puede almacenar una batería por unidad de masa.
- **Potencia Específica:** es la cantidad de potencia que puede suministrar una batería por unidad de masa.
- **Vida Útil:** es el tiempo de vida de la batería para cumplir correctamente con su función por encima de los límites mínimos predeterminados (reducción de su capacidad a un 80% del total). Esta disminución de tiempo de vida depende del uso, y del número de ciclos de carga o descarga, disminuyendo así su rendimiento.

- **Intervalo térmico de trabajo:** representa los rangos de temperatura en los que la batería funciona en el ciclo de carga como también en el ciclo de descarga.
- **Eficiencia en régimen de carga o descarga:** es un parámetro que expresa el porcentaje de energía eléctrica que suministra la batería con respecto a la energía eléctrica que ha sido necesaria para cargarla.
- **Tiempo de recarga normal:** es el tiempo determinado que es necesario para realizar una carga completa de la batería.
- **Tiempo de recarga rápida:** es el tiempo que se necesita para recargar la batería desde un estado de carga a otro, es decir, de 0% a 50% o de 50% a 100%.
- **Curvas de Carga/Descarga:** son graficas utilizadas con la finalidad de interpretar y definir el funcionamiento y el estado de la batería.
- **Ciclos permitidos y reales de carga-descarga:** este parámetro indica el número de ciclos de carga-descarga que podrá llevarse a cabo con un correcto funcionamiento de la batería, este valor en la mayoría de los casos no corresponde al número de ciclos definidos por el fabricante respecto al número de ciclos que se producen en la práctica.
- **Efecto memoria:** es un fenómeno que afecta a la batería reduciendo su capacidad en cargas incompletas, esto se produce cuando una batería es cargada sin haber sido descargada totalmente creando unos cristales en la parte interna de la batería, debido a una reacción química por la elevación de temperatura de la batería, por el mal uso o por malos ciclos de carga.

2.1.2.6 Tipos de Baterías Eléctricas

- Baterías Alcalinas.
- Baterías de Ácido-Plomo:
 - Plomo-Ácido.
 - Plomo-gel.
 - Plomo-Silicona.
- Baterías de Níquel:
 - Níquel-Hierro (Ni-Fe).
 - Níquel-Cadmio (Ni-Cd).
 - Níquel-Zinc (Ni-Zn).
 - Níquel-Hidruro (Ni-MH).
- Batería de Óxido de Plata (Ag_2O).
- Batería Metal-Aire.
- Batería de Titanato de Bario (BaTiO_3).
- Baterías de Sodio a alta temperatura:
 - Sodio-Azufre (Na-S).
 - Sodio-Cloruro de Níquel (Zebra, sal fundida, NaNiCl).
- Baterías de Litio:
 - Ion Litio (Li-Ion).
 - Litio-Manganeso y Litio-Cobalto (Li-Mn y Li-Co).
 - Litio Fosfato de Hierro (LiFePO_4 o LFP).
 - Polímero de Litio (LiPo o Li-Pol).
- Baterías Flujo Redox.
 - Vanadio (VRB).
 - Zinc-Bromo (Zn-Br).

Como puede observarse en la figura 33, se muestra los tipos de baterías más utilizados en la actualidad en función de su tamaño y peso respecto a la energía que son capaces de almacenar, con la finalidad de identificar y seleccionar el tipo de potencia necesaria para la determinada aplicación que se requiera.

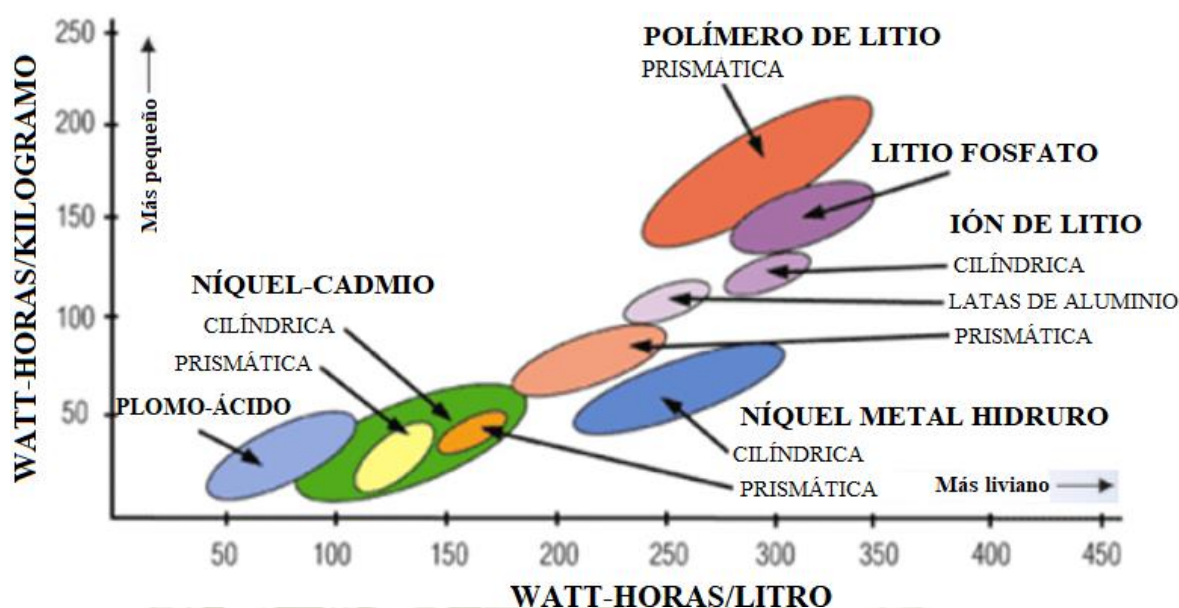


Figura 33. Densidad másica de energía en función de la densidad volumétrica de energía, en las baterías recargables de las principales tecnologías.

Fuente: (Sánchez Migallón, 2016)

2.2 GRAFENO

2.2.1 Las distintas formas alotrópicas del Carbono

El carbono presenta varias formas alotrópicas, debido a la capacidad de los átomos de formar redes y estructuras diferentes. Alotropía es la propiedad que posee determinados elementos de presentarse en estado sólido de dos o más estructuras moleculares o cristalinas diferentes de un elemento (Méndez Medrano, y otros, 2012). Los alótropos del carbono son los siguientes:

- Tridimensionales: Grafito y Diamante.
- Bidimensionales: Grafeno (Novoselov K. S., 2004).
- Monodimensionales: Nanotubos de carbono (Sumio, 1991).
- Cero dimensionales: Fullerenos (Kroto, 1985).

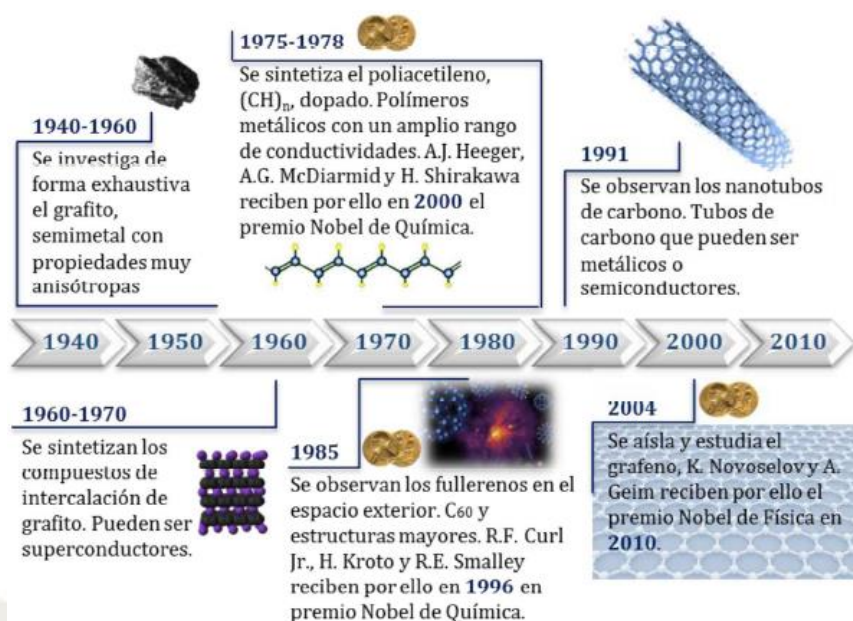


Figura 34. Línea de tiempo de la investigación en alótropos de carbono.
Fuente: (Botas Velasco , 2013)

2.2.1.1. Grafito

El grafito es una forma alotrópica del carbono siendo considerada la más estable, está constituida por láminas planas de grafeno apiladas. Estas láminas tienen un ordenamiento de forma hexagonal y paralelas entre sí. En cada una de las láminas, cada átomo está unido a otros tres átomos mediante enlaces covalentes, lo cual formara una serie continua de hexágonos. En el grafito de forma hexagonal, la distancia o separación entre los planos es de 0.3354 nanómetros. Las láminas están unidas mediante las fuerzas de Van der Waals formando así una red cristalina totalmente tridimensional. (Valencia Giraldo, 2011)

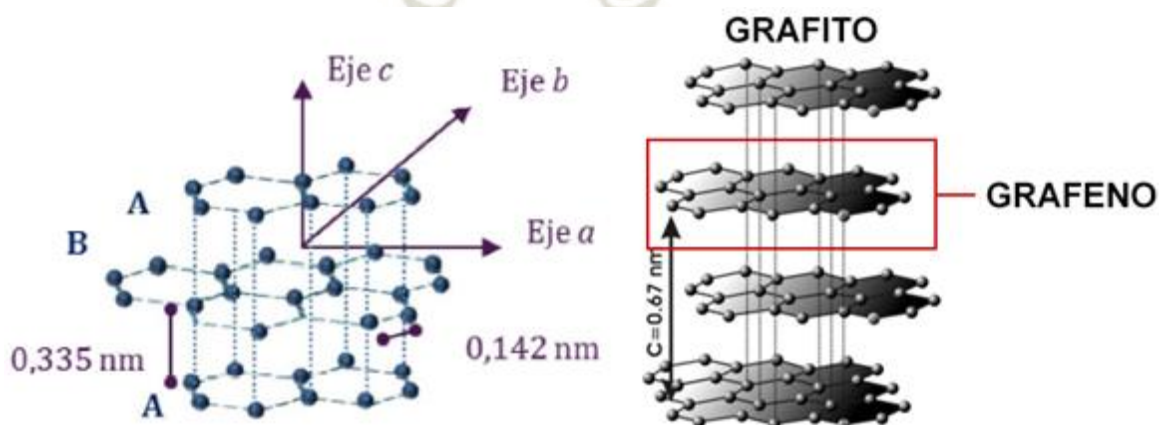


Figura 35. Estructura de grafito.
Fuente: (Botas Velasco , 2013; MACPETADOS, 2016)

El grafito es un material o mineral que está compuesto de carbono casi puro, de color negro con un brillo metálico, altamente refractario y soporta elevadas temperaturas (hasta 3000 °C), por lo cual es utilizado para el proceso de fabricación de ladrillos y crisoles. Este material es químicamente inerte a temperatura normal, caracterizándose por ser buen conductor de la electricidad y del calor. Es utilizado como lubricante seco, debido a su bajo coeficiente de fricción. También es utilizado en el pigmento de las pinturas, revestimientos y en baterías secas. (Álvarez Lameiras, 2014)



Figura 36. Fragmento de grafito natural.
Fuente: (Minerales y Rocas, 2021)

2.2.1.2. Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono es una forma alotrópica del carbono, está constituida por capas de grafeno que están unidas en cada uno de sus extremos formando un cilindro de diámetro nanométrico y longitudes del orden de micras, por lo tanto, los carbonos poseen hibridación sp^2 . (Álvarez Lameiras, 2014)

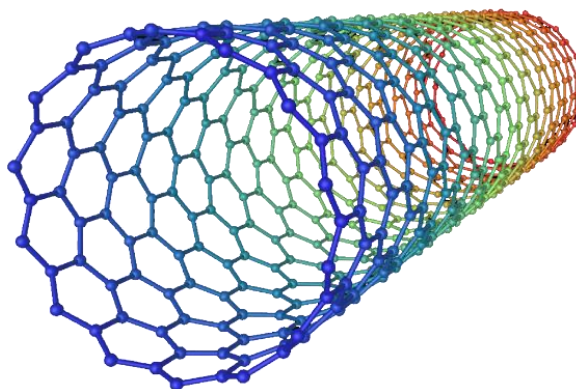


Figura 37. Representación esquemática de un nanotubo de carbono.
Fuente: (Meetings-Electrónica de calidad, 2018)

Existen nanotubos de carbono de pared sencilla (NTCPS) que están constituidos por el enrollamiento de una monocapa (una sola capa) de grafeno con el fin de hacer un cilindro sin costuras, nanotubos de carbono de doble pared (NTCDP) y nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) que están constituidos por un ensamble coaxial de nanotubos del tipo monocapa, es decir, un conjunto de tubos introducidos uno dentro de otro (como una mamá rusa); teniendo en cuenta también que la separación que hay entre una pared y otra es similar a la separación entre las capas del grafito natural (0.335 nm.). (Valencia Giraldo, 2011)

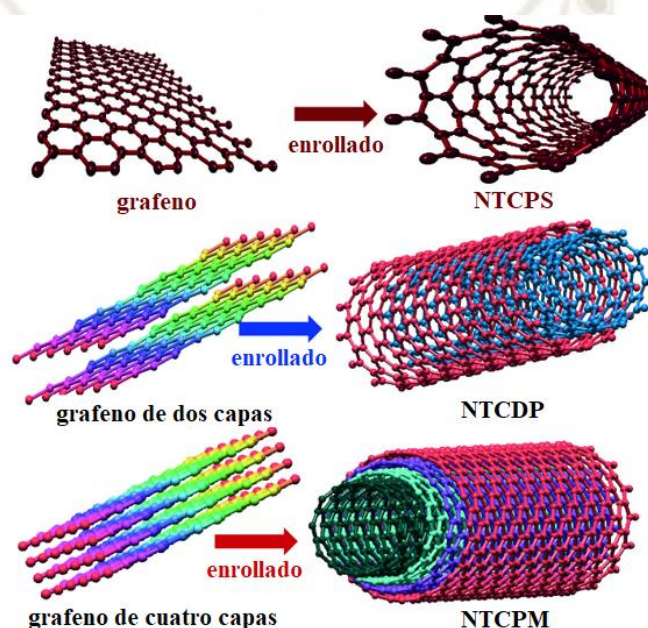


Figura 38. Tipos de nanotubos de carbono.
Fuente: (Kar, 2020)

Los nanotubos de carbono tienen excepcionales propiedades mecánicas ya que son bastante resistentes a la ruptura bajo tracción, tienen una buena estabilidad y conductividad térmica siendo utilizados en procesos de conservación y transmisión de energía, como por ejemplo en el caso de la energía solar logrando que las células fotovoltaicas sean mucho más eficientes, además pueden comportarse como semiconductores o superconductores ya que puede transmitir la electricidad hasta 1000 veces más eficiente que los cables de cobre (Nanotec, 2019). Además, posee mucho potencial en el campo de la electrónica ya que es utilizado en transistores y en memorias, como también en el área de almacenamiento de energía y en la fabricación de diferentes tipos de sensores (Álvarez Lameiras, 2014).

2.2.1.3. Fullerenos

Los Fullerenos es una forma alotrópica del carbono, son moléculas estructuradas en forma de “jaulas”, es decir, además de estar compuesta por carbono adopta la forma geométrica esferoidal conteniendo desde 20 hasta 960 átomos de carbono que están encerrados totalmente en sí, estos átomos de carbono son híbridos sp^2 y sp^3 en forma de un enlace sigma (unión simple) y además al no poseer estos átomos enlaces libres, hace que los fullerenos tengan una gran estabilidad (Álvarez Lameiras, 2014). Los fullerenos también llamados fullereno, está constituido por un conjunto de redes o láminas de anillos hexagonales enlazados, pero estos están comprendidos por anillos pentagonales y en algunos casos son heptagonales, por lo tanto, impiden que la lámina sea de forma plana, teniendo una forma de balón de fútbol de 0.7 nm de diámetro. (Quisbert Bravo, 2016)

El fullereno más común y más importante es el buckminsterfullereno (C_{60}) también llamado buckyball C_{60} , debido a su facilidad de síntesis, el cual está compuesto por 60 átomos de carbono en 60 vértices unidos, los cuales forman una estructura esférica a partir de los 12 anillos pentagonales y 20 anillos hexagonales que están cercanos entre sí, estos anillos están enlazados con enlaces dobles. (Vasilievna Kharissova & Ortiz Méndez , 2002)

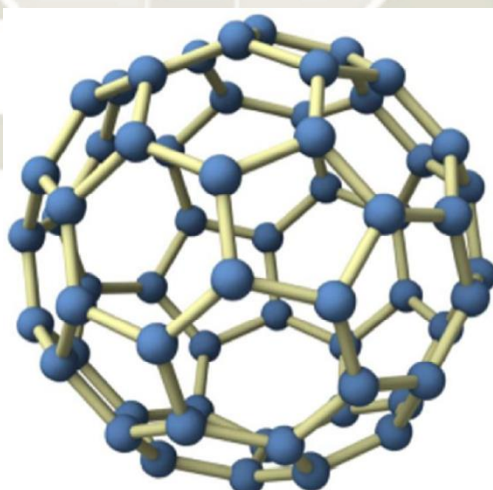


Figura 39. Fullereno C_{60} , las esferas azules representan los átomos de carbono.
Fuente: (Quisbert Bravo, 2016)

Tienen aplicación cuando están unidos a los polímeros, con la finalidad de aportar propiedades electro activas (Álvarez Lameiras, 2014). Este material tiene propiedades

estructurales y electrónicas únicas, las cuales son utilizadas en la nanoelectrónica, debido a que se pueden acondicionar fácilmente con la adición de especies elementales o moleculares ya sea en la misma esfera del fullereno o dentro de ella, mediante el método de dopaje (introducción de átomos dentro de la jaula), produciendo así un fullereno endohédrico (Valencia Giraldo, 2011). Además, son muy resistentes al calor y son los únicos entre todos los alótropos del carbono que se disuelven en los solventes comunes (tolueno C_7H_8 y sulfuro de carbono CS_2) a una temperatura de ambiente (Vasilievna Kharissova & Ortiz Méndez , 2002).



Figura 40. Solución de Buckminster- Fullerenes C60.
Fuente: (Wikipedia Commons, 2008)

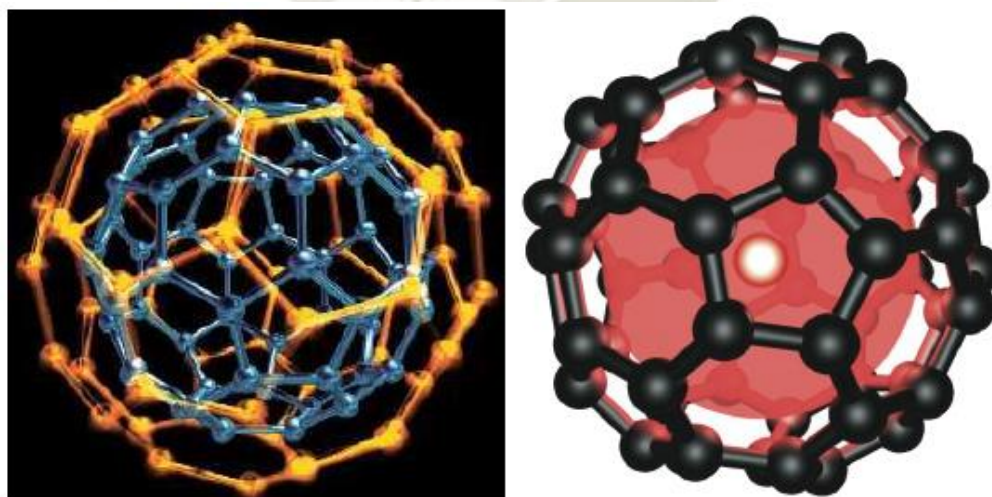


Figura 41. Fullerenos endohédricos.
Fuente: (Valencia Giraldo, 2011)

2.2.2 Historia del Grafeno

Los científicos Hugues y Chambers (1889) fabricaron filamentos de carbono por descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos (gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro), este descubrimiento fue patentado en EE.UU.

El químico estadounidense Edward Goodrich Acheson (1893) descubrió un nuevo material denominado carborundum o carborundo (polvo de carburo de silicio, SiC), posteriormente el trabajo fue publicado en la revista de Journal of the Franklin Institute.

El físico inglés Rudolf Ernest Peierls (1935) y el físico ruso Lev Davidovich Landau (1937) establecieron que los cristales estrictamente bidimensionales serían termodinámicamente inestables en condiciones ambientales, por lo tanto, no podrían existir.

El físico canadiense Wallace Philip Russell (1947) realizó un cálculo teórico centrándose en una capa de grafito o monocapa, el cual describía la estructura de bandas del grafeno y demostrando a su vez que este material tiene un comportamiento semimetálico, desde este trabajo se inician las investigaciones teóricas del grafeno como material bidimensional, publicado en la revista Physical Review.

En el año de 1962, se utiliza por primera vez el término grafeno, refiriéndose al grafito exfoliado químicamente, proceso que se hace mediante ácidos fuertes y otros químicos, los cuales hacen que el grafito se separe, es decir, se exfolia con la finalidad de producir láminas de carbono individuales y delgadas que son identificadas por microscopia electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos X (DRX). Este trabajo fue publicado en la revista alemana llamada Z. Naturforsch. (Boehm H. P., 1961)

En el año 1970, se empieza a realizar procedimientos de crecimiento epitaxial de monocapas de grafito sobre otros materiales (Oshima & Nagashima, 1997).

El científico A. J. Van Bommel y colaboradores (1975) producen por primera vez grafeno, mediante el proceso de tratamiento térmico que fue sometido un monocristal de carburo de silicio (SiC) a una temperatura de 800 °C y a su vez bajo ultra vacío, por lo tanto, se obtuvieron monoláminas o monocapas de átomos de carbono que estaban formadas por

grafeno. Desde este año estas láminas que se formaron fueron denominadas grafito monocapa, grafito bidimensional o grafeno epitaxial. Los resultados de este trabajo fueron publicados en la revista Surface Science.

El químico inglés Harold Walter Kroto y colaboradores (1985) descubrieron el primer fullereno C_{60} , que está compuesto por 12 pentágonos y 20 hexágonos, teniendo en cuenta que cada átomo está cercano entre si y están unidos por enlaces dobles. También esta denominado buckminsterfullereno en homenaje al arquitecto Buckminster Fuller quien diseño la cúpula geodésica, debido a que su estructura del fullereno es idéntica a una cúpula geodésica o un balón de fútbol.

El químico alemán Hanns Peter Boehm y colaboradores (1985) fueron los autores de la UIQPA (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), informe el cual define y especifica el uso de la palabra grafeno para las láminas individuales de carbón que constituyen el grafito.

Mouras y colaboradores (1987) utilizan el término grafeno para definir laminas singulares de grafito que están comprendidas en los compuestos de intercalación de grafito (CIGs); CIG es una sal cristalina comprendida por un intercalante y un grafeno.

El físico japonés Sumio Iijima (1991) sintetizó nanotubos de carbono con su equipo de investigación, que mediante un microscopio electrónico observó las moléculas tubulares que existen en el hollín producido al provocar un arco eléctrico utilizando dos electrodos de grafito.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (UIQPA) (1995) oficialmente es denominado el material grafeno, luego de haber sido designada en años anteriores en el campo de las ciencias de superficies como monocapa de grafito (Boehm, y otros, 1994).

En el año de 1997, la Unión Internacional de Cristalografía formalizó la terminación “eno” que es utilizada para denominar a los hidrocarburos del tipo aromáticos policíclicos, como por ejemplo: antraceno, naftaleno, pentaceno, hexaceno, antraceno, etc., estableciendo que el término grafeno solamente debe usarse para referirse a reacciones, relaciones estructurales y también otras propiedades de láminas individuales; por lo tanto, se descartó

el uso de términos como láminas, hojas de carbón o también como láminas de grafito, debido que estos términos tienen una estructura tridimensional que el grafeno no posee. (Vargas Ceballos, 2013)

El químico estadounidense e investigador de nanociencia Rodney S. "Rod" Ruoff y colaboradores (1999) utilizó grafito pirolítico altamente ordenado, para sintetizar mediante el proceso de exfoliación mecánica escamas de grafito.

Berger y colaboradores (2004) realizaron por primera vez la producción del grafeno, pero de forma de varias capas, es decir, grafeno multicapa el cual fue descrito de forma específica las propiedades electrónicas que presentaba, este material fue sintetizado mediante el método de crecimiento epitaxial, proceso el cual se pudo obtener grafenos con 3 capas. Este trabajo fue presentado por The Journal of Physical Chemistry B.

El físico holandés-británico Sir Andre Konstantin Geim y el físico ruso-británico Sir Konstantin Sergeevich Novoselov (2004) consiguieron aislar unas pocas capas de grafeno y también a su vez una única capa de grafito mediante el proceso de exfoliación mecánica. Este trabajo fue publicado en la revista Science.

Konstantin Novoselov y colaboradores (2005) publicaron el trabajo respecto al efecto Hall cuántico (QHE) del grafeno. Este trabajo fue publicado en la revista Nature.

El científico Novoselov y colaboradores (2005) presentaron un trabajo en el cual utilizaban el método de escisión micromecánica para producir grafeno y otros materiales 2D, evaluando así sus características principales de alta cristalinidad y buena estabilidad en condiciones normales. Este trabajo fue publicado en la revista Proceedings of the National Academy of Sciences.

Soo Kim y colaboradores (2009) se realizó la producción de grafeno a gran escala, mediante el método de deposición química de vapores utilizando el material de níquel como sustrato sobre el cual se deposita el grafeno. Este trabajo fue publicado en la revista Nature.

En el año 2010, el Premio Nobel de Física es otorgado a Andre Konstantin Geim y Konstantin Sergeevich Novoselov por los experimentos y el descubrimiento del material de estructura bidimensional grafeno (The Nobel Prize, 2021).

2.2.3 Definición del Grafeno

El grafeno es un cristal de estructura nanométrica bidimensional formada por átomos de carbono puro, que están a su vez fuertemente unidos por enlaces covalentes en una superficie plana, presentando también ondulaciones en esta superficie y es de un átomo de espesor, tiene la apariencia similar de una capa de panal de abejas debido a que su configuración atómica está compuesta por redes hexagonales. (Rodríguez González, 2012)

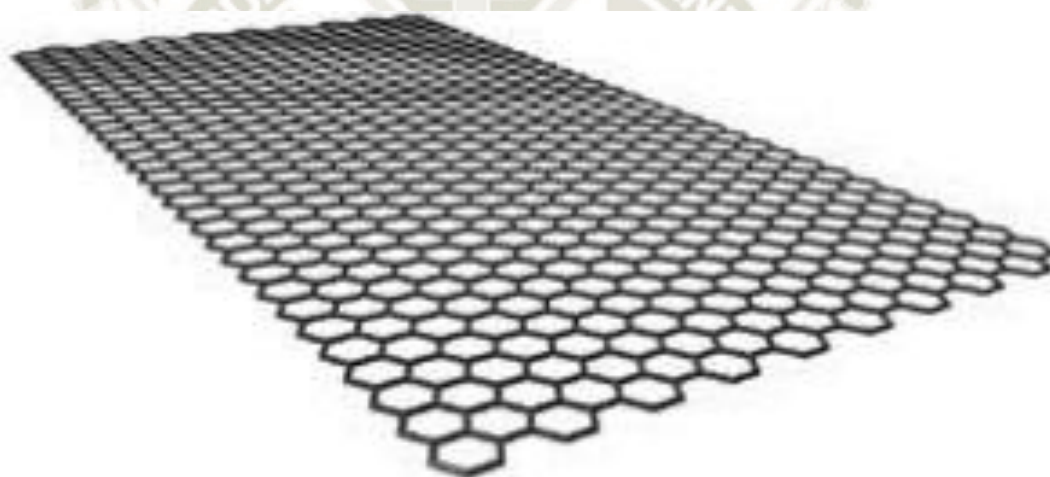


Figura 42. Representación esquemática de una lámina de grafeno.
Fuente: (inTEC-Moldes y Matrices , 2021)

El grafeno es el material con el cual podemos construir a partir de este todos los demás alótropos, ya que en este plano bidimensional puede plegarse para formar fullerenos, enrollarse de forma cilíndrica para formar nanotubos de carbono y puede estar superpuesto o apilarse para formar grafito. (Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015)

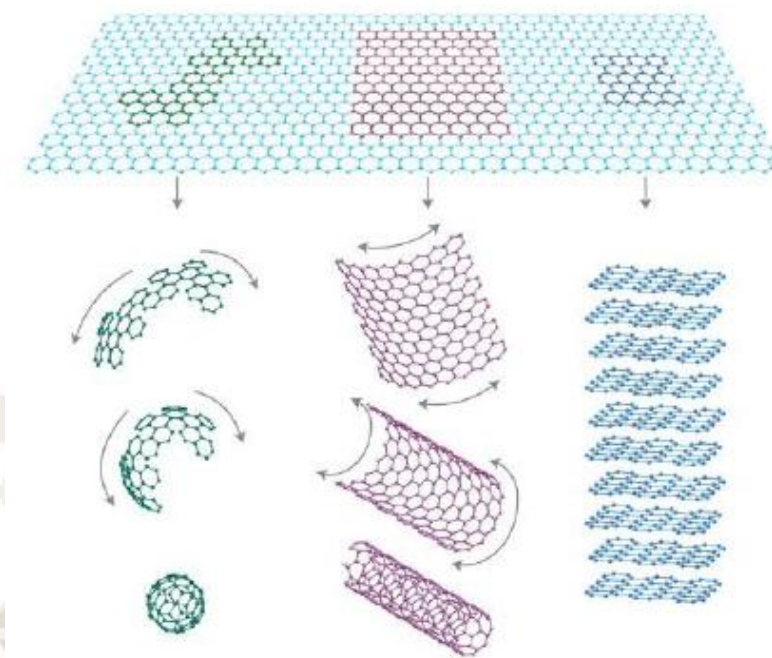


Figura 43. Grafeno: Materia prima para otros alótropos de carbono.
Fuente: (Konstantínovich Gueim & Serguéievich Novosiólov, 2007)

En la actualidad el término grafeno se refiere a un material de una sola capa de grafito, que puede estar comprendido hasta 10 capas superpuestas y que presentan diferentes propiedades en función de su dimensionalidad, por consiguiente este material es clasificado en tres tipos: monocapa (1 capa), bicapa (2 capas) y multicapa, el cual tiene un rango entre 3 a 10 capas. (Rodríguez González, 2012)

2.2.4 Propiedades del Grafeno

2.2.4.1 Propiedades Mecánicas

El grafeno es el material con mayor rigidez de todos los materiales en la actualidad, teniendo en cuenta que este material es 200 veces más resistente que el acero (650 MPa) (Álvarez Lameiras, 2014). Mediante los diferentes métodos de análisis se han determinado las propiedades mecánicas de este material, obteniendo como resultado un resistencia mecánica a la rotura de 130 GPa, coeficiente de Poisson de $\nu = 0.186$ (Valencia Giraldo, 2011), módulo de Young o módulo de elasticidad longitudinal de 1 TPa (Novoselov, y otros, 2012; Polín Peña, 2016), esto quiere decir, que puede soportar grandes fuerzas (tensión, compresión y corte) sin apenas deformarse, debido a que presentan una alta flexibilidad,

evidenciándose en la formación de pliegues y dobleces sin que se rompa (Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015), además su resiliencia y tenacidad de este material son el mismo valor de 205 newton por metro ($\frac{N}{m}$) (Andrew, y otros, 2012). Este material a su vez es ligero con una densidad de 0.77 miligramos por metro cuadrado ($\frac{mg}{m^2}$) (Dirección General de Armamento y Material, 2014).

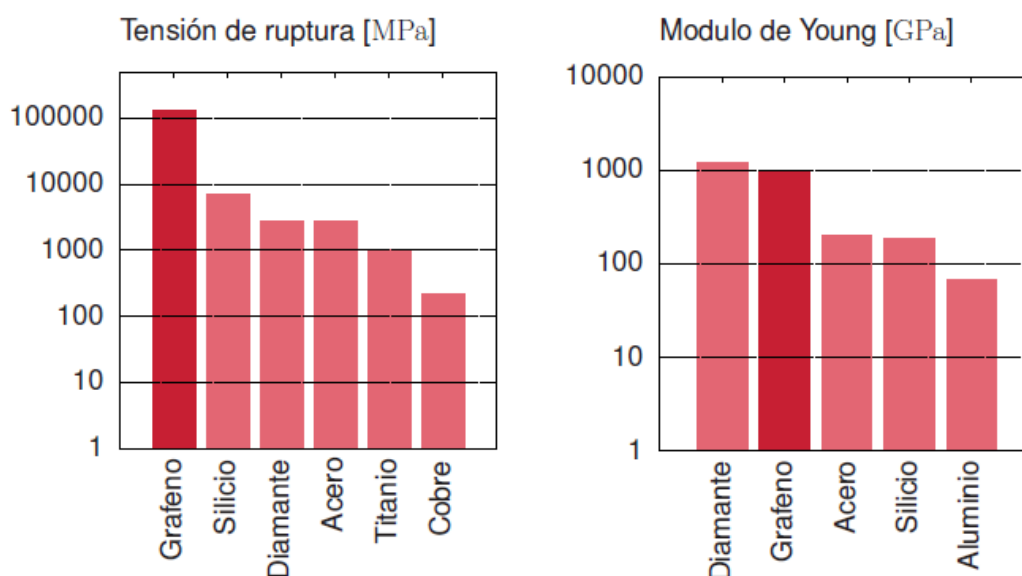


Figura 44. El grafeno y sus propiedades mecánicas comparadas con otros materiales.
Fuente: (Savage, 2012)

2.2.4.2 Propiedades Eléctricas

El carbono es un material considerado no metal, sin embargo, el grafeno presenta características de los metales. La clasificación de los materiales según su conductividad eléctrica es aislantes (dieléctricos), semiconductores y conductores, el material del grafeno no es ninguno de los tres tipos, ya que este material comparte las características de los semiconductores y conductores, es decir, que el grafeno tiene un comportamiento de un semimetal que posee una alta conductividad eléctrica de $0.96 \times 10^8 (\Omega^{-1}m^{-1})$, a comparación del cobre (tipo conductor) $0.60 \times 10^8 (\Omega^{-1}m^{-1})$ y la del silicio (tipo semiconductor) de $4.5 \times 10^{-4} (\Omega^{-1}m^{-1})$ (Dirección General de Armamento y Material, 2014; Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015). Estas propiedades eléctricas por la cual destaca el grafeno ante los otros materiales se debe a la naturaleza de los enlaces (Álvarez Lameiras, 2014).

Tabla 1. Cuadro comparativo de conductividad eléctrica del grafeno respecto a otros materiales.

Propiedades	Grafeno	Plata	Oro	Cobre	Aluminio	Acero
Conductividad eléctrica	$0.96 \cdot 10^8$ ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	$0.68 \cdot 10^8$ ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	$0.45 \cdot 10^8$ ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	$0.60 \cdot 10^8$ ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	$0.38 \cdot 10^8$ ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	$0.10 \cdot 10^8$ ($\Omega \cdot m$) ⁻¹

Fuente: (Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015)



Figura 45. Posicionamiento de las bandas de energía de los materiales según su conductividad eléctrica.

Fuente: (González Carmona, y otros, 2010)

La figura 45 representa el posicionamiento de las bandas de energía de los materiales según la conductividad que tengan. En la parte inferior de la imagen es la banda de valencia y en el caso de la parte superior es la banda de conducción, en el plano EF representa la Energía de Fermi que es el nivel máximo de energía, al cual llegan los electrones de un material sólido a una temperatura cero (Dirección General de Armamento y Material, 2014). Estas bandas de energía son de forma parabólicas en el caso de los dieléctricos, semiconductores y conductores, pero en el caso del grafeno estas bandas tienen la forma de cono (conos de Dirac) que están unidas en un punto denominado punto de Dirac. (Álvarez Lameiras, 2014)

En el primer caso para los metales encontramos el nivel de Fermi en la banda de conducción, lo cual produce que los electrones circulen libremente por esta banda. En el segundo caso para los semiconductores y los aislantes (dieléctricos) el nivel de Fermi esta entre la banda de conducción y de valencia, caracterizándose estos dos tipos porque tienen una distancia vertical, llamada banda prohibida o gap. Para los semiconductores si observamos el gap presenta una distancia corta, lo cual permite que al aportar una cantidad

de energía se genere conducción de energía eléctrica. Para los aislantes o dieléctricos el gap es una distancia grande y es necesario una cantidad de energía mucho más grande que la de los semiconductores para que estos puedan conducir, lo cual hace que la dificultad de conducción sea muy elevada. En el caso del grafeno podemos observar que no existe un gap igual que en el caso de los metales, pero con la característica de que el nivel Fermi está en el mismo punto de unión (Punto de Dirac) de las dos bandas (conos), es decir, que existe una distancia nula la cual hace que los electrones tengan la facilidad de saltar sin problema alguno, de la capa de valencia a la capa de conducción logrando así facilitar la conducción eléctrica. (Álvarez Lameiras, 2014; Dirección General de Armamento y Material, 2014)

Los electrones en el grafeno se desplazan fácilmente sobre su superficie a una velocidad inimaginable a comparación con otro material, debido a su disposición espacial de los átomos de carbono que componen este material y al enlace covalente que presenta el grafeno. Los electrones de grafeno en pocas palabras tienen un comportamiento de partículas relativistas, ya que los portadores de carga son cuasi partículas sin masa, es decir, que se comportan como si su masa efectiva sea del valor cero (Álvarez Lameiras, 2014), lo cual hace que se desplacen libremente por la red de carbono a una velocidad elevada y constante de $15000 - 20000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, aunque puede alcanzar un valor aproximado de $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Applynano Solutions, 2021; Graphene Square, 2021; Novoselov K. S., 2011). La velocidad aproximada mediante estudios que se ha podido medir es alrededor de $1000 \left(\frac{\text{km}}{\text{s}} \right)$ a comparación de la velocidad de la luz en el vacío solo es 300 veces inferior (Bonaccorso, Sun, Hasan, & Ferrari, 2010; Dirección General de Armamento y Material, 2014; Ingemecanica, 2021).

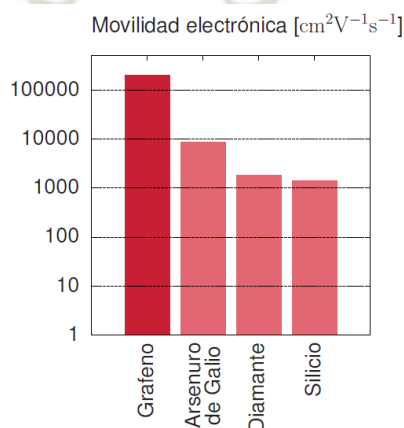


Figura 46. El grafeno y su movilidad electrónica comparada con otros materiales.
Fuente: (Savage, 2012)

2.2.4.3 Propiedades Térmicas

La conductividad térmica es una propiedad física que mide la capacidad de un material para conducir o transferir calor, en el caso del grafeno presenta la mejor conductividad térmica a comparación de cualquier otro material conocido en la actualidad (Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015), debido a que presenta fuertes enlaces covalentes y a la facilidad de movimiento que tienen los átomos de carbono en su estructura interna cuando se produce la conducción de calor, alcanzando así una monocapa de grafeno el valor de una conductividad térmica a temperatura de ambiente entre 4840 a 5300 $\left(\frac{W}{mK}\right)$, este análisis de caracterización fue realizado mediante la técnica de espectroscopia raman. (Baladin, y otros, 2008; Jacoby, 2010; Terrones, y otros, 2011)

Tabla 2. Cuadro comparativo de conductividad térmica del grafeno respecto a otros materiales.

Propiedades	Grafeno	Plata	Oro	Cobre	Aluminio	Acero
Conductividad térmica	5000 W/(Km)	420 W/(K·m)	317 W/(K·m)	400 W/(K·m)	240 W/(K·m)	79 W/(K·m)

Fuente: (Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015)

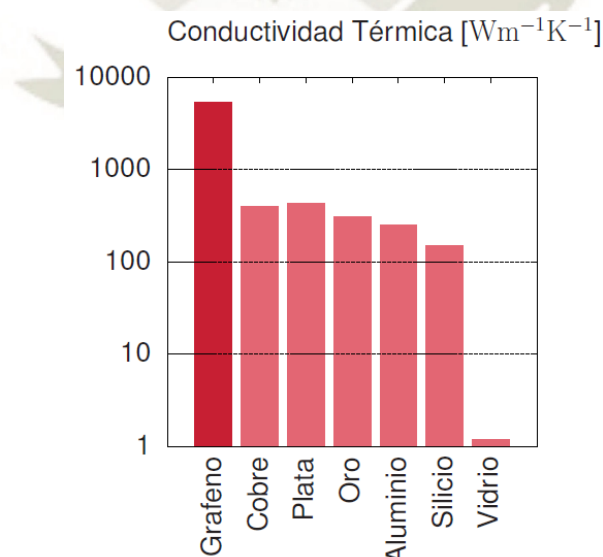
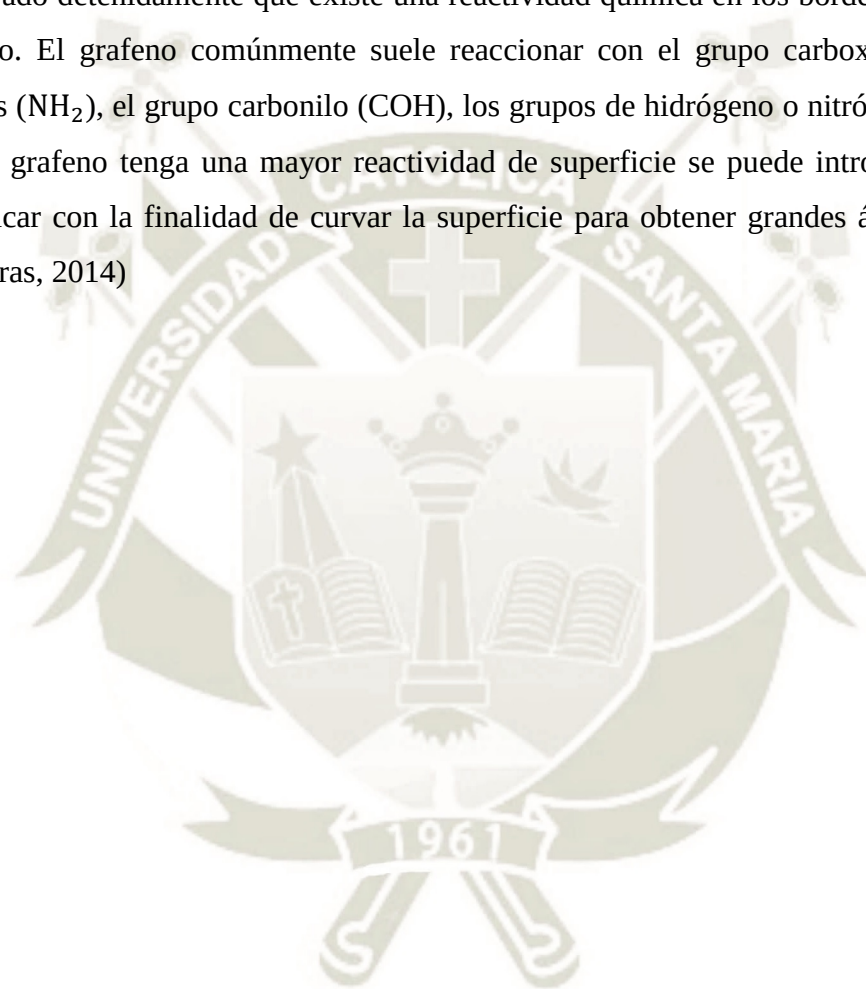


Figura 47. El grafeno y su propiedad térmica comparada con otros materiales.

Fuente: (Savage, 2012)

2.2.4.4 Propiedades Químicas

Se ha demostrado que mediante las diferentes investigaciones las superficies de grafeno es altamente cristalino (cristal bidimensional) son químicamente inertes, esto quiere decir que no es reactivo, aunque estas superficies pueden interactuar con otras moléculas fácilmente a través de los enlaces moleculares. Además, en los respectivos análisis se ha observado detenidamente que existe una reactividad química en los bordes de las capas de grafeno. El grafeno comúnmente suele reaccionar con el grupo carboxilo (COOH), las aminas (NH_2), el grupo carbonilo (COH), los grupos de hidrógeno o nitrógeno. Para lograr que el grafeno tenga una mayor reactividad de superficie se puede introducir defectos o modificar con la finalidad de curvar la superficie para obtener grandes ángulos. (Álvarez Lameiras, 2014)



Capítulo 3

MÉTODOS DE OBTENCIÓN GRAFENO

3.1 INTRODUCCIÓN

El grafeno nos brinda excelentes propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y estructurales que son muy relevantes en el campo de la Nanociencia y Nanotecnología, dependen considerablemente de la manera en que la monocapa ha sido obtenida como así también del número de capas que estén conformadas en el grafeno producido. (Benítez Martínez, 2015)

Como se indicó anteriormente, la comunidad científica ya conocía sobre la existencia del grafeno desde el siglo pasado, pero solamente se había estudiado teóricamente hasta el descubrimiento (Novoselov K. S., 2004), donde los científicos Geim y Novoselov en la Universidad de Manchester obtuvieron capas individuales de grafeno a partir de partes macroscópicas de grafito pirolítico altamente orientado (GPAO comercial) mediante el proceso de exfoliación micromecánica (Soria Ludeña, 2015).

Al pasar los años luego de su descubrimiento, se han desarrollado diversas tecnologías para la fabricación de grafeno, obteniendo productos que se diferencian en su tamaño, composición y número de capas (Rodríguez Pastor, 2014). Los métodos de fabricación de

grafeno se dividen en dos categorías principales: métodos de arriba a abajo o descendentes y métodos de abajo a arriba o ascendentes, que serán explicados a continuación (Tour, 2014):

- **Métodos de arriba a abajo:** este método de fabricación utiliza grafito como material de partida (materia prima), para obtener materiales derivados del grafeno como puede ser en polvo o en suspensión, por medio de procesos mecánicos y químicos (Graphenano nanotechnologies, 2017; Lavín López, 2017; Romero Gómez, 2015). Este método es sencillo a comparación del método abajo a arriba, su principal desventaja es que esta técnica presenta imperfecciones en la superficie de la estructura durante el proceso, generando un impacto en sus propiedades físicas y químicas (Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015; Rodríguez González C., 2012).
- **Métodos de abajo a arriba:** este método de fabricación utiliza una fuente carbonosa (a partir de átomos de carbono) mediante la descomposición de precursores moleculares o de un sólido, generalmente utilizando altas temperaturas, para obtener grafeno depositado sobre una lámina de metal (Fernandez Merino, 2013; Graphenano nanotechnologies, 2017; Lavín López, 2017; Romero Gómez, 2015). Este proceso de fabricación involucra síntesis química compleja y es altamente controlado (Cao & Wang, 2011; Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015; Rodríguez González C., 2012).

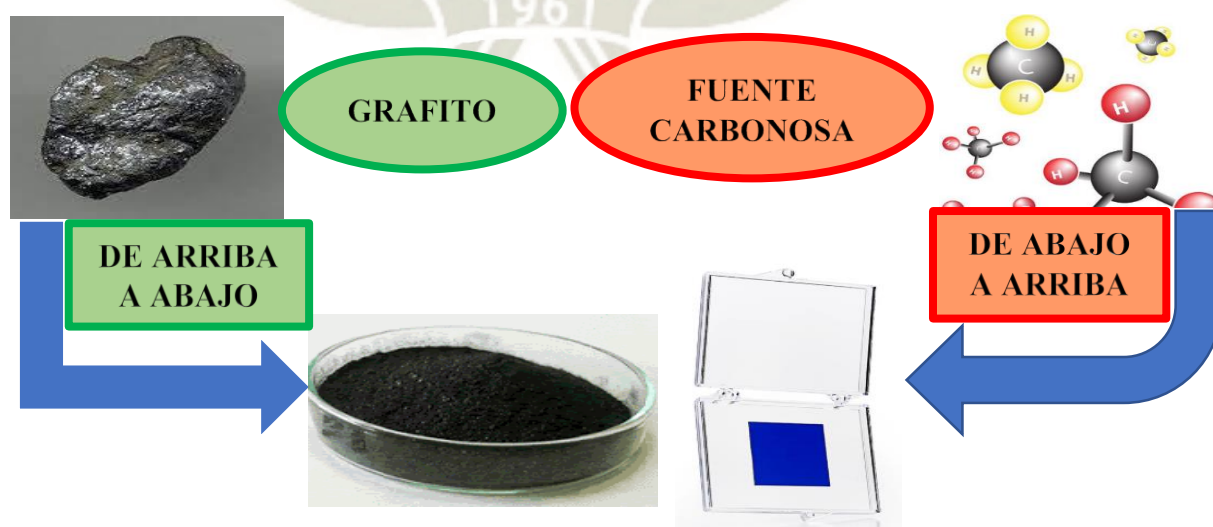


Figura 48. Métodos Top-Down y Bottom-Up para sintetizar grafeno.
Fuente: (Elaboración Propia)

En la actualidad, al ser un material innovador existen muchos obstáculos a superar, para utilizar las excelentes propiedades que nos brinda el grafeno en las diferentes aplicaciones de nuestra vida cotidiana. El obstáculo principal es que estas propiedades solo se han podido analizar y demostrar en muestras de alta calidad estructural. La calidad estructural depende del número de láminas individuales de grafeno (monocapa), como también de los defectos estructurales que presentan las láminas y la ausencia de impurezas. El objetivo más importante de la investigación científica sobre el material grafeno es lograr producirlo a gran escala (industrial) y que sea económicamente rentable con una alta calidad, al igual que en los laboratorios de investigación. (Castelaín Molina, 2017)

Teniendo en cuenta la existencia de los diferentes métodos de obtención de grafeno, ninguno de estos es ideal o perfecto. Por un lado, están los métodos que producen láminas de alta calidad, pero no permiten un gran volumen de láminas de grafeno a un costo razonable, por otro lado, están los métodos que permiten una elevada producción de láminas de grafeno pero que presentan varios defectos, por lo tanto, presentan peores propiedades. Este hecho no resulta ser totalmente negativo, ya que no todas las aplicaciones necesitan el mismo rango de calidad de grafeno. (Botas Velasco , 2013; Castelaín Molina, 2017)



Figura 49. Coste de la producción de grafeno en gran escala frente a la calidad de las láminas de los principales métodos en la actualidad.

Fuente: (Novoselov, y otros, 2012; Hao, y otros, 2013)

3.2 TIPOS DE MÉTODO

3.2.1 Exfoliación Mecánica

3.2.1.1 Exfoliación Micromecánica

El proceso de exfoliación micromecánica también llamado como el método de “scotch-tape”, método por el cual fue obtenido por primera vez el grafeno, es actualmente el proceso más seguro para producir láminas de grafeno con una alta calidad (Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015; Novoselov K. S., 2004). La exfoliación consiste en la separación de la capa externa de un sólido (grafito) por medio de las fuerzas de adhesión o fricción, aprovechando la débil fuerza interplanar (Van der Waals) que une las capas superpuestas de grafeno, para esto se procede a tener una superficie limpia y nueva de grafito pirolítico altamente ordenado (GPAO) como material de partida (Calleja Parra, 2018; Geim & Novoselov, 2007; Orellana Gomez, 2018; Rodríguez González & Kharissova, 2008), que será utilizado en los siguientes casos:

En el primer caso la figura 50, muestra el proceso de exfoliación micromecánica en un solo copo de grafito, los pasos son los siguientes: (a) la cinta adhesiva se presiona contra el material GPAO para que las pocas capas superiores se adhieran (pegadas) a la cinta (b). (c) La cinta con capas del material adherido se presiona contra una superficie de elección. (d) Al despegar, la capa inferior se deja sobre el sustrato de elección. (Novoselov & Castro Neto, 2012)

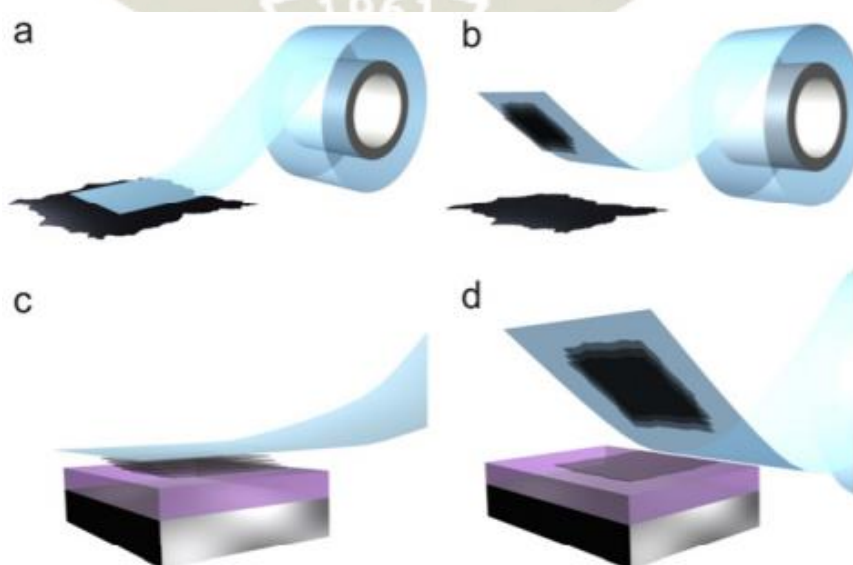


Figura 50. Exfoliación Micromecánica de cristales 2D.

Fuente: (Novoselov & Castro Neto, 2012)

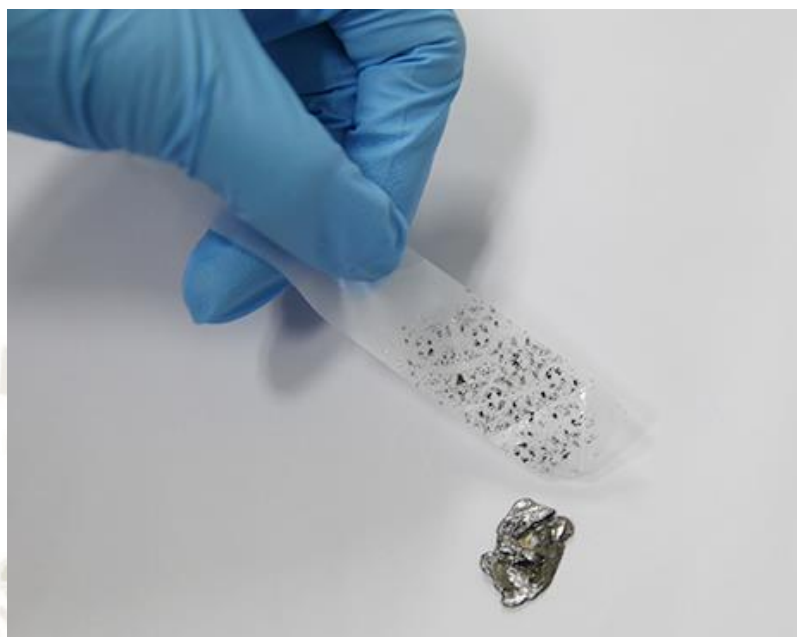


Figura 51. Método de la Cinta Scotch.

Fuente: (Graphene Square, 2021)

En el segundo caso la figura 52, muestra el proceso de exfoliación micromecánica en varios copos de grafito, los pasos son los siguientes: (A) Un copo de grafito es adherido a cinta adhesiva. (B) Se exfolia el copo en repetidas ocasiones, obteniéndose varios copos más finos. (C) Se presionan los copos contra una superficie limpia de Si/SiO₂ que actuará como sustrato. (D) Se utiliza un borrador para frotar con suavidad la parte trasera de la cinta adhesiva, con la finalidad de asegurar el contacto entre los copos de grafito y el sustrato. (E) Se retira con cuidado la cinta adhesiva, dejando láminas de grafeno y otras capas finas de grafito sobre la superficie del sustrato. (F) Cuando se encuentran sobre un sustrato de Si/SiO₂, se procede a la identificación de láminas obtenidas de grafeno. (Xu, y otros, 2009)

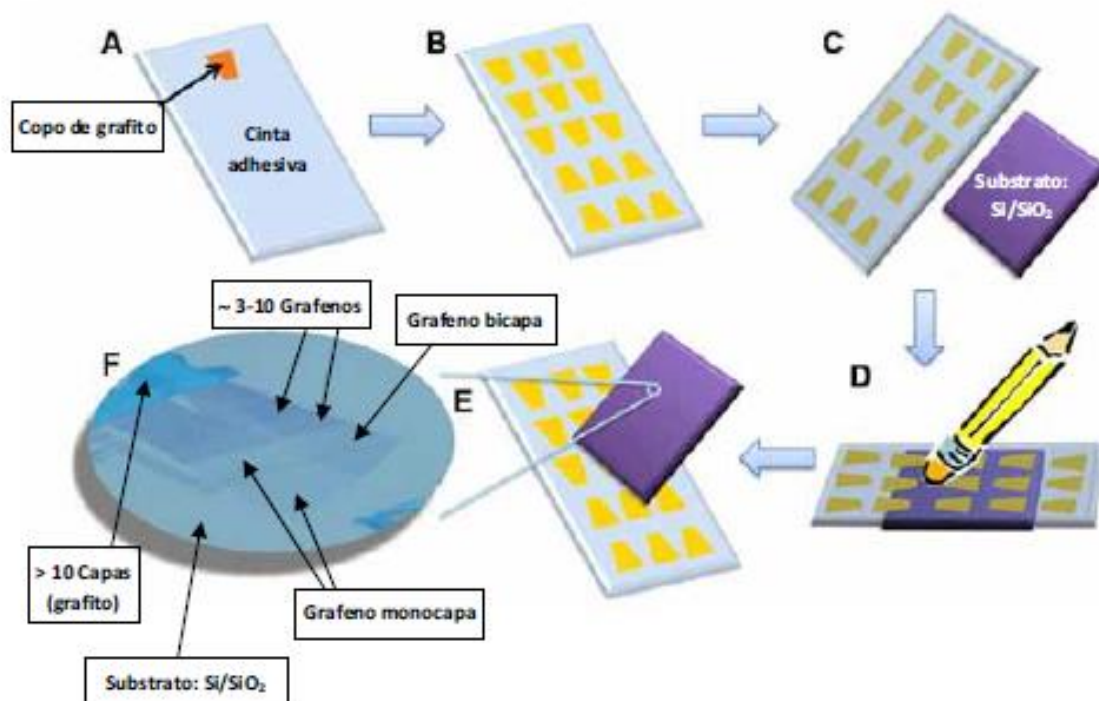


Figura 52. Proceso de Exfoliación Micromecánica de Grafito.
Fuente: (Xu, y otros, 2009)

El proceso de identificación y selección de láminas de grafeno obtenidos se realiza por medio del microscopio óptico (espectroscopía raman), es un proceso trabajoso que puede conllevar a varias horas para la correcta identificación de unas pocas láminas de grafeno, en el caso de utilización de un substrato de óxido de silicio tiene la ventaja de producir una ligera variación de color y de contraste con respecto a otros substratos (Rodríguez González & Kharissova, 2008; Soria Ludeña, 2015). Los resultados en su mayoría son láminas tridimensionales de grafito, sin embargo, entre estas se consiguen también láminas bidimensionales de grafeno (monocapa, bicapa y multicapa) (Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015).

El físico Konstantin Novoselov y colaboradores (2005) realizaron un proceso de deposición en seco, ya que se evitó el paso del grafeno por acetona en el cual se encontraba suspendido antes de ser transferidas al substrato u oblea seleccionada (Lavín López, 2017; Mayora Curzio, 2014). Mediante este procedimiento más simplificado obtuvo capas de grafeno de mayor tamaño (≥ 1 mm.), en el cual se observaron grafeno de pocas capas y multicapa, en el caso de pocas capas se podía distinguir a través de un microscopio óptico

(microscopio de luz), mientras que para grafeno multicapa ($1.5 \text{ nm.} < \text{espesor} < 50 \text{ nm.}$) los copos eran visibles con un espesor menor de 1.5 nm. , pero para mayores espesores se tenía que identificar por medio de la microscopía de fuerza atómica (MFA). (Warner, y otros, 2013)



Figura 53. Representación esquemática del proceso de exfoliación mecánica de grafeno.
Fuente: (Mayora Curzio, 2014)

Este proceso es sencillo, económico y produce láminas de grafeno de una alta calidad estructural y elevada pureza; sin embargo, presenta inconvenientes ya que se realiza de forma manual, método laborioso (elevado costo en mano de obra), iterativo y lento, en el cual su rendimiento es extremadamente bajo, por lo tanto, no es viable para una producción de grafeno a escala industrial. (Botas Velasco, 2013; Fernandez Merino, 2013; Graphenano nanotechnologies, 2017)

3.2.1.2 Escisión Mecánica de Grafito

El químico estadounidense Rodney S. Ruoff y colaboradores (1999) realizaron por primera vez el método de escisión micromecánica. Este proceso consiste en utilizar una cuña de diamante de cristal ultra afilada combinando a su vez con oscilación ultrasónica (Al-Amoudi, y otros, 2003), para escindir en una muestra de material de grafito pirolítico altamente ordenado (GPAO), obteniendo capas de grafeno con distintos espesores y áreas de unos pocos micrómetros. La ventaja de este proceso es la inactividad química y su desventaja es que no se puede controlar la separación y el número de capas obtenidas en el proceso mecánico. (Jayasena & Subbiah, 2011; Mayora Curzio, 2014; Warner, y otros, 2013)

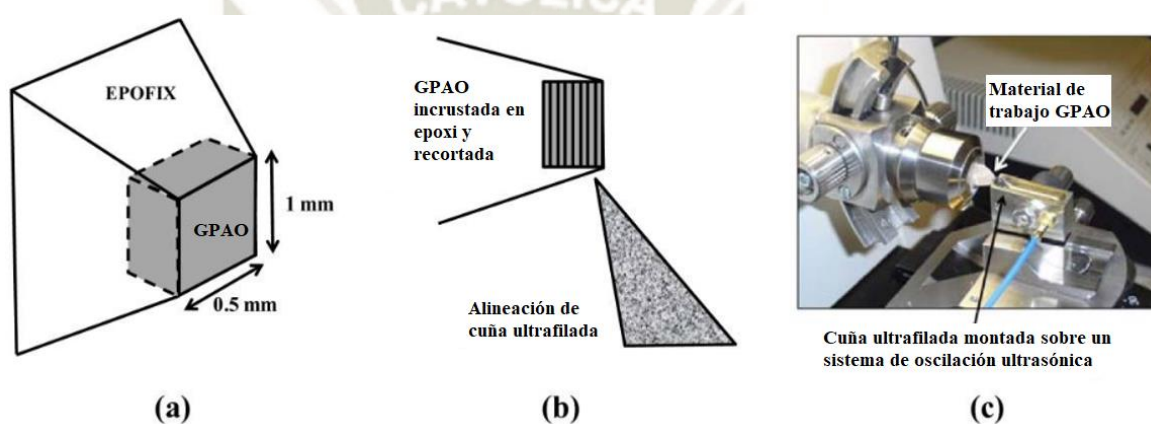


Figura 54. Procedimiento de Escisión Mecánica de Grafito.
Fuente: (Jayasena & Subbiah, 2011)

Primeramente como material de sustrato de partida es el GPAO grado SPI ZYH con dimensiones $12 \times 12 \times 2$ mm., este material se corta mediante una cuchilla en pequeñas piezas $2 \times 0.5 \times 1$ mm., para luego finalmente estos trozos son incrustados en medio de un epofix. El epofix anteriormente ha sido recortado en una forma de pirámide en una máquina de corte. La cuña de diamante está montada en conjunto con un sistema de oscilación ultrasónica, el cual tiene la capacidad de proveer frecuencias en el rango de 10-45 kHz, con una amplitud de la vibración de unas pocas decenas de nanómetros establecida por medio del rango de voltaje entre 0-30 V. La cuña está totalmente alineada respecto a la muestra de GPAO, además que la muestra y el sistema de la cuña de diamante están sujetos en una máquina Leica Ultracut (figura 55), la cual nos brinda una alta precisión en el proceso. Un parámetro importante son las oscilaciones de alta frecuencia que se aplican en la cuña, puesto que proporciona un movimiento de corte ultrafino sea suave y a su vez logrando que las

capas obtenidas tengan una mayor calidad. En el procedimiento para la obtención de capas de grafeno la cuña se mantiene fija mientras que el material se va alimentando de forma lenta hacia abajo a una velocidad ($0,6 \text{ mm/s}$) controlada respecto a la cuña, las capas que han sido obtenidas por medio del proceso de escisión se deslizan por la superficie de la cuña, flotando en un baño de agua para luego ser recogidos y transferidos a una rejilla de cobre o también en un sustrato de óxido de silicio (SiO_2) para proceder al procedimiento de observación óptica y microscopia electrónica de barrido (MEB). (Jayasena & Subbiah, 2011; Warner, y otros, 2013)



Figura 55. Máquina Leica Ultracut.
Fuente: (Leica Microsystems, 2021)

3.2.1.3 Molienda Mecánica de Grafito

La molienda es una operación por el cual se reduce el tamaño de partícula de un material respectivo (minerales o cualquier otro material sólido) (Loubes, 2015). Teniendo en cuenta esto, el primer estudio fue realizado por el físico italiano Marco Vittori Antisari y colaboradores (2006), en este método primeramente se produce el polvo de grafito que es obtenido por el proceso de pulverización manual mediante un mortero de ágata de varillas hexagonales de grafito. Posteriormente, como resultado nos da un polvo globular con un tamaño de partícula de $200 \mu\text{m}$. Luego este polvo grafitico se dispersa con agua destilada en el proceso de molienda por un periodo de 60 horas. El agua destilada cumple la labor importante de hacer que las partículas puedan deslizarse fácilmente y a su vez impide que se

genere un amontonamiento u acopio de las partículas en el proceso, obteniendo así un número limitado de capas de grafeno. El proceso de molienda en húmedo realizado por Weifeng Zhao y colaboradores (2010), se lleva a cabo utilizando otro medio líquido como la N, N-dimetilformamida (DMF), en dicho solvente se dispersará las láminas de grafito con un espesor entre 30 y 80 nm para luego proceder a que se muelan en el molino de bolas durante 30 horas, manteniendo el equipo a bajas velocidades de giro (300 rpm), lo cual asegura que el esfuerzo de cizallamiento sea predominante en todo momento. En el transcurso del proceso se generan interacciones u reacciones entre DMF y grafito, lo cual producirá el debilitamiento de las fuerzas de van der Waals obteniendo como producto láminas de grafeno individuales y de pocas capas (≤ 3 capas), con un espesor aproximado entre 0.8-1.8 nm. El proceso de identificación de capas de grafeno se realiza después del proceso de centrifugación (ayuda a eliminar las láminas de grafito no exfoliadas, consideradas como un grafito residual), mediante la utilización de microscopía electrónica de transmisión y microscopía de fuerza atómica. Los parámetros principales para llevar a cabo una eficiente exfoliación mecánica mediante el proceso de molienda son el tamaño (diámetro) y la velocidad de rotación de las bolas, la fuente de grafito, el tiempo de molienda y la concentración del medio líquido a utilizar en el proceso. (Beckert, y otros, 2014; Kónya, y otros, 2002; Mayora Curzio, 2014; Rodríguez González, y otros, 2017; Warner, Schäffel, Bachmatiuk, & Rummeli, 2013)

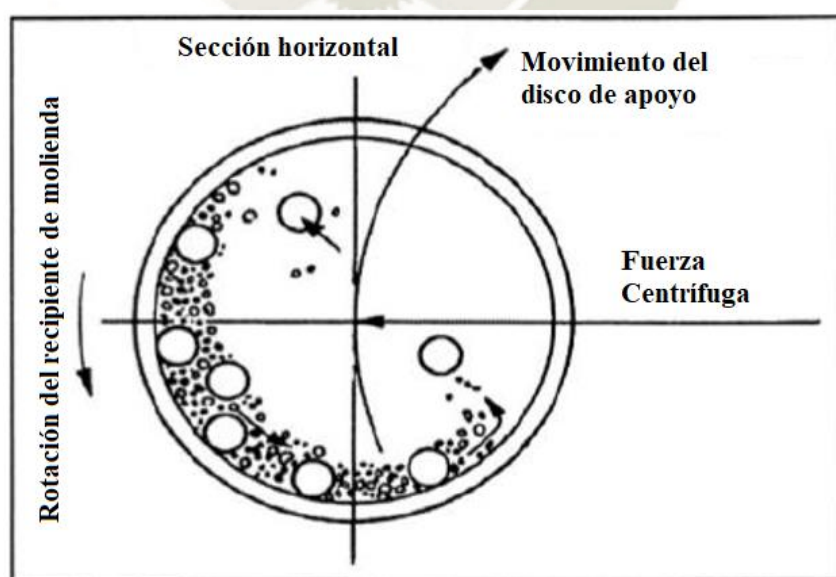


Figura 56. Esquema del movimiento de las bolas en el interior del contenedor en el proceso de molienda mecánica.

Fuente: (Suryanarayana, 2001)



Figura 57. Molino planetario de bolas Retsch PM 100.
Fuente: (Retsch, 2021)

En este proceso de molienda de bolas se incluyen también otros solventes orgánicos como por ejemplo el etanol (C_2H_5OH), acetona (C_3H_6O), formamida (CH_3NO), en la figura 58 se muestra los siguientes solventes después de ser sometidos a un proceso de centrifugación a 4000 rev/min: (a) tetrametilurea (TMU) ($C_5H_{12}N_2O$), (b) N-Metil-2-pirrolidona (NMP) (C_5H_9NO), (c) N-dimetilformamida (DMF) (C_3H_7NO) y (d) tetrahidrofurano (THF) (C_4H_8O), con la finalidad de producir dispersiones coloidales de láminas de grafeno no funcionalizadas. (Warner, y otros, 2013; Zhao, y otros, 2010)

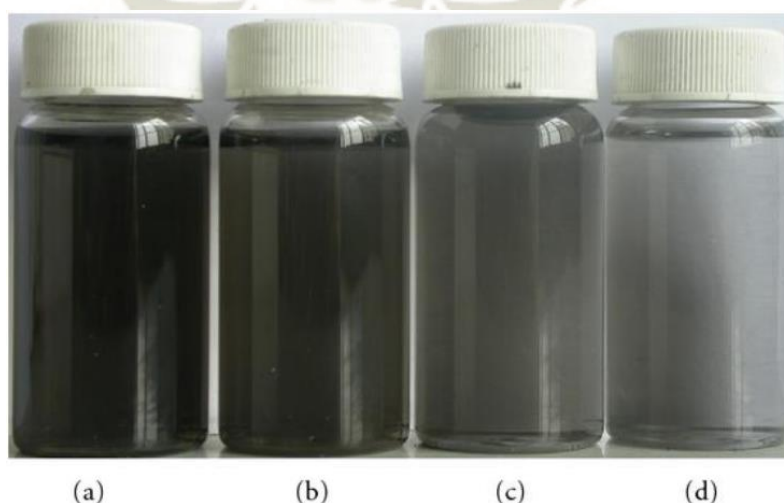


Figura 58. Muestras de dispersiones de grafeno.
Fuente: (Zhao, y otros, 2010)

3.2.2 Exfoliación Química

La exfoliación líquida de grafito es una alternativa de la exfoliación mecánica que fue desarrollado por el físico químico irlandés Jonathan N. Coleman (2012), teniendo en cuenta que el grafito es un apilamiento de hojas individuales de grafeno, el proceso se basa en aumentar la distancia interlaminar disminuyendo la interacción (fuerzas de Van der Waals) entre las capas de grafito (Calleja Parra, 2018; Hernandez, y otros, 2009; Mayora Curzio, 2014), es decir, que se generan láminas de grafeno dispersadas por la acción de la sonicación o ultrasonido en líquidos, durante 100-400 horas o se aplica un voltaje al solvente o disolución acuosa de aproximadamente de 2 eV/nm^2 (Niyogi, y otros, 2006), provocando la división de grafito y obteniendo como producto suspensiones estables de láminas individuales de grafeno (monocapa), bicapa y multicapa de grafeno (Rodríguez Pastor, 2014), además se agrega el proceso de centrifugación (500-2000 rpm) con el fin de separar el grafeno obtenido de los pedazos de grafito más gruesos que se encuentran flotantes en la superficie de la solución (Hernandez, y otros, 2008; Lotya, y otros, 2010; Graphene Square, 2021; Warner, y otros, 2013).

En el proceso de exfoliación también se pueden utilizar polímeros o compuestos químicos de carácter tensioactivo (surfactantes) (Bourlinos, y otros, 2009), empleados para introducirse entre las capas de grafito y cumplir la función de evitar que las láminas de grafeno vuelvan a unirse (Hernandez, y otros, 2009; Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015; Morales Quintana, 2007; Osorio Mancilla, 2016; Vadukumpully, y otros, 2009).

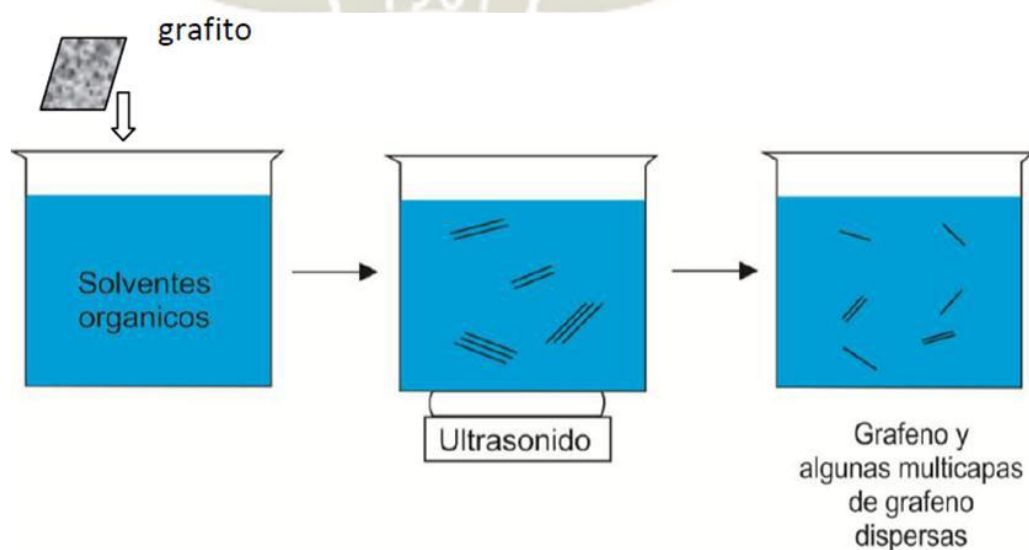


Figura 59. Método de Exfoliación de Grafito en Fase Líquida.

Fuente: (Quisbert Bravo, 2016)

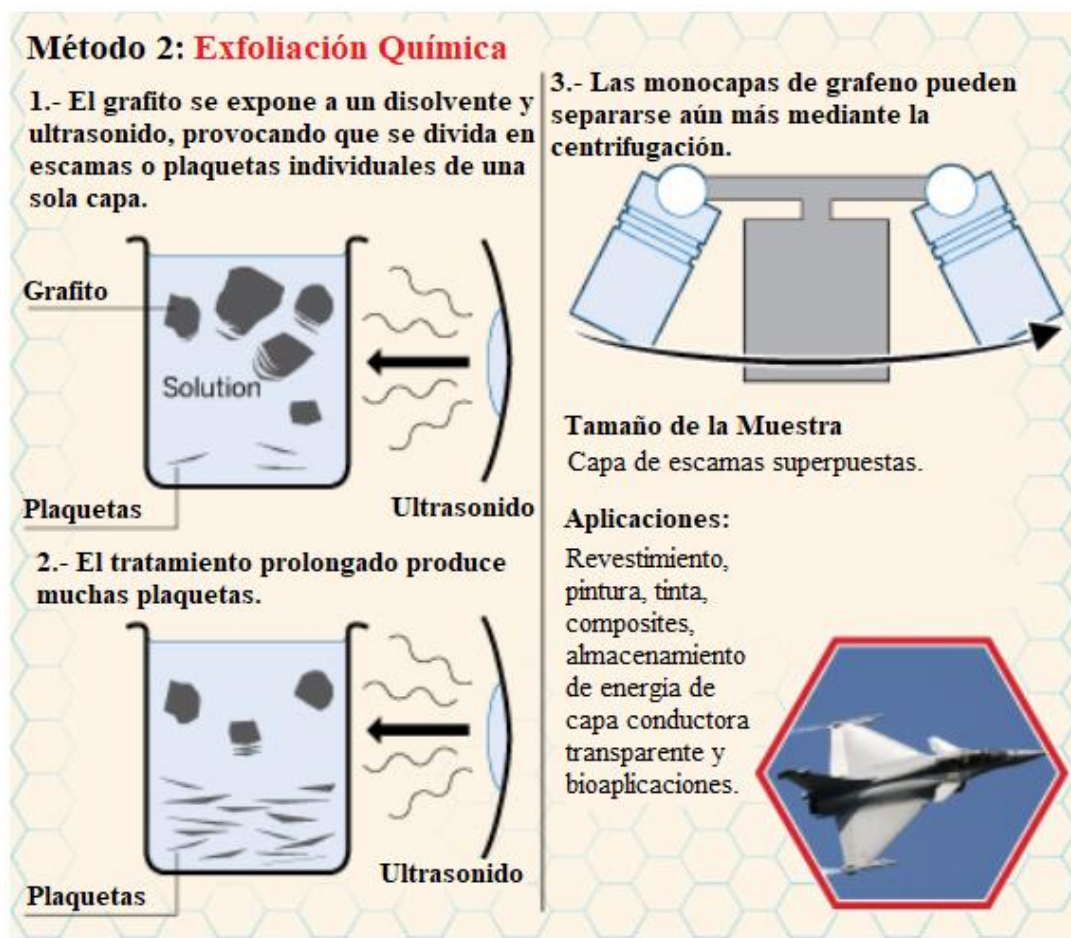


Figura 60. Representación esquemática del proceso de exfoliación química de grafeno.
Fuente: (Mayora Curzio, 2014)

Los solventes tienen la finalidad de impedir que las láminas de grafeno que han sido separadas del grafito se vuelvan a juntar, por lo tanto, la mayoría de solventes utilizados son polares, ya que sus moléculas presentan polo positivo y negativo, logrando así que al interactuar con las láminas de grafeno (cargado positiva o negativamente) en la solución se aislen de las demás; produciendo la repulsión electrostática entre las láminas gráficas, es decir, la separación del grafito de las láminas de grafeno dispersadas en el solvente (Mayora Curzio, 2014; Rodríguez Pastor, 2014). Como buenos solventes exfoliantes se encuentran la 1-metil-2-pirrolidona (NMP) (C_5H_9NO), N-vinil-2-pirrolidona (NVP) (C_6H_9NO), N,N-dimetilacetamida (DMAc) (C_4H_9NO), N, N-dimetilformamida (DMF) (C_3H_7NO) y benzoato de bencilo ($C_{14}H_{12}O_2$), en el caso de surfactantes se utilizan el dodecil sulfonato sódico ($NaC_{12}H_{25}SO_4$) y el colato de sodio ($C_{24}H_{39}NaO_5$) (Blake, y otros, 2008; Green & Hersam, 2009; Hernandez, y otros, 2008); los solventes que son considerados menos

adecuados para el proceso son el agua, la acetona (C_3H_6O) y el etanol (C_2H_5OH) (Hernandez, y otros, 2009; Rodríguez Pastor, 2014; Zhang, y otros, 2010).

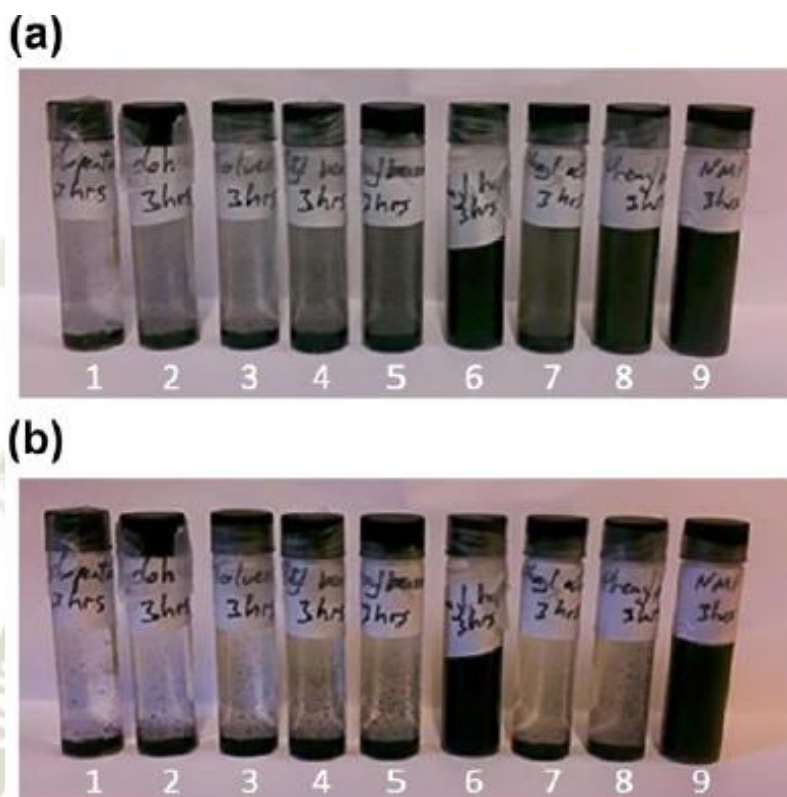


Figura 61. Fotografías de muestras que contienen grafito y disolvente.
Fuente: (Warner, y otros, 2013)

En la figura 61 se observa las diferentes muestras realizadas con 3 horas de sonicación: 1) Ciclopentano (C_5H_{10}), (2) ciclohexano (C_6H_{12}), (3) tolueno (C_7H_8), (4) butilbenceno ($C_{10}H_{14}$), (5) hexilbenceno (C_8H_{10}), (6) fenilheptano ($C_{11}H_{16}$), (7) feniloctano ($C_{14}H_{22}$), (8) fenildodecano ($C_{18}H_{30}$), (9) NMP (C_5H_9NO). En el caso de (a) 5 minutos a la sedimentación y en (b) sedimentación de 1 hora. (Warner, y otros, 2013)

Por medio del proceso de sonicación aportamos energía para generar la exfoliación, se puede utilizar dos formas principales de generar potencia ultrasónica a una solución que está comprendida por grafito, baño de ultrasonido o por una sonda de ultrasonidos (ultrasonido en punta). El producto obtenido por el proceso depende de la frecuencia, amplitud y la potencia que puede lograr el sistema de sonicación utilizado. (Mayora Curzio, 2014; Warner, y otros, 2013)



Figura 62. Equipos de ultrasonido: (1) Baño de ultrasonidos, (2) Sonda de ultrasonidos.
Fuente: (Equipos y Laboratorio de Colombia, 2021; M&M Instrumentos Técnicos, 2021)

Como se muestra en la figura 62 el equipo de baño de ultrasonido es un plato metálico de forma rectangular, el cual entrega ondas ultrasónicas mediante el agua que se llena en el plato. La potencia de sonicación que se produzca en el proceso depende de la cantidad de agua que se encuentra depositada en el plato, ya que el vial está ubicado dentro del plato. El equipo de sonda de ultrasonido se caracteriza por tener una punta de extremo afilado, con la cual se coloca directamente dentro de la solución que está contenida en el vial de muestra. A comparación del baño de ultrasonido la capacidad de potencia de este sistema es más grande. Durante el proceso de ultrasonido el solvente puede calentarse debido a varias horas que está siendo sometido a ultrasonidos, produciendo reacciones químicas indeseables. Para evitar que suceda este calentamiento se utiliza para el caso del baño de ultrasonido un sistema de circulación de agua y en el caso de sondeo de ultrasonido sistemas de refrigeración (baño de hielo). (Mayora Curzio, 2014; Warner, y otros, 2013)

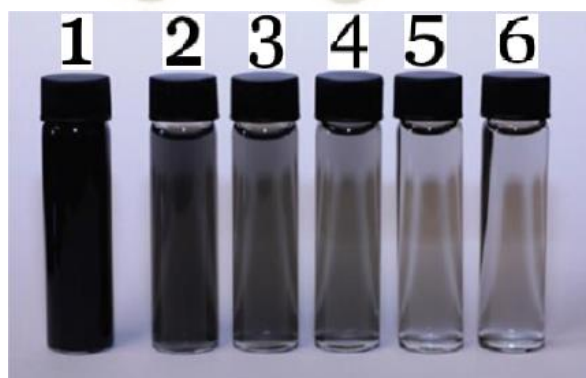


Figura 63. Imagen óptica de muestras que contienen grafeno con varias velocidades de centrifugación.

Fuente: (Lotya, y otros, 2010)

En la figura 63 de izquierda a derecha se muestra: (1) no centrifugada. Se centrifugó durante 90 minutos (2) 1000 rpm., (3) 1500 rpm., (4) 2000 rpm., (5) 3000 rpm., (6) 5000 rpm (Lotya, y otros, 2010).

También otra de las estrategias para poder producir láminas de grafeno mediante la exfoliación líquida es mediante el empleo de compuestos de intercalación de pequeñas moléculas (NaCl , SbF_5 , H_2O_2 , AsF_5 , H_2SO_4 , cloruros o fluoruros metálicos, etc.) o polímeros (Bonaccorso, y otros, 2012), los cuales producen compuestos de intercalación de grafito (CIGs) que se exfoliaran por ultrasonidos para obtener láminas de grafeno (Botas Velasco, 2013; Castelaín Molina, 2017).

La exfoliación química es un método de obtención de grafeno ideal para la producción en enormes cantidades de láminas de grafeno, asimismo se obtiene una mejor calidad estructural de las láminas obtenidas ya que se evitan procesos de oxidación y reducción (proceso O-Gr) (Stankovich, y otros, 2007); el mayor inconveniente de este proceso es que el grafeno presenta una dimensión lateral pequeña ($< 1 \mu\text{m}$), debido al proceso de exfoliación y a la rápida velocidad de centrifugación (Coleman, 2012; Fernandez Merino, 2013), por lo tanto, se debe hallar la forma de conseguir láminas con mayores tamaños, reduciendo los tiempos de sonicación y centrifugación (Rodríguez Pastor, 2014); además se obtiene monocapas en pequeña proporción aproximadamente entre un 10-30 % y el resto de láminas son grafeno de varias capas (Benítez Martínez, 2015; Castelaín Molina, 2017; Dirección General de Armamento y Material, 2014).

3.2.3 Reducción de Óxido de Grafeno

El proceso de reducción de óxido de grafito fue realizado por primera por el químico alemán Hanns-Peter Boehm (1962), en el cual se demostró que la lámina obtenida de óxido de grafito contenía pequeñas escamas de una sola capa (monocapa) de óxido de grafeno, por lo tanto, fue una de las primeras aproximaciones al grafeno, logrando así que fuera reconocido por el premio Nobel de la investigación de grafeno, Andre Geim, por la aportación de Boehm (Pachamango Bautista & Zapata Revoredo, 2018; Quisbert Bravo, 2016). Para el proceso de reducción de óxido de grafeno el material de partida es el polvo de grafito que puede ser oxidado por tres métodos: método de Brodie (Brodie B. C., 1859),

método de Staudenmaier (Staudenmaier, 1898) y el método de Hummers (Hummers Jr. & Offeman, 1958).

Método	Oxidantes	Solvente	Tiempo de Oxidación C/O Ratio	C/O Ratio	Ventajas	Inconvenientes
Brodie	KClO ₃	HNO ₃	3-4 días	2.16	Muy estable, poco contaminante, poca distancia entre capas	Lento
Brodie Modificado	NaClO ₃	HNO ₃	1-2 días	2.47-2.64		
	NaClO ₃	HNO ₃	1,5 días	2.04		
Staudenmaier	KClO ₃	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	4 días	2.6		
Hummers	NaNO ₃ , KMnO ₄	H ₂ SO ₄	1 h	2.25	Rápida reacción, pocos efectos	Muy contaminante y alta degradación
Hummers Modificado	K ₂ S ₂ O ₈ , P ₂ O ₅ , KMnO ₄	H ₂ SO ₄	8 h	1.3		
	KMnO ₄	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄	19 h			

Fuente: Journal of Applied Polymer Science

Figura 64. Métodos de síntesis de óxido de grafito.

Fuente: (The Graphene Box, 2021)

Los tres métodos implican el procedimiento de grafito con diversos agentes oxidantes y ácidos fuertes, pero el método más utilizado es el método Hummers propuesto desde 1958, en el cual se emplea como material de partida polvo de grafito, se procede a oxidar el grafito utilizando una mezcla de agentes oxidantes como el ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄), en combinación con nitrato de sodio (NaNO₃) y permanganato de potasio (KMnO₄), obteniendo como producto el óxido de grafito (OG) con una estructura laminar comprendida por capas apiladas de óxido de grafeno (O-G). (Dirección General de Armamento y Material, 2014; Ocaña Martín, 2016; Romero Gómez, 2015)

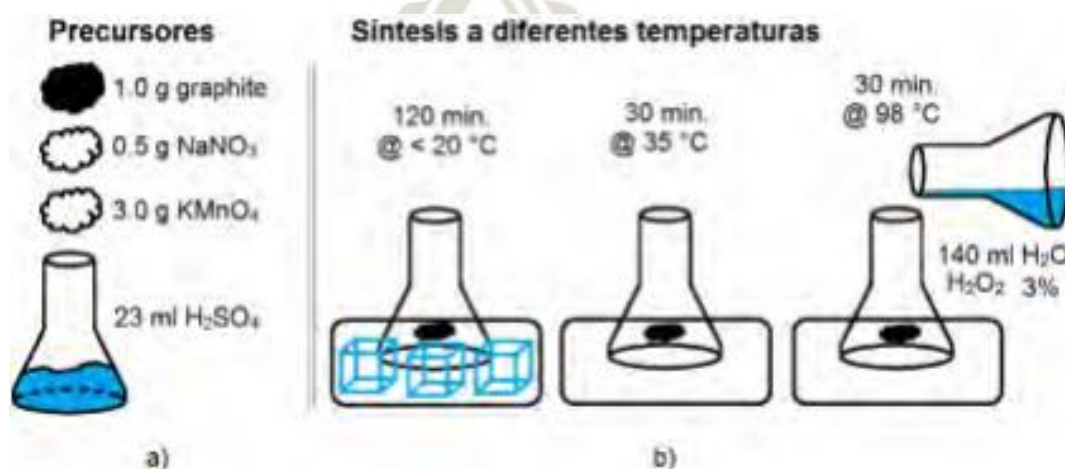


Figura 65. Procedimiento de síntesis por el método Hummers.

Fuente: (Avilés Bravo, 2017; Guerrero Contreras, 2015)

Para conseguir el óxido de grafeno se procederá a exfoliar químicamente el óxido de grafito obtenido anteriormente, proceso en el cual se someterá a transmisión de energía sonora por medio de ultrasonidos o agitación prolongada (Stankovich, y otros, 2007), logrando la separación de las capas de óxido de grafeno que se encuentran dispersas en un solvente orgánico o agua (Paredes, y otros, 2008; Park & Ruoff, 2009). Estas capas presentan un gran número de funcionalidades de oxígeno que se adhieren durante el proceso de oxidación, generando que las láminas de óxido de grafeno sean altamente hidrófilas (Stankovich, y otros, 2006), esto provoca que las Fuerzas de Van der Waals se debiliten permitiendo con facilidad la introducción de moléculas de agua o solvente orgánicos que producirán la separación debido al gran aumento en la distancia entre láminas (Fernandez Merino, 2013; Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015; Mayora Curzio, 2014; Ocaña Martín, 2016). Estos grupos oxigenados o funcionales facilitan el proceso de exfoliación del óxido de grafito, debido a que cuando se introducen en el plano basal la estructura del grafito se modifica aumentándose la distancia interplanar de 3.35-3.5 Å a un valor de 6.25-6.8 Å en el óxido de grafito. Posteriormente se llevará a cabo una centrifugación con la finalidad de separar las láminas producidas del óxido de grafito no exfoliado (residuos). Durante el proceso de oxidación ocurre un hecho no favorable, ya que se generan gases tóxicos en la reacción los cuales son NO_2 , N_2O_4 y ClO_2 . Últimamente la científica Daniela C. Marcano y colaboradores (2010) reportaron un método de Hummers modificado para la síntesis de grafito oxidado, protegiendo los planos basales de la red grafitica con el fin de tener menor cantidad de defectos, además que durante el proceso no se produzcan gases tóxicos, se obtenga una mayor cantidad del producto y a su vez presente una mayor oxidación a comparación del método Hummers convencional (Fernández Merino, y otros, 2010). En este procedimiento experimental se reemplaza el nitrato de sodio (NaNO_3) por ácido fosfórico (H_3PO_4), usando una relación de mezcla de 9:1 de ácidos concentrados ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$), agregando también KMnO_4 . El óxido de grafito producido mediante este método presenta una distancia interplanar hasta 9.5 Å (Romero Gómez, 2015).



Figura 66. Procedimiento experimental para la producción de suspensiones coloidales de láminas de óxido de grafeno.

Fuente: (Shen, y otros, 2010)

Obteniéndose así suspensiones coloidales de láminas de una sola capa de óxido de grafeno (monocapa), es decir, láminas de óxido de grafeno que están totalmente estabilizadas por la repulsión electrostática ejercida por la carga negativa, siendo demostrado por Li y colaboradores (2008) mediante mediciones de potencial zeta (figura 67), que se adquiere durante la dispersión debido a la ionización de los diferentes grupos funcionales que están ubicados en los planos y en sus extremos. (Labra López, 2012; Rodríguez González C., 2012; Romero Gómez, 2015; Solís Fernández, 2011; Stankovich, y otros, 2006)



Figura 67. Zétametro analizador de potencial zeta.

Fuente: (Labal Lab Inc., 2021)

Para la descripción de la estructura de óxido de grafeno existen diferentes modelos estructurales (Hofmann & Holst, 1939; Nakajima & Matsuo, 1994; Ruess, 1947; Scholz & Boehm, 1969; Szabó, y otros, 2006), pero se emplea el modelo presentado por Lerf-Klinowski y colaboradores (1998), ya que es la representación mejor descrita en la actualidad y está basado en estudios por medio de resonancia magnética nuclear (RMN) (Solís Fernández, 2011), este modelo estructural describe al óxido de grafeno como un material no estequiométrico (de tamaños variables), que está formado por regiones aromáticas sin oxidar, las cuales se encuentran separados entre sí por regiones oxidadas que están comprendidas por grupos hidroxilos (-OH) y epóxidos (-O-) ubicados en la superficie de los planos (plano basal), grupos carbonilo (-C=O) y carboxilo (-COOH-) ubicados en los extremos de las láminas. (Dreyer, y otros, 2010; Hernández Gervacio & Quiroz Ceballos, 2015; Rodríguez González C., 2012; Solís Fernández, 2011)

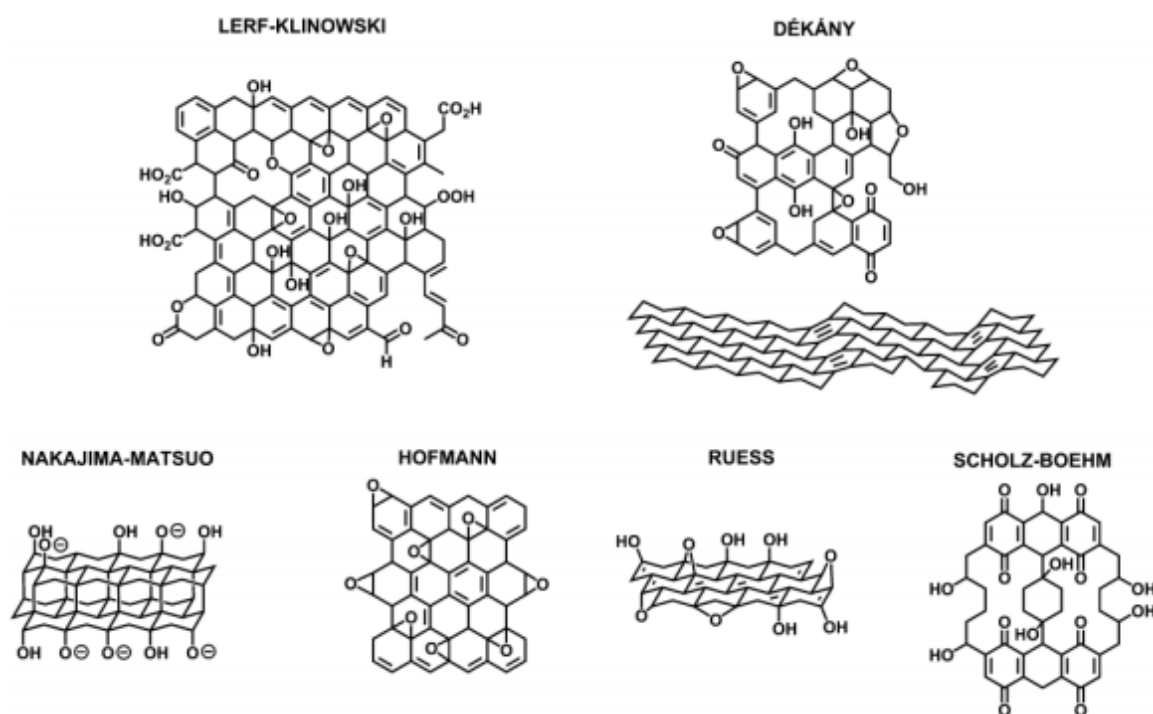


Figura 68. Modelos estructurales del O-G que se han propuesto hasta la actualidad.

Fuente: (Tovar Martínez, 2017)

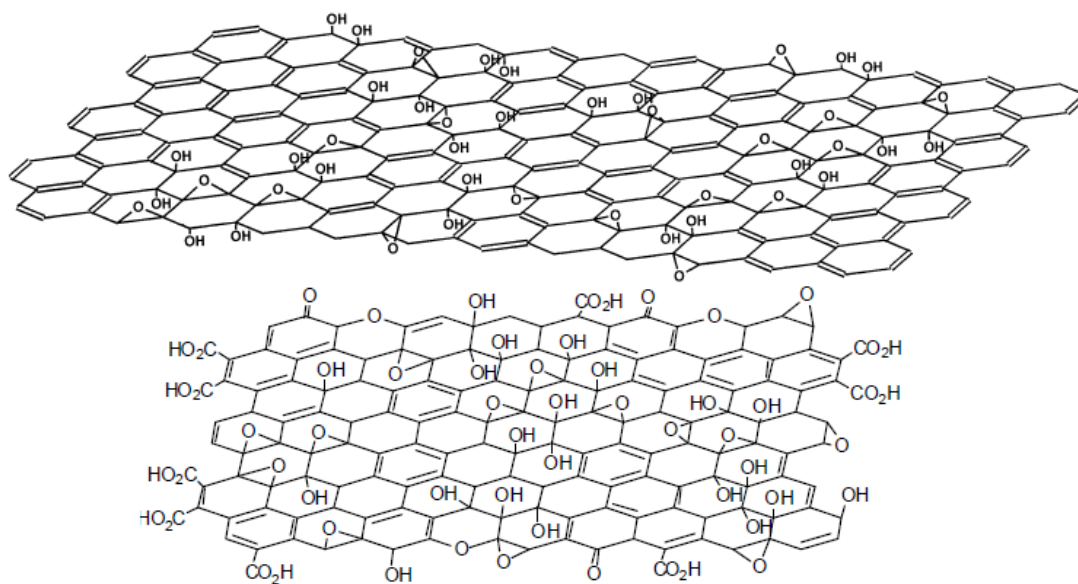


Figura 69. Representaciones esquemáticas de las láminas de óxido de grafeno.

Fuente: (Castelaín Molina, 2017; Clark, y otros, 1978; He, y otros, 1998)

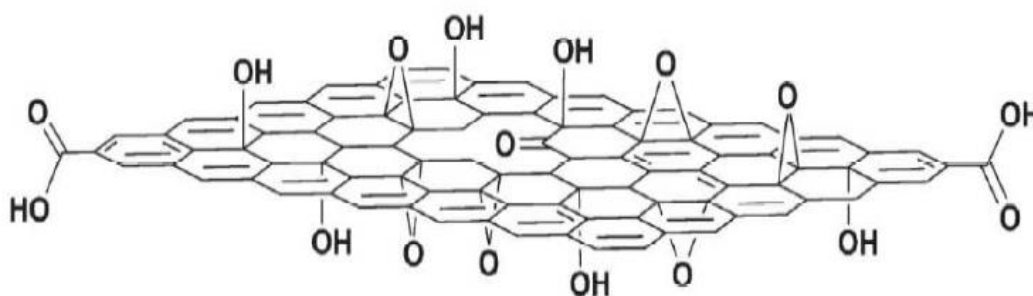


Figura 70. Representación de una hoja de óxido de grafeno.

Fuente: (Compton & Nguyen, 2010; Rodríguez González C., 2012)

La presencia de grupos oxigenados (hidroxilo, epóxido, carboxilo y carbonilo en los límites) introducidos en la estructura son elevados (relación $O/C \cong 0.4 - 0.5$) provocando el rompimiento de la malla gráfita (Kopelevich & Esquinazi, 2007; Kudin, y otros, 2008; Paredes, y otros, 2009), ocasionando que el óxido de grafito como el óxido de grafeno sean poco conductores (pérdida de conductividad) y actúen como aislantes eléctricos, además que en el caso del O-G presente una gran cantidad de defectos, lo que limita su aplicabilidad (Chen, y otros, 2012; Fernandez Merino, 2013; Ocaña Martín, 2016; Rodríguez González C., 2012; Solís Fernández, 2011).

Por consiguiente, se lleva a cabo tratamientos (químicos y/o térmicos) de reducción del óxido de grafeno con la finalidad de eliminar gran parte de los grupos funcionales y obtener láminas de grafeno conductoras, que se les conoce mediante diferentes términos, que son los siguientes (Eda & Chhowalla, 2010): láminas de óxido de grafeno reducido (O-Gr), grafeno derivado químicamente (GDQ), grafeno químicamente modificado (GQM), óxido de grafeno químicamente reducido (OGQR), grafeno químicamente convertido (GQC) (Romero Gómez, 2015; Solís Fernández, 2011). Existen en la actualidad diferentes estudios para la obtención de grafeno a partir del óxido de grafeno, teniendo en cuenta que el objetivo principal de dichos estudios es que los procesos sean respetuosos con el medioambiente y a su vez sean económicamente viables. Estos estudios se agrupan mediante las dos ideas básicas siguientes: 1) evitar el uso de agentes reductores utilizados para la eliminación de los grupos funcionales (oxigenados) del óxido de grafeno, y 2) reemplazar la hidracina por otras sustancias (agentes reductores) que no contaminen el medio ambiente. (Fernandez Merino, 2013)

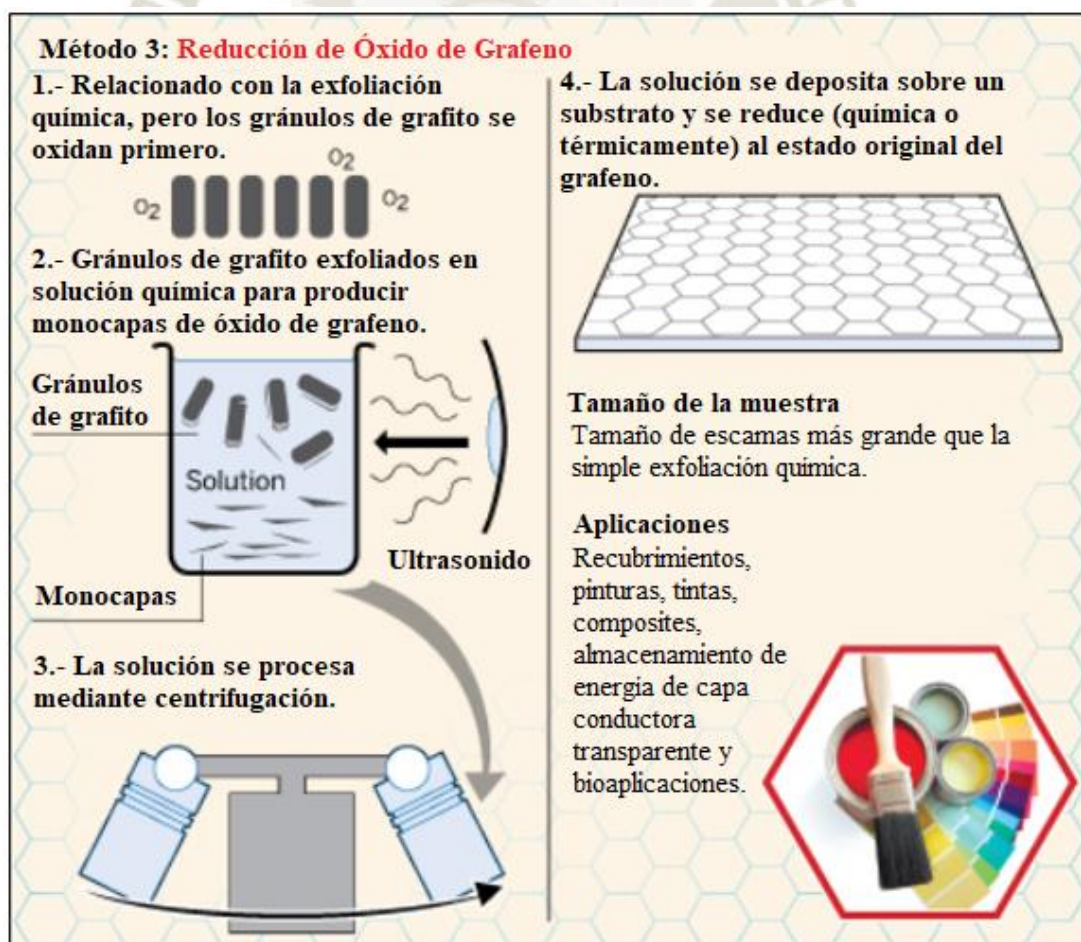


Figura 71. Representación esquemática del proceso de reducción de óxido de grafeno.

Fuente: (Mayora Curzio, 2014)

La etapa final de este proceso es la reducción de grafeno que se puede realizar por siguientes métodos:

3.2.3.1 Reducción Química de Óxido de Grafeno

El proceso de reducción química consiste en la reacción de agentes químicos reductores con el óxido de grafeno, tanto en solución como en fase a vapor, estas reacciones en la mayoría de los casos pueden llevarse a cabo a temperatura de ambiente o a una temperatura moderada ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$), por lo tanto, es un método de reducción barato y accesible para lograr una producción a gran escala (Benítez Martínez, 2015; Fernandez Merino, 2013). Asimismo, este proceso sin restricción alguna, permite la reducción de películas sobre sustratos de diferentes materiales a baja temperatura (Romero Gómez, 2015). Los principales agentes reductores para realizar el proceso de reducción son los siguientes: Hidracina (N_2H_4) (Becerril, y otros, 2008; Eda, Fanchini, & Chhowalla, 2008; Gómez Navarro, y otros, 2007; Si & Samulski, 2008; Stankovich, y otros, 2007; Wang, Shen, Wang, Yao, & Park, 2009), Borohidruro de Sodio (NaBH_4) (Bourlinos, y otros, 2003; Gao, Alemany, Ci, & Ajayan, 2009; Park, y otros, 2009; Shin, y otros, 2009), yoduro de hidrógeno (HI) (Pei, y otros, 2010; Zhao, y otros, 2010) y con ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) (Fernández Merino, y otros, 2010; Paredes, y otros, 2011).



Figura 72. Fotografías de diferentes frascos que contienen O-G dispersado en una variedad de disolventes, en la parte superior después de la sonicación y en la parte inferior después de 3 semanas de reposo.

Fuente: (Paredes, y otros, 2008; Warner, y otros, 2013)

3.2.3.1.1 Reducción con Hidracina

La hidracina (N_2H_4) es uno de los agentes reductores más reconocidos para el proceso de reducción del óxido de grafeno, este compuesto no reacciona con el agua y proporciona un método fácil para la obtención de óxido de grafeno reducido (O-Gr) a gran escala. La investigadora química Sasha Stankovich y colaboradores (2007) realizaron el primer trabajo de proceso reducción con hidracina en solución. En esta reacción presenta láminas de grafeno aglomeradas debido a la disminución hidrofílica y el aumento de la hidrofobicidad. El resultado en esta reacción se obtiene un O-Gr con una relación de C/O de 10.3 y una conductividad eléctrica de 5 órdenes de magnitud mayor respecto al OG de partida, el proceso de reducción para la obtención del O-Gr solo restaurara parcialmente su conductividad, presentando unos valores de órdenes de magnitud bajos a comparación del grafeno prístino. (Rodríguez Pastor, 2014)

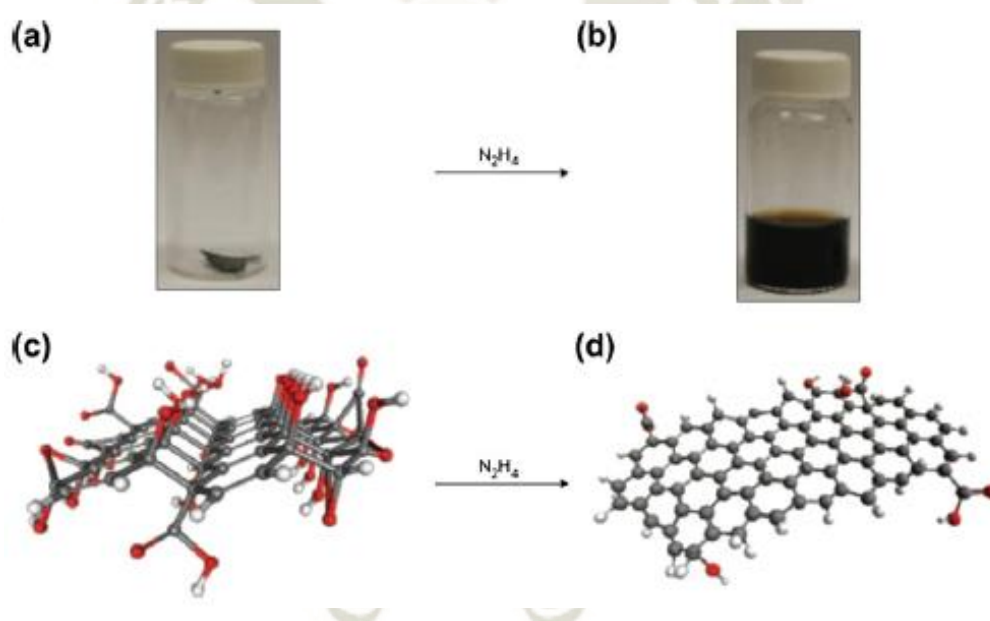


Figura 73. Proceso de reducción con hidracina a una lámina de óxido de grafeno.

Fuente: (Tung, y otros, 2009; Warner, y otros, 2013)

Las fotografías de la figura 73 muestran lo siguiente: (a) lámina de óxido de grafeno en estado sólido en un vial o frasco de vidrio; (b) muestra fotográfica después del proceso de reducción y la dispersión en la hidracina formando así grafeno hidrazinio; (c) modelo atómico de O-G (C-gris, O-rojo, H-blanco); (d) modelo atómico de grafeno de hidrazinio. (Pichon, 2008; Tung, y otros, 2009; Warner, y otros, 2013)

La dispersión del óxido de grafeno es de un color marrón, que durante el proceso de reducción produce un cambio en la solución tornándose de color negro, después estas láminas que han sido reducidas se precipitan y se aglomeran, debido a la eliminación de los distintos átomos de oxígeno y provocando a su vez que el O-Gr se vuelva menos hidrofílico (Benítez Martínez, 2015; Zalan, y otros, 2005). Este método de reducción ha demostrado mayor eficiencia a comparación con otros agentes reductores, debido a que logra un relación atómica de $O/C \cong 0.1$ (Fernandez Merino, 2013; Labra López, 2012; Romero Gómez, 2015). En este proceso se puede realizar un tratamiento térmico adicional a temperaturas entre 150-1100°C, con la finalidad de mejorar la calidad estructural de las láminas obtenidas e incrementar la eficiencia de la reducción (Fernandez Merino, 2013).

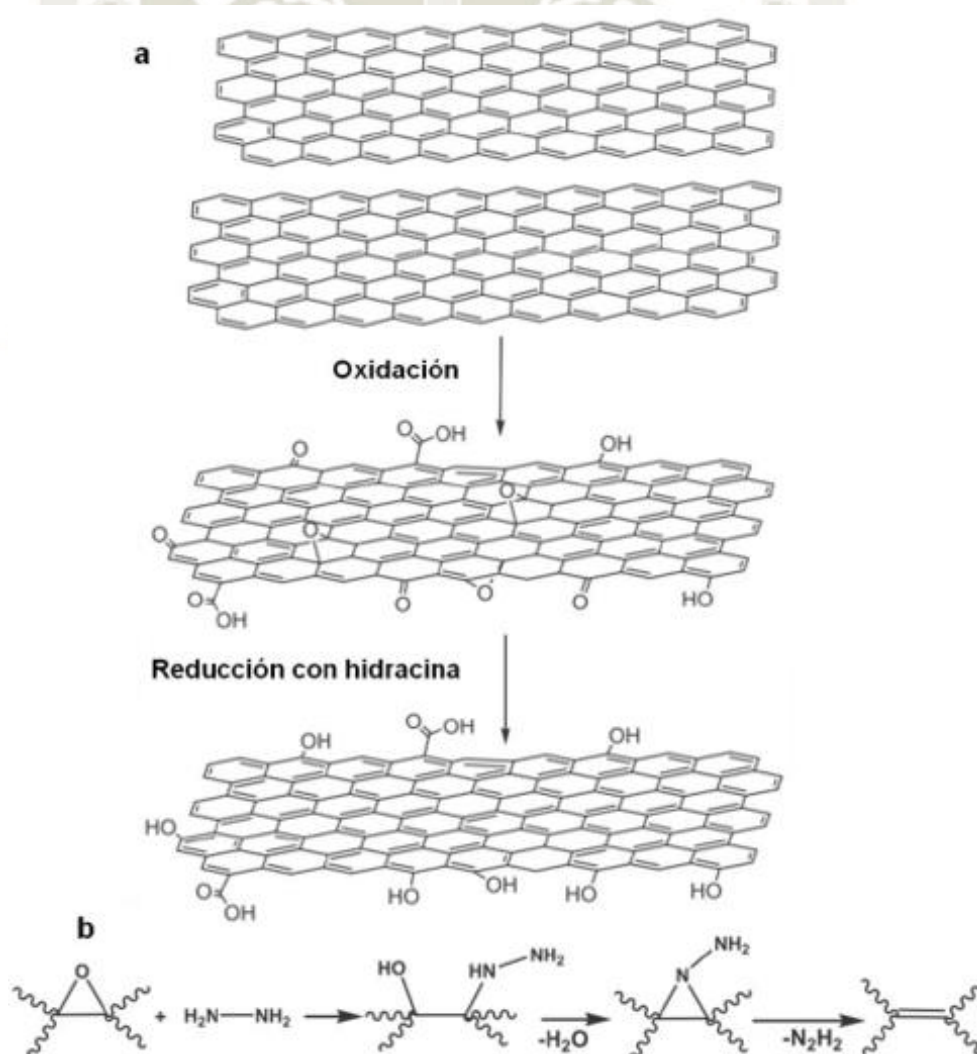


Figura 74. (a) Proceso de oxidación del grafito a óxido de grafeno y posteriormente reducción a óxido de grafeno reducido, y (b) Procedimiento de reacción para la reducción del óxido de grafeno utilizando hidracina.

Fuente: (Romero Gómez, 2015; Stankovich, y otros, 2006)

3.2.3.1.2 Reducción con Borohidruro de Sodio

El borohidruro de sodio (NaBH_4) es un hidruro metálico considerado un fuerte agente reductor, utilizado habitualmente para el proceso de reducción de O-G (Pei & Cheng, 2012; Rodríguez Pastor, 2014).

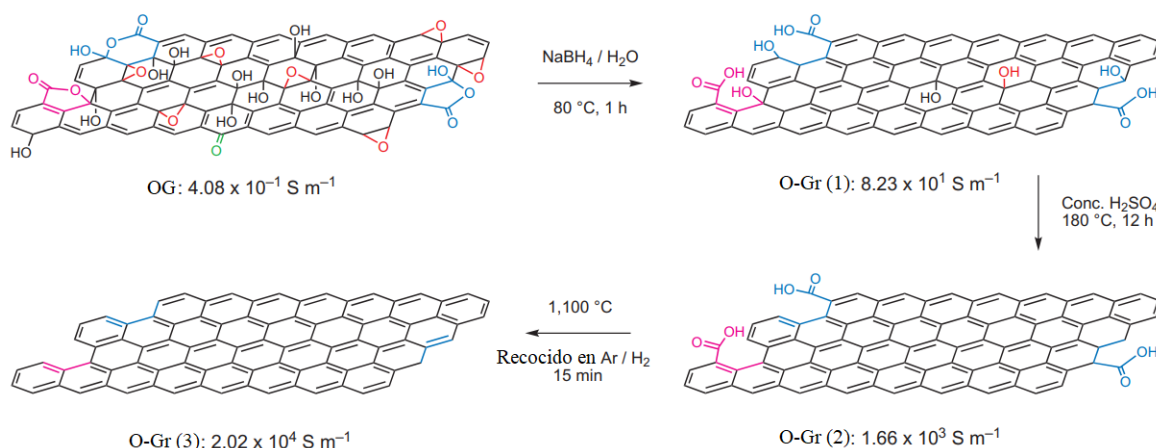


Figura 75. Proceso de reducción en varias etapas con NaBH_4 , H_2SO_4 , Ar/H_2 .

Fuente: (Gao, y otros, 2009)

Este reactivo tiene como principal desventaja que puede ser hidrolizado por el agua, pero este proceso de hidrólisis es muy lento y la reducción sucede antes de que esto ocurra, por lo tanto, pueden efectuarse la reducción de O-G en fase acuosa. (Labra López, 2012; Rodríguez Pastor, 2014; Romero Gómez, 2015)

3.2.3.1.3 Reducción con Ácido Yodhídrico

Además de los agentes reductores anteriormente dichos, tenemos otro agente reductor utilizado para la reducción de O-G que es el ácido yodhídrico (HI). La ventaja del HI frente a los otros agentes reductores es que en los procesos de reducción con hidracina y borohidruro de sodio no son convenientes para reducir láminas de óxido de grafeno, debido a que las láminas se vuelven más rígidas provocando su rotura, en cambio con HI las láminas conservan totalmente su flexibilidad e integridad, asimismo alcanza una mayor resistencia a flexión a comparación de la lámina de O-G. La reducción por HI se puede efectuar usando óxido de grafeno en forma de polvo, suspensión o solución, lámina o película, llevándose a cabo a temperatura de ambiente, pero en algunos casos puede realizarse a temperaturas

aproximadas a los 100 °C, ya que resulta mucho más efectivo el proceso. (Rodríguez Pastor, 2014)

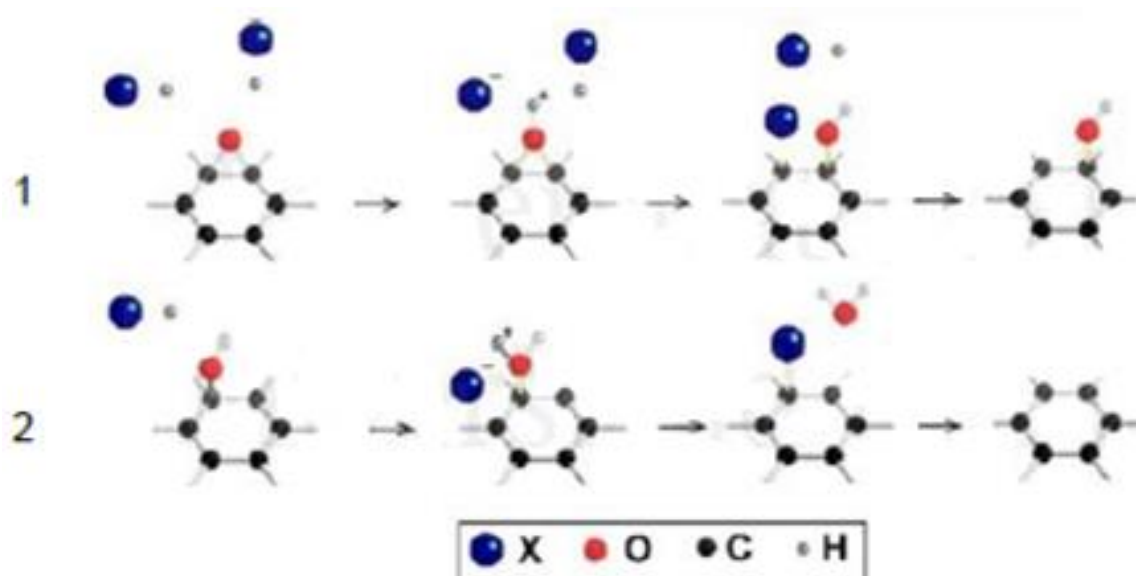


Figura 76. Proceso de reducción HI ($X=I$) (1 apertura de anillo de un grupo epoxi, 2 sustitución de O por I en un grupo hidroxilo).
Fuente: (Pei, y otros, 2010)

Este proceso de reducción con HI fue llevado a cabo por los investigadores Jinping Zhao (2010) y Songfeng Pei (2010), reportando de forma separada resultados muy similares en el proceso de reducción, en el cual se llegaron a relaciones C/O del O-Gr alrededor de 15 con una conductividad eléctrica cercana a 3000 S/m, mejores resultados obtenidos en comparación de otros agentes reductores. (Labra López, 2012; Rodríguez Pastor, 2014)

Las fotografías de la figura 77 muestran lo siguiente: una lámina de óxido de grafeno (a) antes del proceso de reducción, (b, c, d) después del proceso de reducción química por los 3 agentes reductores: (b) ácido yodhídrico (HI), (c) hidracina, (d) Solución con contenido de 85% de hidracina (N_2H_4), solución de $NaBH_4$ y HI con un contenido del 55% después de la inmersión de la lámina en el agente reductor durante un tiempo de 16 horas a temperatura de ambiente; (e) Gráfica en donde se muestra la curva de tensión- deformación entre la lámina O-G y la lámina de HI reducida. Imágenes del Microscopio electrónico de barrido (MEB) vistas de la sección transversal de las láminas O-G (f) antes del proceso de reducción y (g, h) después del proceso de reducción por (g) HI y (h) hidracina. (Pei & Cheng, 2012)

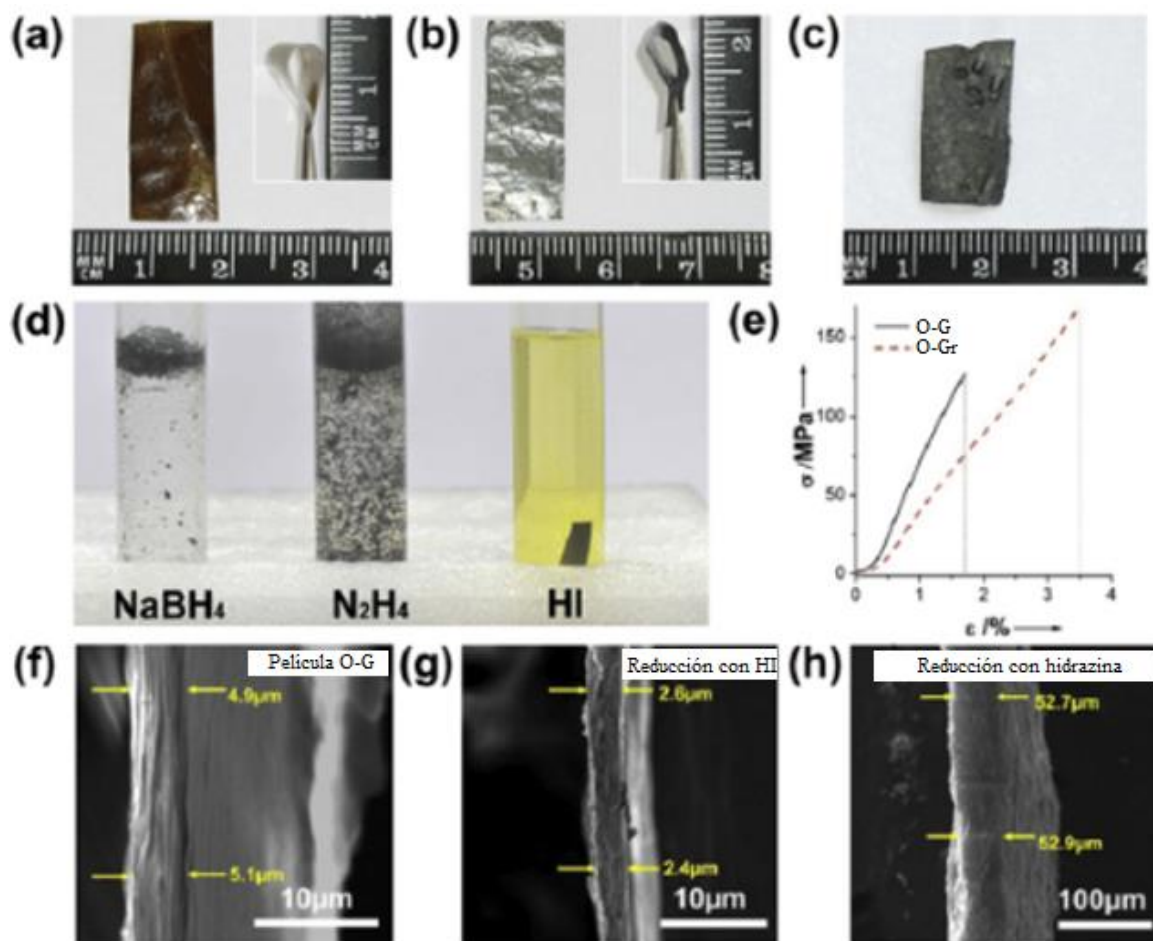


Figura 77. Proceso de reducción en ácido yodhídrico (HI) y comparación con otros agentes reductores.

Fuente: (Pei & Cheng, 2012)

3.2.3.1.4 Reducción con Ácido Ascórbico

Este es un agente alternativo también llamado como ascórbico levógiro (LAA) o más conocido como vitamina C ($C_6H_8O_6$), este agente tiene la principal ventaja a comparación de la hidracina que no es tóxico y presenta una mejor estabilidad química (hidrofilicidad del O-G) con el agua a comparación del borohidruro de sodio. Este proceso se realiza a temperatura de ambiente y el grado de reducción es comparable a la hidracina. La ingeniera química María Jesús Fernández Merino y colaboradores (2010) realizaron este proceso de reducción, reportando relaciones de 12.5 del C/O y una conductividad eléctrica de 77 S/cm. Otras de las ventajas que destacan por este proceso es que el costo de la técnica es bajo y la escalabilidad para la producción a gran escala de O-Gr. (Labra López, 2012; Romero Gómez, 2015)

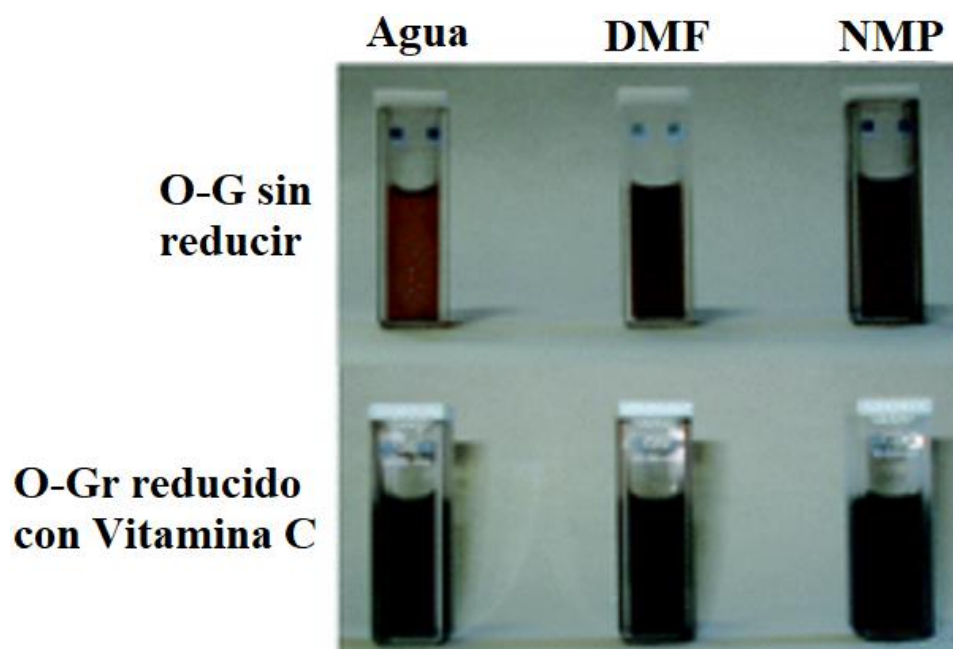


Figura 78. Fotografía de viales que contienen óxido de grafeno reducidos por Vitamina C.
Fuente: (Fernández Merino, y otros, 2010)

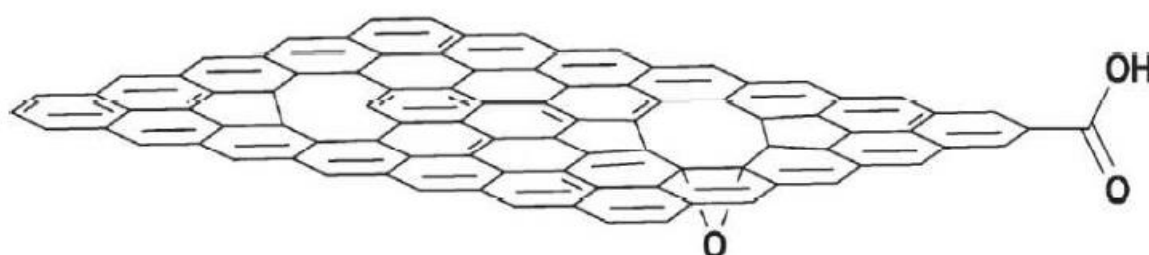


Figura 79. Representación esquemática de una lámina de óxido de grafeno tras el proceso de reducción.
Fuente: (Compton & Nguyen, 2010; Rodríguez González C., 2012)

3.2.3.2 Reducción Térmica de Óxido de Grafeno

Por medio de este proceso el óxido de grafeno se somete a un calentamiento a temperaturas elevadas (generalmente entre 1000-1100°C), generando la expansión que sufrirán el CO, CO₂ y H₂O en los espacios entre cada una de las láminas, efectuándose la exfoliación y su reducción térmica sin necesidad de realizar un proceso de exfoliación previamente (Pei & Cheng, 2012). La exfoliación se produce cuando la velocidad de descomposición y la liberación de gases oxigenados (epoxi e hidroxilo) que están integrados a las láminas de óxido de grafeno supera la velocidad de expansión de los gases producidos en el proceso, es decir, acumulación de gases en los espacios interlaminares consiguiendo

presiones elevadas, las cuales exceden las interacciones de Van Der Waals provocando la separación de las láminas de grafeno (Schniepp, y otros, 2006; Subrahmanyam, y otros, 2008). Michael J. McAllister y colaboradores (2007) reportaron que era necesario una temperatura crítica de 550 °C y un valor de 2,5 MPa para separar dos capas apiladas de grafeno, teniendo en cuenta que la presión ejercida durante el proceso de exfoliación térmica es mayor entre 1 a 2 órdenes de magnitud respecto a ese valor, además se consiguió un 80% de monocapas de O-Gr, análisis de caracterización realizado por microscopia de fuerza atómica. Por lo tanto, la reducción térmica tiene dos efectos durante su proceso, exfolia a la vez que reduce por descomposición térmica los grupos oxigenados. (Fernandez Merino, 2013; García Martínez, 2013; Mayora Curzio, 2014; Rodríguez Pastor, 2014; Romero Gómez, 2015)

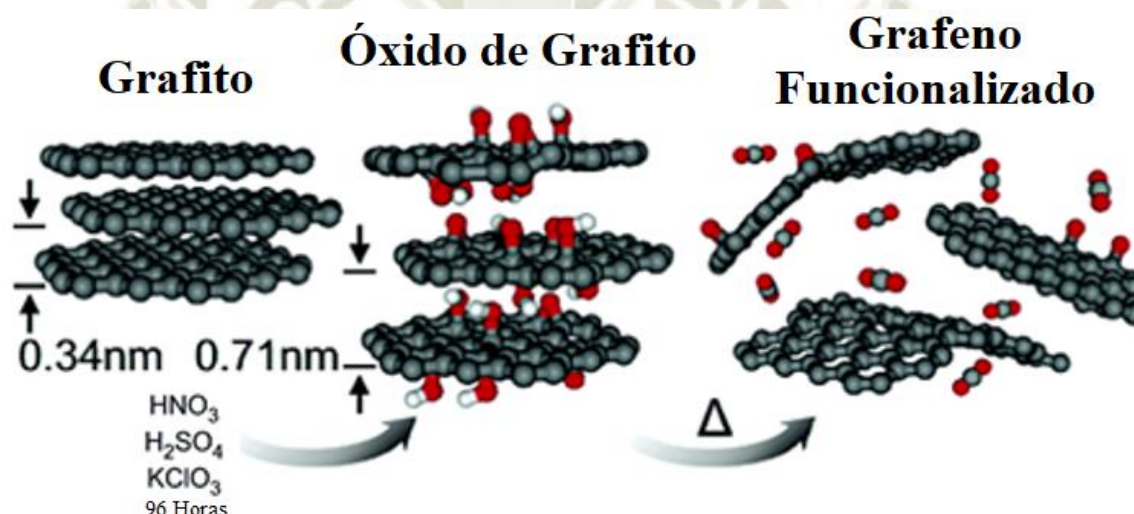


Figura 80. Representación estructural del proceso de reducción de óxido de grafeno.
Fuente: (McAllister, y otros, 2007)

Este proceso de reducción presenta desventajas, la primera es que se obtiene polvo O-Gr hidrófobo y fuertemente aglomerado, lo cual generará una difícil dispersión y estabilidad en disolventes, esto a su vez es un indicativo de reapilamiento de capas. La segunda desventaja es que durante la descomposición de los grupos oxigenados también produce la eliminación de carbonos del plano basal, produciendo así vacantes y defectos en la estructura, hasta incluso en algunos casos apareciendo agujeros intensos, los cuales dividirán las láminas de O-Gr en pequeños trozos (Schniepp, y otros, 2006). La eliminación de los diferentes grupos oxigenados a temperaturas superiores de 1000 °C provoca la pérdida del

30% de masa (Becerril, y otros, 2008; Benítez Martínez, 2015), esto quiere decir, que generara gran cantidad de vacantes y defectos en la estructura laminar. Esta pérdida afecta de forma negativa las propiedades mecánicas y electrónicas, también impide la movilidad electrónica del grafeno con un valor de $20 \text{ cm}^2/\text{v.s}$, valor inferior por más de tres órdenes de magnitud respecto al grafeno prístino. La conductividad eléctrica como resultado del proceso de una lámina de O-Gr es entre 1000-2300 S/m (Bo, y otros, 2014; Pei & Cheng, 2012), valor inferior respecto al grafeno. (Fernandez Merino, 2013; Rodríguez Pastor, 2014; Romero Gómez, 2015)

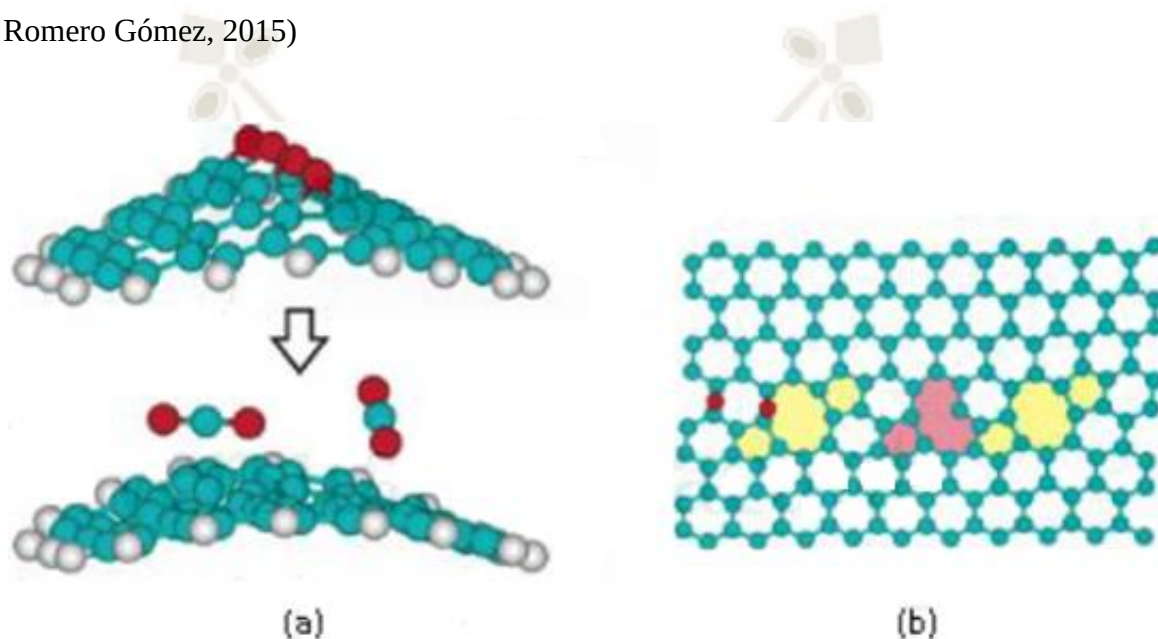


Figura 81. Proceso de eliminación de grupos oxigenados durante la reducción térmica de óxido de grafeno.

Fuente: (Schniepp, y otros, 2006; Rodríguez Pastor, 2014)

En la figura 81, se muestra el proceso de eliminación durante la reducción térmica, (a) eliminación de los grupos epóxidos en la lámina de O-G. Durante el proceso ocurre la liberación de CO_2 provocando vacantes y defectos topológicos en la estructura de la lámina, que se arruga tras el proceso de reducción; (b) Lámina de O-Gr con vacantes (rosa) y defectos (amarillo), además se observa que en la lámina aún quedan grupos epoxi, es decir, no han sido totalmente eliminados (átomos de oxígeno en rojo). (Rodríguez Pastor, 2014; Schniepp, y otros, 2006)



Figura 82. Representación esquemática de una lámina de óxido de grafeno tras el proceso de reducción (OGRT).

Fuente: (Castro Beltrán, y otros, 2011)

En la figura 82, se muestra un matraz Erlenmeyer (500 ml) conteniendo una dispersión acuosa de OG de 5 ml., dejando secar a temperatura de ambiente. Se procede a un calentamiento por medio del mechero durante aproximadamente 2 minutos, formando así una película al fondo del matraz. Terminado el proceso de reducción la película sufre un cambio de color marrón a negro, estas láminas de OGRT son almacenadas y caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo (IR). (Castro Beltrán, y otros, 2011)

Uno de los factores importantes y críticos en este proceso de reducción es la temperatura a la cual se realiza el tratamiento de la lámina de O-G, ya que el valor de la conductividad eléctrica varía dependiendo de la temperatura que es empleada en el proceso (Yang, y otros, 2009). Hannes C. Schniepp y colaboradores (2006) reportaron que a una temperatura de 500°C se consiguió una relación C/O no mayor a 7 y a una temperatura de 750°C una relación mayor a 13. Xuan Wang y colaboradores (2008) reportaron una conductividad eléctrica de 4900 S/m de una lámina O-Gr a una temperatura de tratamiento de 550°C y en un tratamiento con una temperatura de 1100°C se consiguió una conductividad de 55000 S/m. Otro factor que influye en el resultado final de la reducción es la atmósfera, debido a que el oxígeno no debe estar presente durante el proceso, ya que las láminas G-O se pierden durante la reacción con el oxígeno residual, por lo tanto, para evitar esto suele emplearse vacío, una atmósfera reductora o un gas inerte (N_2 , He, Ar, NH_3 , N_2H_4 , etc.) (García Martínez, 2013). Dongxing Yang y colaboradores (2009) realizaron el proceso de reducción térmica a láminas de O-G que estaban depositadas sobre sustratos de Si_3N_4 -Si, teniendo en cuenta que este método solamente se puede realizar en sustratos que soporten altas temperaturas, no apto para materiales poliméricos. El tratamiento a una temperatura de 200°C con una atmósfera de Ar se consiguió una relación de C/O de 3.9, mientras que a

500°C un valor de relación de 6.8 y aumentado la temperatura a 1000°C se obtuvo una relación C/O de 11.36, lo que sucede en este tratamiento es que una vez eliminados gran parte de los grupos oxigenados a bajas temperaturas, el oxígeno restante se encuentra todavía en la estructura carbonosa en forma de grupos aislados, por lo tanto, se requiere elevar la temperatura para su correcta eliminación. Le-Sheng Zhang y colaboradores (2011) consiguieron un valor de relación de C/O de 14.9 con temperaturas menores aproximadamente de 450°C con una atmósfera de Ar/H₂, demostrando así que el H₂ tiene una buena capacidad reductora de O-G a bajas temperaturas. También se puede realizar el proceso de reducción térmica a baja temperatura y alta presión de vacío, de tal modo que el propio vacío actúe como fuerza impulsora del proceso de exfoliación. (Fernandez Merino, 2013; Lv, y otros, 2009; Rodríguez Pastor, 2014)

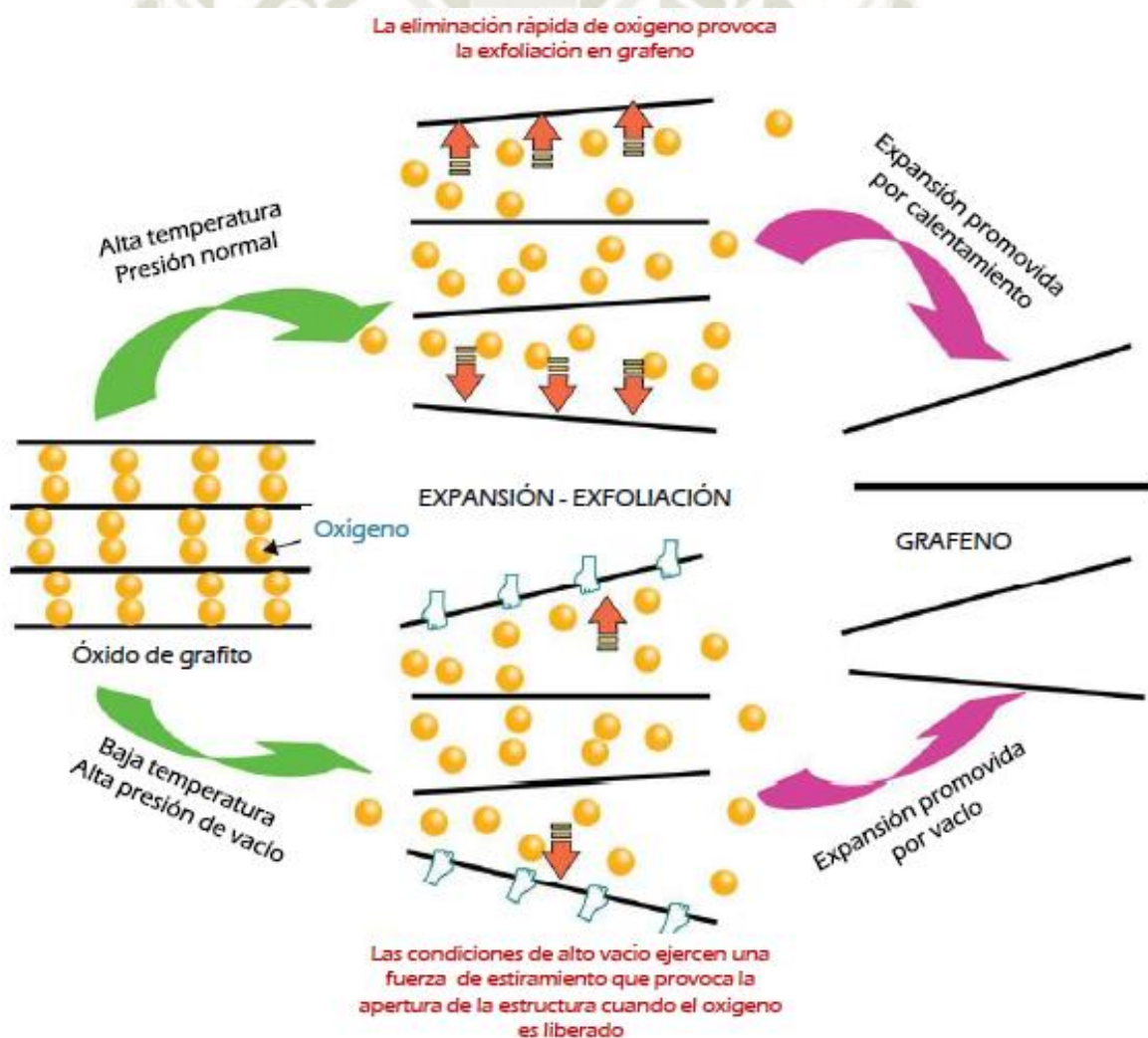


Figura 83. Representación esquemática del proceso de reducción térmica de O-G.

Fuente: (Lv, y otros, 2009)

Xingfa Gao y colaboradores (2010) establecieron diferentes temperaturas críticas para la eliminación de los diversos grupos oxigenados, para el grupo de hidroxilos la temperatura donde ocurre la disociación es a los 650°C y por encima de esta temperatura se pueden eliminar totalmente, sin producir algún defecto en la estructura laminar. En el caso de los grupos epóxidos no se estableció una temperatura de eliminación, pero lograron confirmar que a temperaturas de 700-1200°C en una atmósfera a vacío se eliminaban en su totalidad los grupos hidroxilos, mientras que los grupos epóxidos permanecían en la estructura de grafeno. Por otra parte, los grupos carbonilos permanecen por encima de los 1000°C y los grupos carboxilos llegan a eliminarse lentamente entre las temperaturas de 100-150°C (Rodríguez Pastor, 2014). Rubén Rozada y colaboradores (2013) realizaron un estudio mostrando que es necesario 1500°C aproximadamente para eliminar completamente los grupos oxigenados en láminas de óxido de grafeno y temperaturas mayores a 2000°C para eliminar los defectos estructurales del O-Gr. (Fernandez Merino, 2013)

3.2.3.3 Reducción Solvotérmica

Teniendo en cuenta que gran parte de los grupos oxigenados presentes en el óxido de grafeno se eliminan mediante el tratamiento térmico a temperaturas relativamente bajas entre 150 a 250°C (inferiores a 1000-1100°C, temperatura necesaria en reducción térmica), por lo tanto, es posible obtener la reducción térmica de O-G directamente en dispersión coloidal estable en un medio de solución líquida después de la reacción. Este tipo de reducción consiste en producir altas temperaturas y altas presiones a un recipiente herméticamente cerrado, de modo que el disolvente en muchos casos puede alcanzar una temperatura superior a su punto de ebullición a presión atmosférica. La reducción solvotérmica se puede efectuar tanto en agua (reducción hidrotérmica) (Zhou, y otros, 2009), como también en distintos disolventes orgánicos (Dubin, y otros, 2010; Fernandez Merino, 2013; Zhou, y otros, 2011).

El proceso de reducción solvotérmica se logra conseguir un grado de reducción de óxido de grafeno moderado, para aumentar el grado de reducción se tiene que efectuar una combinación entre el proceso de reducción solvotérmica con el uso de agentes reductores fuertes como es el caso de la hidracina (Wang, y otros, 2009; Wang, y otros, 2013). En el caso del agua no es un buen agente reductor del O-G, pero si se ha descubierto que si se

procede mediante un tratamiento hidrotérmico de óxido de grafeno a una temperatura de 180°C, tiene un resultado equivalente o incluso superior que en una reducción térmica del óxido de grafeno a temperatura de 300°C (Nethravathi & Rajamathi, 2008). Esto sucede ya que a altas temperaturas algunas propiedades del agua van variando, por ejemplo, aumenta su constante de disociación, por lo cual este factor influye en el proceso de reducción, debido a que favorece las reacciones que no tendrían lugar a temperaturas menores y además ayuda a la eliminación del oxígeno contenido en el óxido de grafeno (por ejemplo, reacciones de deshidratación) (Fernandez Merino, 2013; Zhou, Bao, Tang, Zhong, & Loh, 2009).

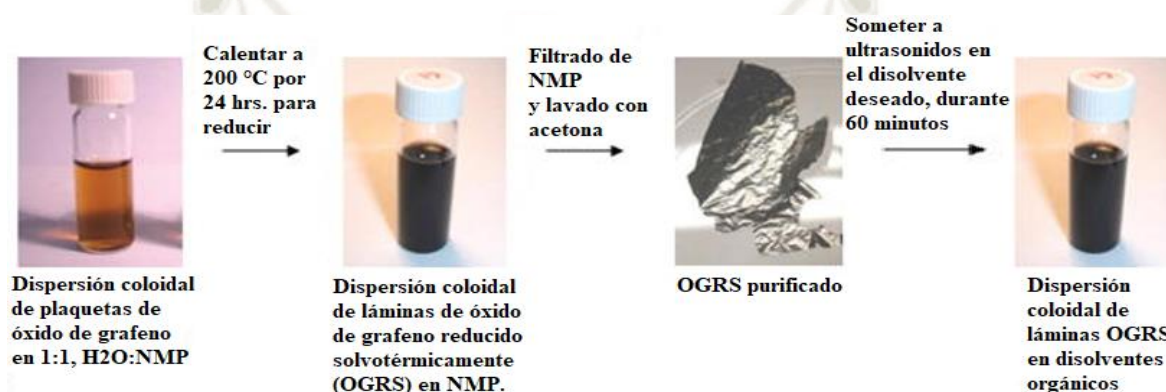


Figura 84. Diagrama del procedimiento de preparación y purificación de óxido de grafeno reducido por el método solvotérmico (OGRS) para producir dispersiones coloidales homogéneas de láminas OGRS.

Fuente: (Dubin, y otros, 2010)

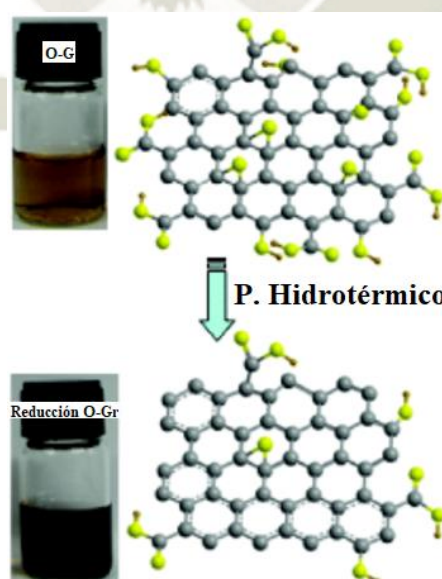


Figura 85. Ruta de deshidratación hidrotérmica para la obtención de una solución estable de O-Gr.

Fuente: (Zhou, y otros, 2009)

3.2.3.4 Reducción Fotoinducida

Este método de reducción consiste en la absorción de radiación electromagnética, es decir, radiación ultravioleta (UV). El óxido de grafeno absorbe la radiación ultravioleta en un rango de distancia cercano y medio (Li, y otros, 2008; Paredes, y otros, 2008), logrando que se produzca el proceso de reducción en dispersión acuosa simplemente mediante la exposición a la luz ultravioleta de forma intensa. Lo que sucede en dicho proceso es que los electrones fotoexcitados generados en la lámina de óxido de grafeno transfieren su energía a la red atómica de las láminas de O-G, provocando que estas se calienten y se reduzcan por efecto de la alta temperatura ejercida en el área. Además, esta reducción fototérmica se realiza sin la presencia de un agente reductor y con una dispersión a una temperatura de ambiente (35 °C). (Fernandez Merino, 2013; Guardia, y otros, 2012)

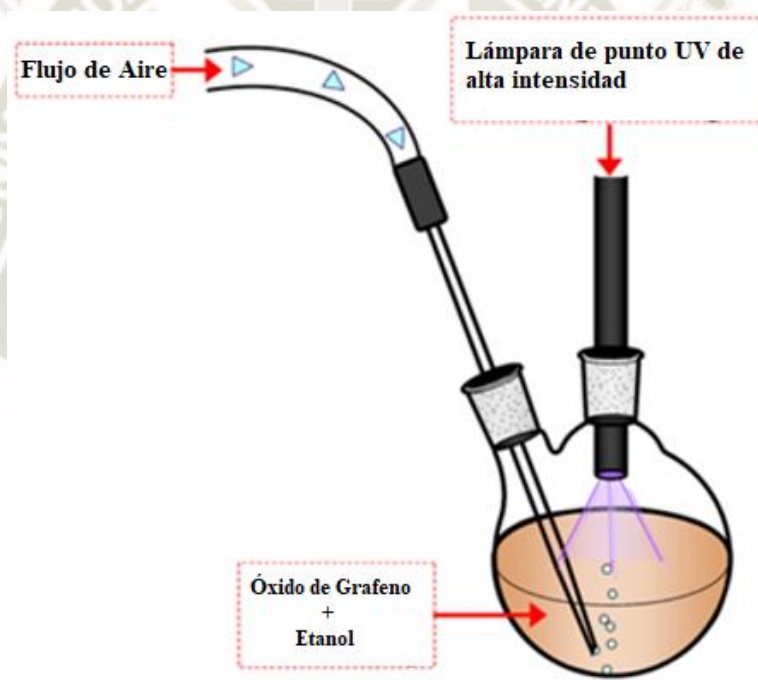


Figura 86. Proceso de reducción Fotoinducida.
Fuente: (Guardia, y otros, 2012)

Asimismo, el óxido de grafeno puede ser fotorreducido (reacciones fotoquímicas) por medio del uso de fotocatalizadores. Los fotocatalizadores son compuestos de partículas materiales semiconductores, por ejemplo, el dióxido de titanio (TiO_2) es el más empleado por su buena actividad fotocatalítica (Williams, y otros, 2008), o también se puede emplear óxido de zinc (ZnO) (Williams & Kamat, 2009) u vanadato de bismuto (BiVO_4) (Ng, y

otros, 2010). Este proceso consiste en la activación del catalizador conjuntamente con el O-G por medio de la absorción de radiación UV, generando huecos electrónicos en su banda de valencia (h^+) y electrones fotoexcitados en su banda de conducción (e^-), permitiendo transferencia de electrones entre las dos bandas. Durante el proceso es necesaria la presencia de etanol teniendo la principal función de ser aceptora de huecos, mientras que los electrones fotoexcitados serán transferidos con total facilidad del semiconductor a la lámina de óxido de grafeno, en donde son utilizados para lograr efectuar el sistema de reducción. (Fernandez Merino, 2013; Hegyi & Horváth, 2004)

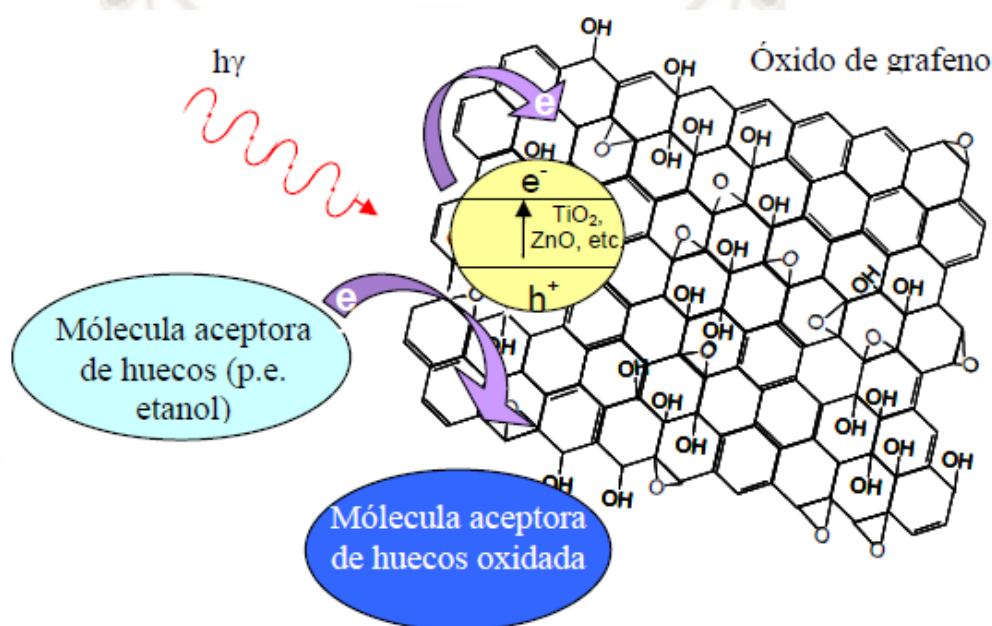


Figura 87. Representación molecular del proceso de reducción fotocatalítica de óxido de grafeno.

Fuente: (Fernandez Merino, 2013)

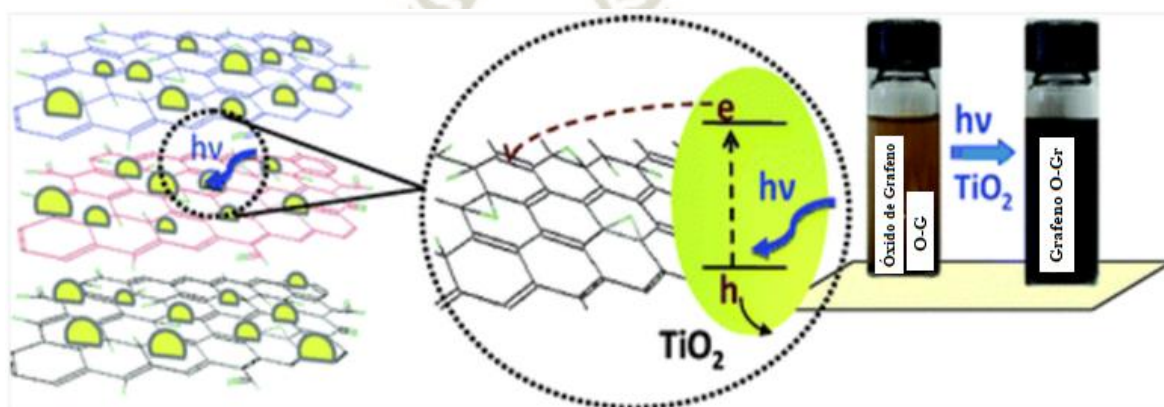


Figura 88. Suspensión de O-G sometida al proceso de reducción fotocatalítica, con luz UV.

Fuente: (Williams, y otros, 2008)

Teniendo en cuenta los diferentes procesos de reducción de óxido de grafeno, el resultado de lámina GQM o O-Gr es de menor calidad cristalina en comparación con el grafeno prístino, debido a que las funcionalidades oxigenadas no son totalmente eliminadas de la estructura carbonosa y su restauración no es completa, lo que involucra que estas láminas de O-Gr presenten una degradación en sus diversas propiedades (defectos estructurales), resultando así no apto para aplicaciones que requieran una alta cristalinidad y pureza del grafeno (generalmente dispositivos electrónicos), pero si puede ser empleado en la preparación de materiales compuestos conductores y que tengan una alta resistencia mecánica (Kim, y otros, 2010; Villar Rodil, y otros, 2009), sensores moleculares de gases (Robinson, y otros, 2008), recubrimientos flexibles y conductores de pantallas táctiles (Eda, y otros, 2008), soportes transparentes para MET (Wilson, y otros, 2009), etc., en donde los factores de cristalinidad y pureza no constituyen un factor decisivo en el producto. (Dirección General de Armamento y Material, 2014; Fernandez Merino, 2013; Ocaña Martín, 2016; Rodríguez González C. , 2012; Solís Fernández, 2011)

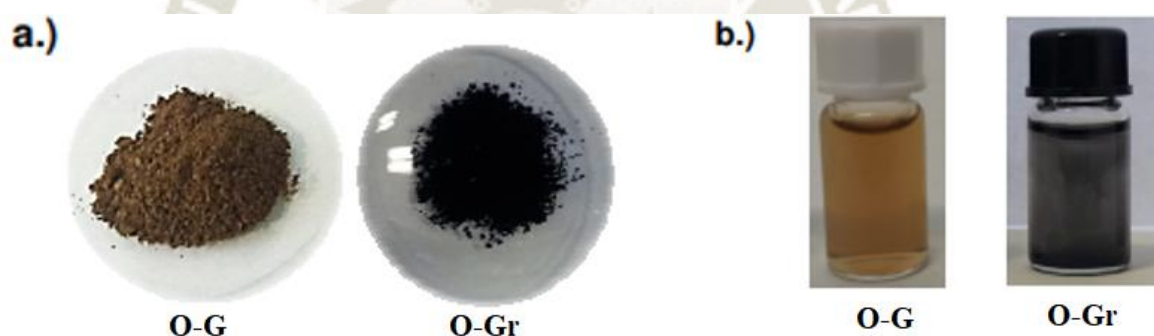


Figura 89. Imágenes típicas de: (a) Polvo de óxido de grafeno y de óxido de grafeno reducido, (b) Suspensiones de O-G y O-Gr.
Fuente: (García Martínez, 2013)

En la figura 89, podemos observar los cambios del antes y después del O-G, teniendo en cuenta que después del proceso de reducción mejora la concentración de portadores de carga, la conductividad eléctrica y la movilidad electrónica; esto mejorará a su vez la reflexión a la luz incidente, ya que debido a esto una lámina de O-Gr tiene un brillo metálico en comparación del O-G (figura 90 (a)), el cual tiene un color café opaco y semitransparente en algunas áreas. En la parte derecha de las figuras 89 (b) y 90 (b), se muestra la reducción de óxido de grafeno en suspensión resultando un precipitado negro en el vial, debido al incremento de la hidrofobicidad por la disminución de los grupos funcionales polares (Pei,

y otros, 2010; Pei & Cheng, 2012). Por otro lado, en el caso del O-G se dispersa generalmente en mezclas de H_2O /dimetilformamida (DMF) o solamente en una suspensión de agua, presentando un color amarillo-marrón (Botas Velasco, 2013; García Martínez, 2013; Mao, Pu, & Chen, 2012; Park, y otros, 2009).

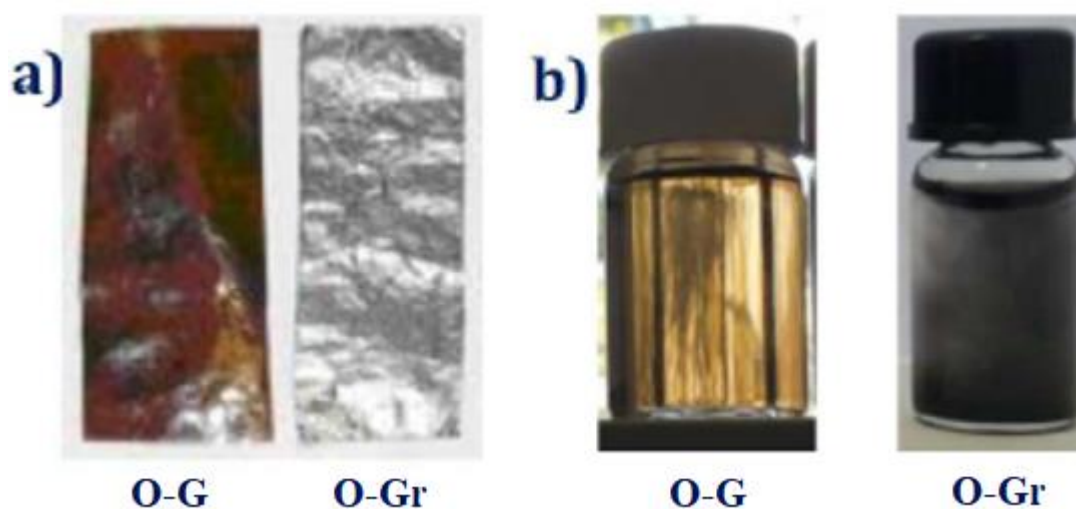


Figura 90. Imágenes típicas de: (a) Láminas de óxido de grafeno y de óxido de grafeno reducido, (b) Dispersiones de O-G y O-Gr.

Fuente: (Pei, y otros, 2010; Botas Velasco, 2013)

3.2.4 Deposición Química en Fase Vapor

El proceso de deposición química en fase vapor (DQV) es uno de los métodos que actualmente es más utilizado para la obtención de monocapa, bicapa o pocas capas de grafeno después del proceso de reducción de óxido de grafeno (Mattevi, y otros, 2011). Este método se realizó por primera vez en el año de 1960 denominado deposición física de vapor (DFV), aplicado principalmente en la fabricación de semiconductores. Este proceso de DFV actualmente es utilizado para depositar películas delgadas en los recubrimientos obteniendo así materiales con una alta pureza y componentes o herramientas con unas mejores propiedades, que a su vez mejora enormemente su desempeño (Calleja Parra, 2018). La primera síntesis por DQV fue realizada por Hagstrom y colaboradores (1965) en la que obtuvieron una sola capa de grafito. El proceso de producción por DQV consiste en la deposición de un sólido sobre la superficie de un sustrato en la mayoría de los casos del tipo catalítico que está sometido a elevadas temperaturas, utilizando precursores moleculares que actúan en el proceso descomponiéndose y/o recombinándose, se reorganizan para

sintetizar el material en cuestión (Botas Velasco, 2013; Fernandez Merino, 2013). Los sustratos que son empleados para el proceso de deposición química de vapor son los siguientes: Ru (0001) (Sutter, Flege, & Sutter, 2008; Vásquez de Parga, y otros, 2008), Ru (111) (Sutter, y otros, 2008), Fe (An, y otros, 2011; Grabke, y otros, 1977), SiC (Berger C., y otros, 2006), Ir (111) (Coraux, N'Diaye, y otros, 2008; Coraux, Alpha T., y otros, 2009), Pt, Pd (Choucair, y otros, 2009; Kwon, y otros, 2009), y Co (Hamilton & Blakely, 1980); destacando la síntesis de láminas de grafeno sobre Ni (Lavin Lopez, y otros, 2015; Soo Kim, y otros, 2009), sustrato en el cual se realizó por primera vez la obtención de grafeno, pero se demostró que tenía poco control respecto a la homogeneidad del grafeno en la superficie del sustrato y a su vez presentando un crecimiento de lámina de grafeno menos robusto a comparación de un sustrato de cobre, por lo tanto, el cobre es la oblea metálica más utilizada en la actualidad. (González Velázquez, 2015; Lavín López, 2017; Li, y otros, 2009; Mattevi, Kim, & Chhowalla, 2011; Mayora Curzio, 2014; Rodríguez Villalón, 2016)

En el caso de la producción de grafeno por DQV se utilizan como sustratos metales de transición, típicamente son el cobre, níquel y rutenio, este metal será calentado a una temperatura entre 800-1000 °C y estará expuesto a una atmósfera de un precursor de hidrocarburos o un alcohol (generalmente se utiliza metano). Este hidrocarburo se descompone catalíticamente sobre el sustrato, que actúa como catalizador, provocará la descomposición térmica de los hidrocarburos, y a su vez la disolución de los átomos de carbono que se adhieren al interior del metal produciendo así la adsorción del carbono sobre el sustrato. Después de esta reacción se procede a que el sustrato se enfríe produciéndose el crecimiento de la lámina de grafeno en su superficie (Fernandez Merino, 2013; Graphenano nanotechnologies, 2017; Lavín López, 2017; Solís Fernández, 2011). La calidad del grafeno producido dependerá principalmente del sustrato utilizado, se conseguirán mejores resultados si se utiliza un material monocristalino, pero teniendo en cuenta que este material es el más caro (Castelaín Molina, 2017). Los parámetros que tienen mayor influencia en la síntesis por el proceso DQV son el tipo de precursor molecular, sustrato que se va a utilizar, el tiempo de exposición del sustrato al proceso, la concentración de carbono y el ritmo de enfriamiento, en el caso de la máquina a utilizar los parámetros más relevantes son la geometría del reactor utilizado y el flujo volumétrico del gas utilizado (Mayora Curzio, 2014). Al aplicar este método, el tamaño de lámina de grafeno producida está definido por el área de la superficie del sustrato seleccionado, de igual manera este está limitado al tamaño de la cámara de DQV (Labra López, 2012). Para identificar las láminas

obtenidas se procede a una evaluación preliminar mediante la microscopía óptica y después espectroscopia Raman (Olivares, y otros, 2014).

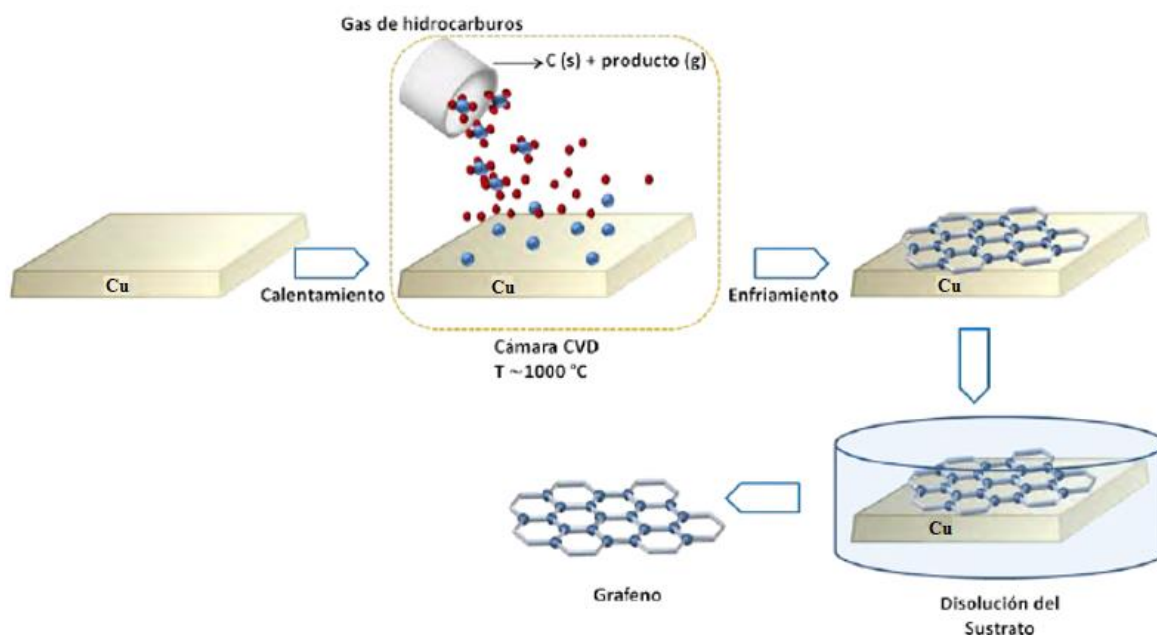


Figura 91. Representación esquemática del proceso de DQV por etapas para la producción de láminas de grafeno.

Fuente: (Romero Gómez, 2015)

Antes de realizar el proceso DQV en un sustrato de cobre, debe ser sometido a un proceso de recocido (annealing) como se muestra en la figura 92, de manera que se lleva a cabo en elevadas temperaturas y en una atmósfera de hidrógeno (H_2). Mediante este tratamiento se conseguirá eliminar la capa oxidada que se encuentra de forma natural en el material de cobre (teniendo en cuenta, que los óxidos disminuyen la actividad catalítica), para tener una superficie limpia y cristalizada, en el caso del componente de hidrógeno ayudara a eliminar las impurezas que se encuentran en el material. Este procedimiento se puede utilizar para otros sustratos, pero sus parámetros respecto al control de temperatura, flujo de hidrógeno, concentración de hidrógeno y tiempo de exposición dependerá del sustrato utilizado. (Kumar & Lee, 2013; Mayora Curzio, 2014; Rodríguez Villalón, 2016; Warner, Schäffel, Bachmatiuk, & Rummeli, 2013)

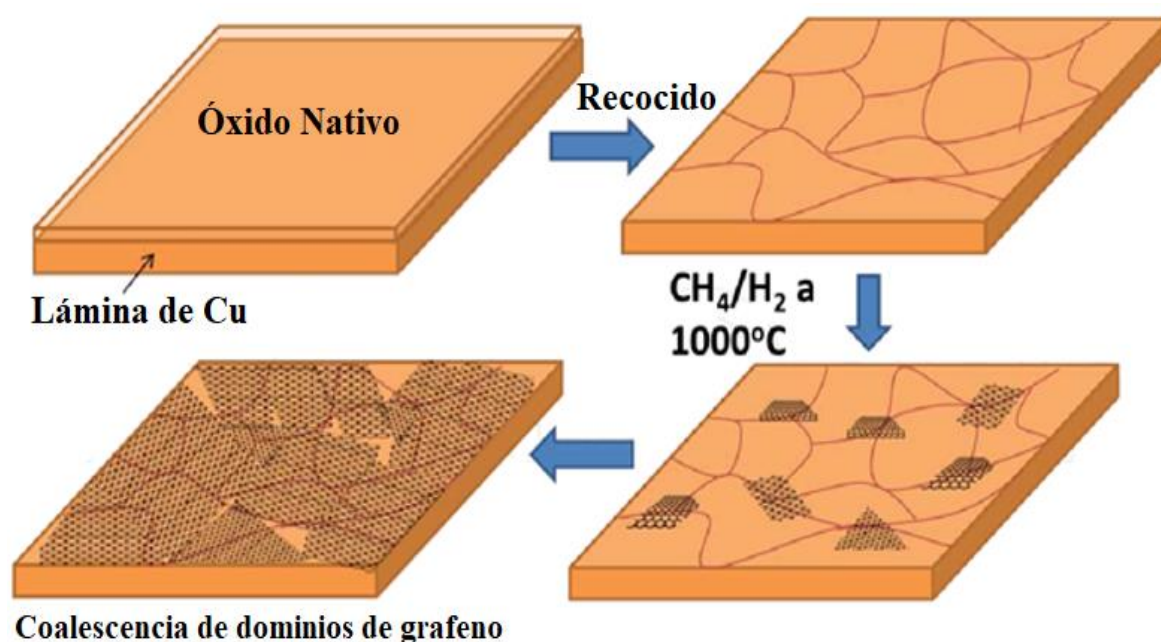


Figura 92. Proceso de síntesis por deposición química de vapor (DQV) utilizando un sustrato de cobre como catalizador.

Fuente: (Kumar & Lee, 2013; Mattevi, y otros, 2011)

Este método se caracteriza por permitir dopar las láminas de grafeno mediante la sustitución de átomos a través de la introducción de otros gases como por ejemplo, amoníaco (NH_3) durante el proceso de crecimiento (Wei, y otros, 2009), o también se puede utilizar compuestos que se caractericen por la especie dopante como por ejemplo, acetonitrilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) (Mohana Reddy, y otros, 2010). En ambos casos se dopan con átomos de nitrógeno las láminas de grafeno (N-Grafeno), con la finalidad de obtener un material con excelentes propiedades, estas estructuras dopadas serán utilizadas en supercondensadores (Nakajima, Koh, & Takashima, 1998), baterías de iones de litio (Mohana Reddy, y otros, 2010), determinados procesos catalíticos (celdas de combustible) (Qu, y otros, 2010). (Castelaín Molina, 2017; Fernandez Merino, 2013; Romero Gómez, 2015)

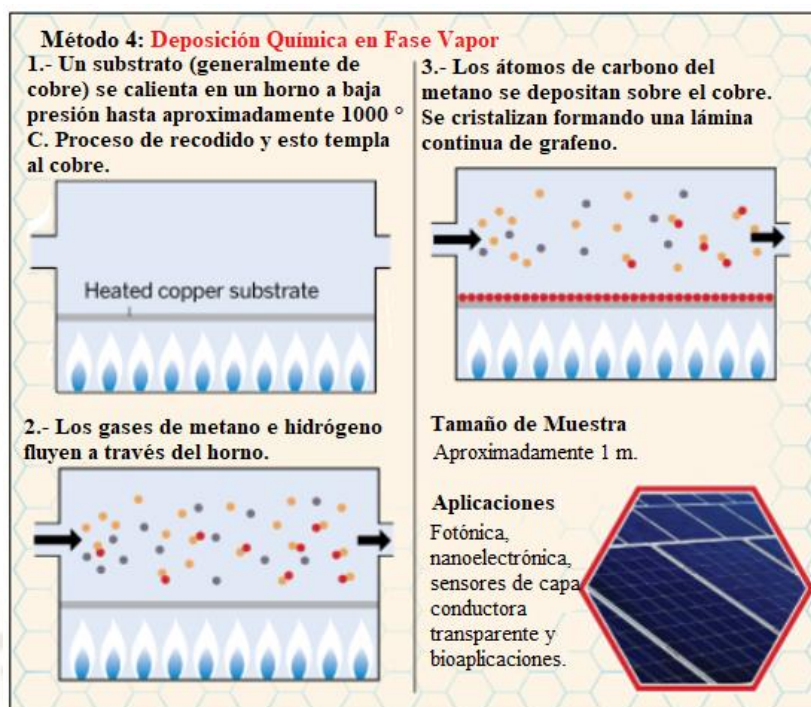


Figura 93. Representación esquemática del proceso de deposición química de vapor (DQV).

Fuente: (Mayora Curzio, 2014)

Este proceso requiere de una máquina con un horno de tubo que es utilizado para las elevadas temperaturas, una cámara de vacío compuesta por material de cuarzo, un sistema de control que consiste en un sistema totalmente automático controlado por ordenador, con la capacidad de controlar los niveles de vacío y presión, como también la temperatura en el proceso, controladores de flujo másico a fin de proporcionar gases reactivos y fuente de carbono con el caudal necesario, mediante estos factores se lograra ajustar las condiciones de crecimiento y a su vez mostrar en tiempo real el estado del sistema durante el proceso. (Kumar & Lee, 2013)

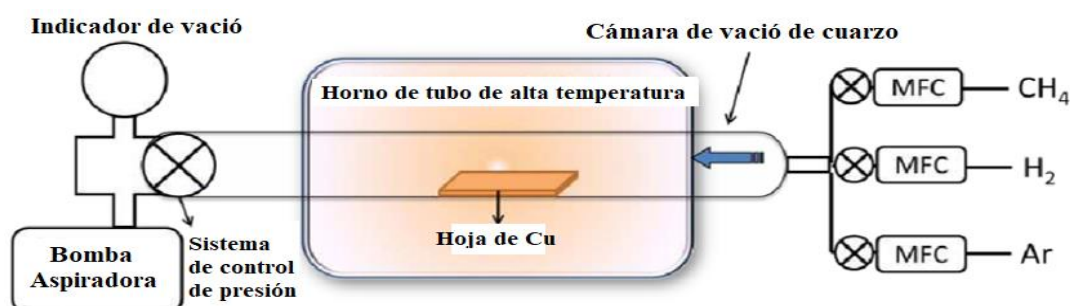


Figura 94. Sistema experimental de una máquina de deposición química de vapor (DQV).

Fuente: (Kumar & Lee, 2013)

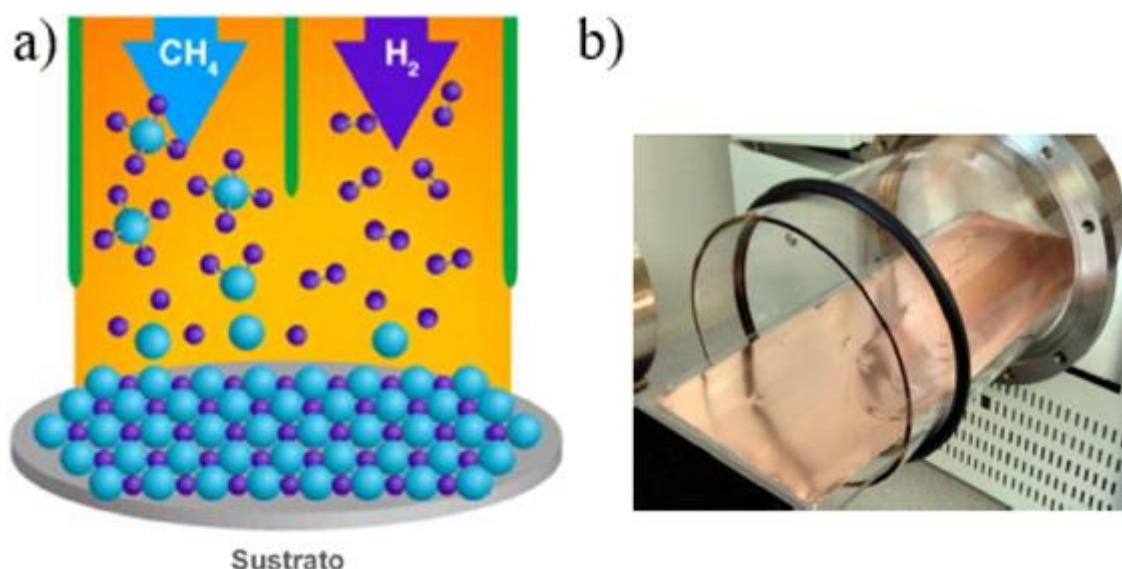


Figura 95. Representación del comportamiento molecular en el proceso DQV de los hidrocarburos (CH_4 y H_2) sobre el sustrato (a) y obtención de una lámina de cobre tras el proceso de deposición (b).

Fuente: (Castelaín Molina, 2017; Mechanical Engineering Online, 2010)

Finalmente, el producto (lámina de grafeno) se someterá a un proceso de separación del sustrato metálico, procedimiento el cual será mediante la disolución del metal en un agente químico. Al ser separadas estas láminas pueden ser depositadas sobre otros sustratos dependiendo la aplicación en la cual sean utilizados, además no es necesario tratamientos mecánicos o químicos complejos que dañen la calidad de la estructura laminar del grafeno, a este procedimiento se le denomina transferencia. (Fernandez Merino, 2013; Labra López, 2012; Lee, y otros, 2010)

Primeramente, en el proceso de transferencia la superficie de la lámina de grafeno es recubierta por medio de una lámina polimérica como polimetilmetacrilato (PMMA) o de polidimetilsiloxano (PDMS), de tal modo que servirá de apoyo para la posterior transferencia. Seguidamente la lámina de cobre (sustrato) es eliminada utilizando una solución de nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) (Li, y otros, 2009), este proceso es denominado “etching” (grabado). También se puede utilizar en este proceso de eliminación soluciones de FeCl_3 (Lin, y otros, 2011), HCl , HNO_3 , CuCl_2 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8$. Luego el sustrato de Cu haya sido disuelto en su totalidad se traslada en conjunto la lámina de PMMA y grafeno a una sustancia neutra (H_2O), en donde se transferirá al nuevo sustrato. Después se procede a la eliminación de la membrana polimérica (PMMA) disuelta en una solución química de

acetona o cloroformo, obteniendo así finalmente la lámina de grafeno sobre el nuevo material específico de acuerdo a la respectiva aplicación final (Kumar & Lee, 2013).

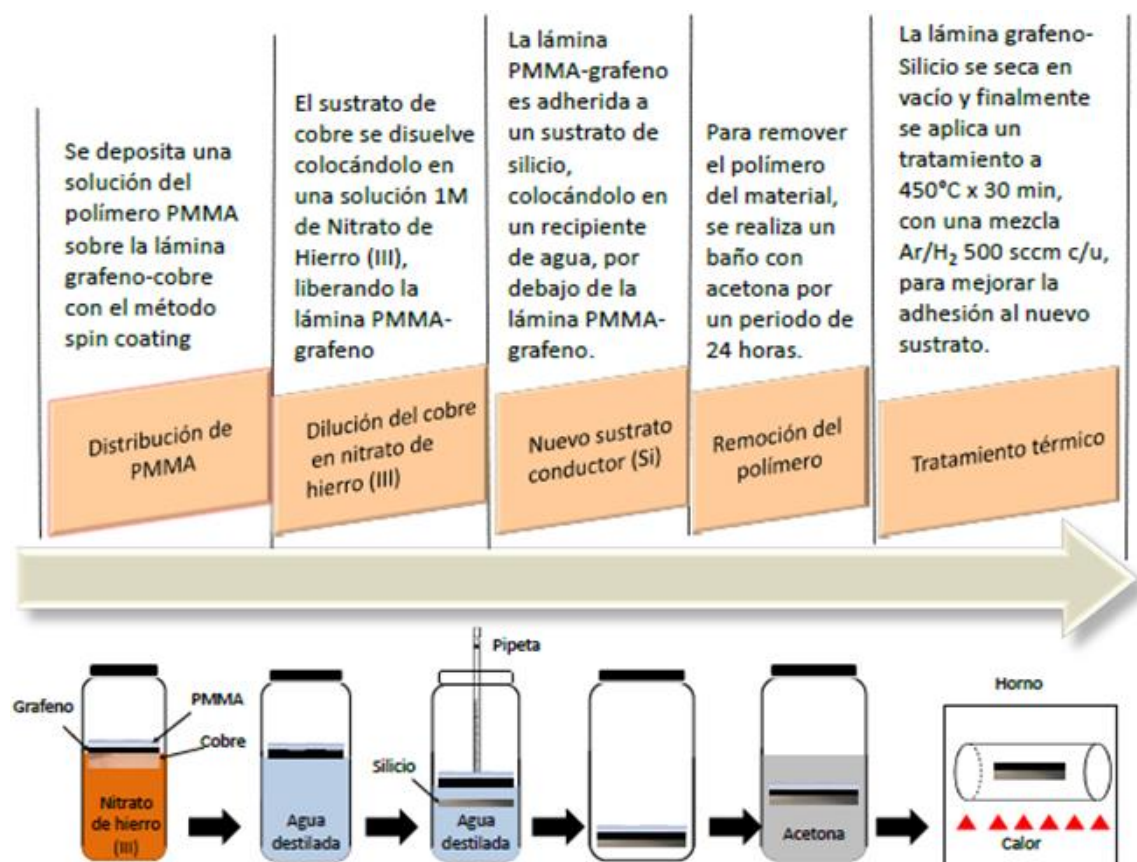


Figura 96. Procedimiento de transferencia de grafeno a un sustrato conductor de Si.
Fuente: (Olivares, y otros, 2014)

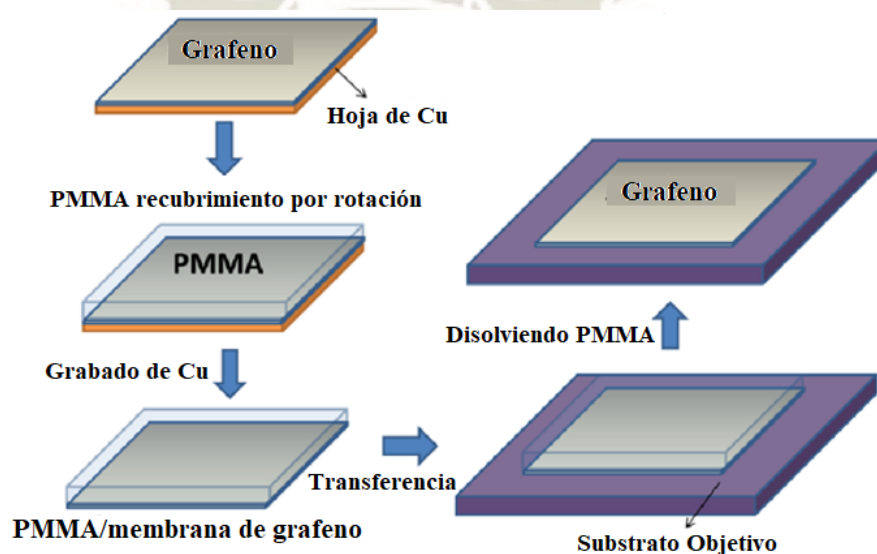


Figura 97. Representación que muestra el proceso de transferencia de grafeno cultivado en un sustrato de cobre a un sustrato objetivo.
Fuente: (Kumar & Lee, 2013)

Sin embargo, este proceso es caro, complicado y no es totalmente ideal, debido a que presenta algunos problemas que en nuestra actualidad todavía se siguen investigando, con la finalidad de lograr un producto libre de defectos (fisuras y grietas que se producen en la lámina de grafeno luego de la remoción del polímero) y a su vez un proceso de transferencia libre de contaminación (tales como contaminación por metales en nanopartículas o residuo de polímero portador), obteniendo así una monocapa de grafeno limpia y de alta calidad. (Li, y otros, 2009; Mayora Curzio, 2014; Muñoz Gómez, 2018; Warner, y otros, 2013)

El proceso de deposición química de vapor (DQV) es un proceso que se puede realizar a menor escala (laboratorios) y factible a mayor escala con una tecnología de alto nivel industrial. El grafeno sintetizado por DQV se caracteriza por ser de superficie continua, de grandes dimensiones y de muy alta calidad estructural, siendo utilizado para diversas aplicaciones destacando las aplicaciones electrónicas y fotónicas, biomédicas y sensores, pero es un proceso costoso e instrumentalmente complejo, debido a las bajas presiones y a las elevadas temperaturas (Benítez Martínez, 2015; Dirección General de Armamento y Material, 2014; Graphenano nanotechnologies, 2017; Mayora Curzio, 2014). Su principal desventaja se centra en el tipo de precursor utilizado y los productos que se generan durante el proceso, debido a que son tóxicos, explosivos y en algunos casos corrosivos (Calleja Parra, 2018).

3.2.5 Crecimiento Epitaxial en Carburo de Silicio

El crecimiento epitaxial sobre un cristal semiconductor monocristalino de carburo de silicio (SiC) es un proceso por el cual se obtiene el crecimiento ordenado de capas monocristalinas de grafeno de alta calidad estructural (Benítez Martínez, 2015; Lavín López, 2017). Además, este proceso es uno de los favoritos para la industria electrónica debido a que la obtención de grafeno en substratos u obleas de SiC no necesitan una transferencia alguna a los dispositivos electrónicos, además mediante este método se puede sintetizar grandes áreas de grafeno y no está limitado respecto al área del substrato (Hernández Rodríguez, 2017), especialmente aplicado en los transistores de alta frecuencia, por su alta movilidad de los portadores de carga y superficie laminar pura (Forbeaux, Themlin, & Debever, 1998; Romero Gómez, 2015; Varchon, y otros, 2007). Es considerado un proceso

limpio, ya que no se utilizan agentes químicos ni hidrocarburos para la fabricación del grafeno (Mayora Curzio, 2014).

Primeramente, es necesario quitar todos los óxidos y uniformizar la superficie de SiC, por medio de un tratamiento superficial a la lámina. El motivo de uniformización es debido a que se obtendrá láminas de grafeno presentando una mayor superficie. En el caso de los óxidos estos son removidos por medio de un flujo constante de hidrógeno; pero también se puede realizar la combinación de argón (95%) con hidrógeno (5%) a una temperatura aproximada de 1600 °C durante un tiempo aproximado de 60 min. y con un enfriamiento de forma lenta a 50 C°/min (para evitar la cristalización del silicio superficial) (Mayora Curzio, 2014). Luego de este procedimiento se limpia las muestras con etanol o acetona. Otro tipo de técnica pre-tratamiento es realizar un recocido de la muestra a temperaturas que varían entre 950 °C a 1100 °C durante varios minutos, con el objetivo de eliminar los óxidos superficiales del SiC (Warner, y otros, 2013).

El método consiste en calentar un sustrato de SiC bajo condiciones UAV (Emtsev, y otros, 2009), a temperaturas mayores de 1100 °C (Graphenano nanotechnologies, 2017), para que se produzca el proceso de sublimación en los átomos de Si, provocando así que sean removidos del sustrato (evaporación) con la finalidad de dejar solamente los átomos de carbono en la superficie, para que estos se reordenen y enlacen formando capas de grafeno (capas epitaxiales) (Berger C., y otros, 2004; Osorio Mancilla, 2016; Romero Gómez, 2015; Sutter P., 2009), las propiedades físicas de este producto dependerán de la superficie de sustrato (SiC) escogido (Campos Alfaraz, 2015). El espesor de las capas de grafeno producidas dependerán considerablemente del tiempo y la temperatura en la que se ejecutara el tratamiento térmico (Labra López, 2012). Las láminas de grafeno epitaxial se encuentran débilmente unidas a la oblea (SiC) por medio de las fuerzas de Van der Waals (Mayora Curzio, 2014).

La obtención de unas pocas capas de grafeno (1 a 3 capas) sobre SiC se necesita calentar a una temperatura de 1200 °C por pocos minutos (Shuai Wu, y otros, 2009), en el caso de un sustrato de 6H-SiC se utiliza una temperatura entre 1250 a 1450 °C por un tiempo de 20 minutos como máximo (Hass, y otros, 2008). Un complemento que se utiliza en este proceso es elevar la temperatura a 1600 °C sobre sustratos de SiC, logrando una mejor

homogeneidad del espesor de las pocas capas producidas (Penuelas, y otros, 2009; Romero Gómez, 2015; Tedesco, y otros, 2010).

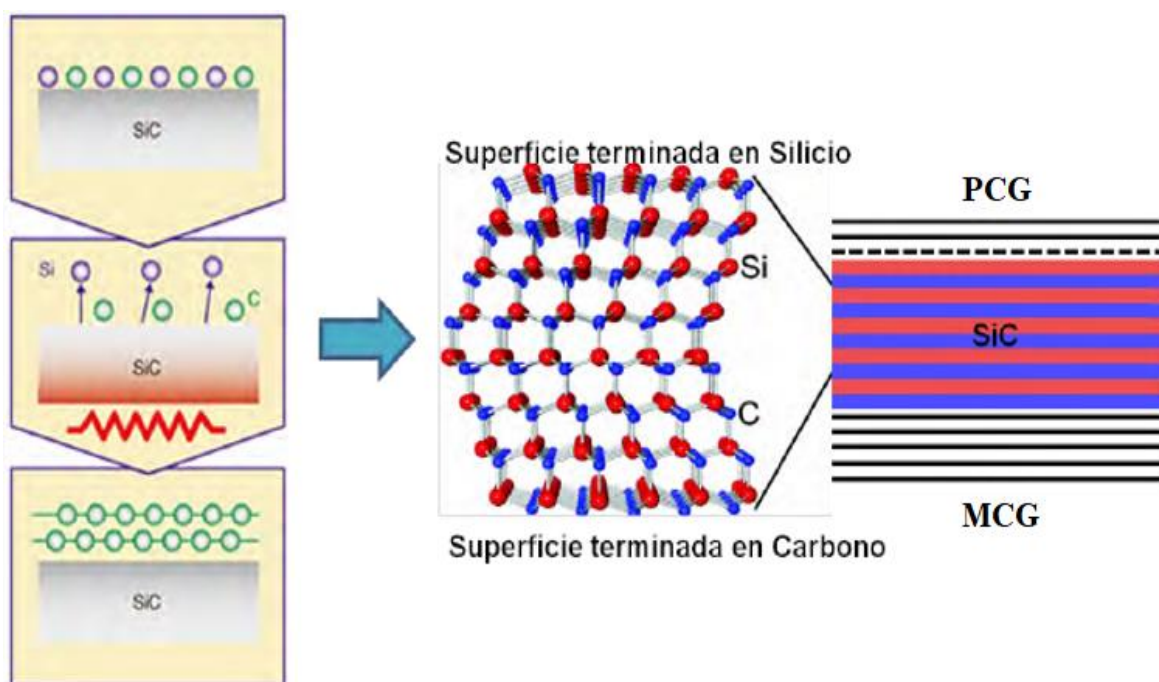


Figura 98. Método de descomposición térmica de carburo de silicio (SiC) y representación del grafeno producido dependiendo de la cara del sustrato que ha sido expuesta al proceso de descomposición.
Fuente: (Romero Gómez, 2015)

En el SiC se producen dos tipos de grafeno uno en la cara del Si y otro en la cara del C. En el caso de la producción de grafeno epitaxial crecido en la cara del Si se obtiene capas simples, capas dobles hasta un máximo de 5 capas (Gómez Puerto & Ramírez Solís, 2010). De la misma manera que el grafito las capas producidas epitaxialmente se apilan. La interfaz de la capa de grafeno está cargada con un valor aproximado de $n \approx 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (Ohta, y otros, 2006; Rollings, y otros, 2006), por lo tanto la energía de Fermi es $E_F \approx 0.26 - 0.3 \text{ eV}$, este valor puede ir disminuyendo a medida que va aumentando el espesor de la muestra debido a que se van agregando más capas y puede acercarse a cero cuando hay más de 4 capas de grafeno (Zhou, y otros, 2007). Estas capas obtenidas presentan baja movilidad electrónica comparada a la del Si con un valor de $\mu \leq 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a temperatura de ambiente, la baja movilidad que presenta estas láminas está relacionado a los defectos en la estructura que deben superarse antes de producir el crecimiento de grafeno epitaxial en la cara de silicio (Gómez Puerto & Ramírez Solís, 2010; Katsnelson, 2007).

El grafeno epitaxial crecido en la cara de C se obtiene múltiples capas, entre 5 hasta 100 capas. La interfaz de la capa de grafeno al igual que la cara de Si se carga con una densidad de $n \approx 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Las capas obtenidas presentan una movilidad electrónica que excede $\mu = 1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Berger C., y otros, 2006; Gómez Puerto & Ramírez Solís, 2010). Este tipo de grafeno producido es un grafeno turbostrático, es decir, capas de grafeno desalineadas o desordenadas que son fáciles de separar debido a que presentan una distancia mayor entre capas a comparación de la del grafito, además se caracteriza por su alta calidad electrónica de $250000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente (Orlita, y otros, 2008). Con el grafeno turbostrático es mucho más fácil trabajar, ya que la adhesión entre capas es más débil, siendo capaz de separarlas una solución o alguna mezcla de compuestos simple (Geim & Novoselov, 2007; Meyer, y otros, 2007; Rodríguez Pastor, 2014).

Mayormente se utiliza el proceso de sublimación del silicio realizada en UAV, pero actualmente se ha descubierto que se puede realizar en una atmósfera inerte de Ar, logrando mejores resultados en sus propiedades superficiales y electrónicas. Además, este gas inerte permite la realización del proceso a presión de ambiente. (Mayora Curzio, 2014; Solís Fernández, 2011; Xu, y otros, 2007)

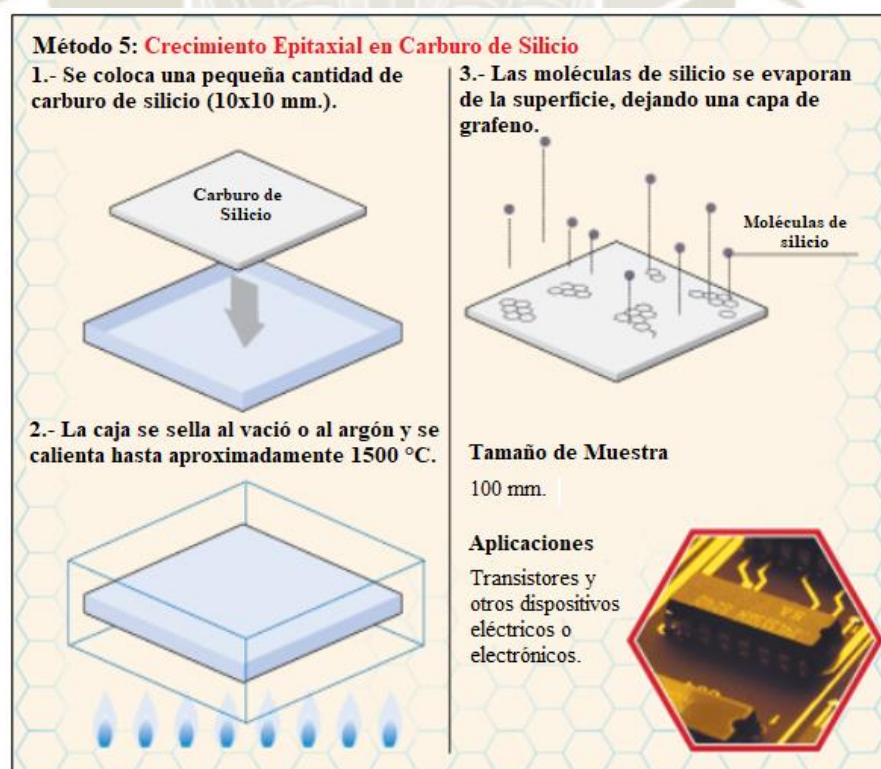


Figura 99. Representación esquemática del proceso de crecimiento epitaxial.
Fuente: (Mayora Curzio, 2014)

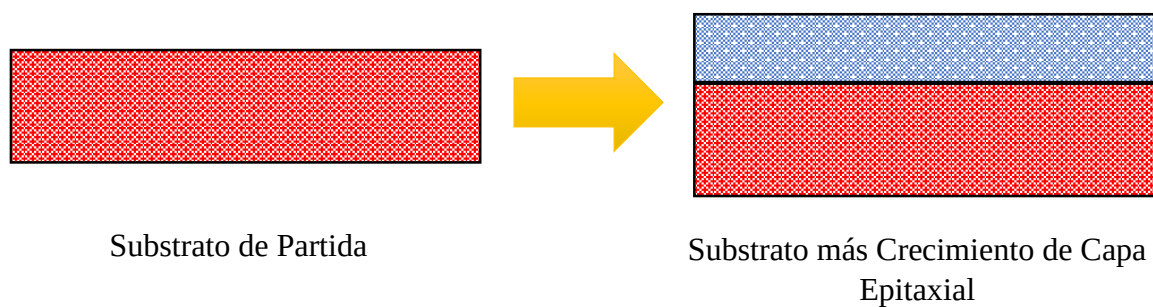
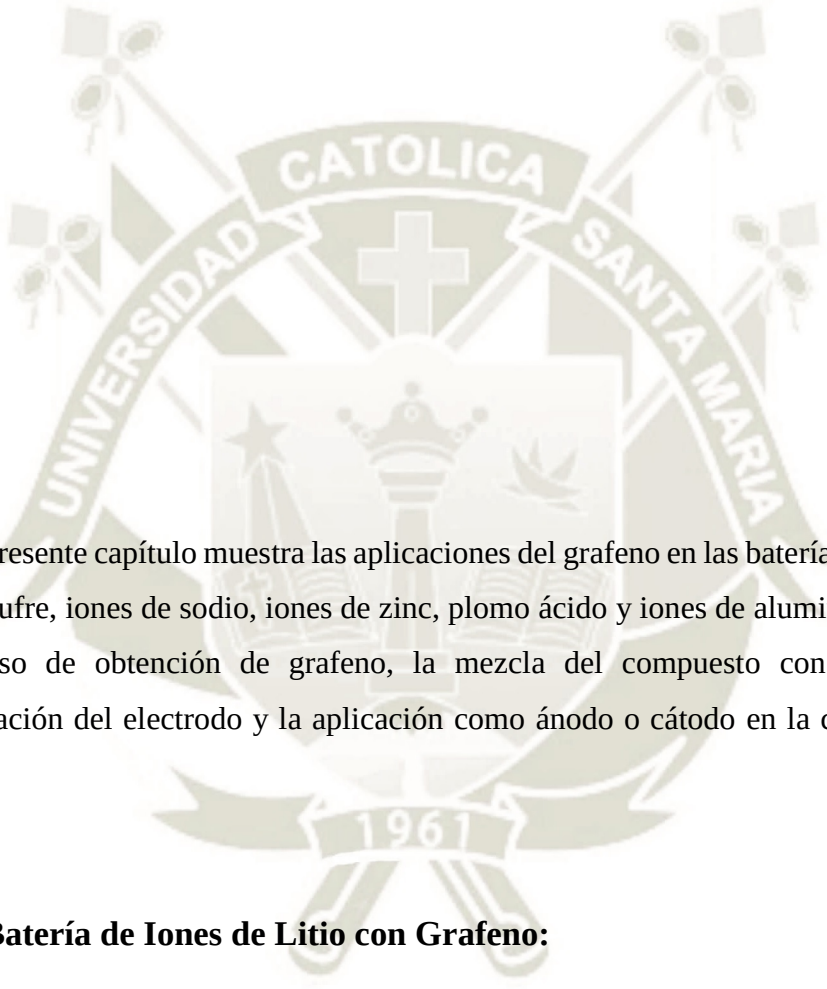


Figura 100. Representación del crecimiento de una capa epitaxial desde un sustrato.
Fuente: (Elaboración Propia)



Capítulo 4

APLICACIÓN DE GRAFENO EN BATERÍAS



El presente capítulo muestra las aplicaciones del grafeno en las baterías de iones de litio, litio y azufre, iones de sodio, iones de zinc, plomo ácido y iones de aluminio, desarrollando el proceso de obtención de grafeno, la mezcla del compuesto con grafeno para la conformación del electrodo y la aplicación como ánodo o cátodo en la composición de la batería.

4.1 Batería de Iones de Litio con Grafeno:

4.1.1 Aplicación en Ánodo:

4.1.1.1 Método de Obtención y Preparación de Grafeno:

El material inicial es polvo de grafito natural (12 g.), el cual se somete a un proceso de oxidación por el método Hummers para obtener una dispersión de óxido de grafito, luego el OG por medio de ultrasonidos y centrifugación se procederá a exfoliar químicamente, obteniendo óxido de grafeno que se mezcla con el óxido de hierro (Fe_2O_3) (óxido metálico) en una solución de agua. Posteriormente, la dispersión de la mezcla obtenida anteriormente se reduce mediante un tratamiento térmico a una temperatura de 100-800 °C durante un

tiempo entre 0.5 a 5 horas con un suministro de nitrógeno continuo de 10 ml/min, obteniendo así el compuesto de óxido de grafeno reducido con óxido de hierro. (Kim B., y otros, 2013)

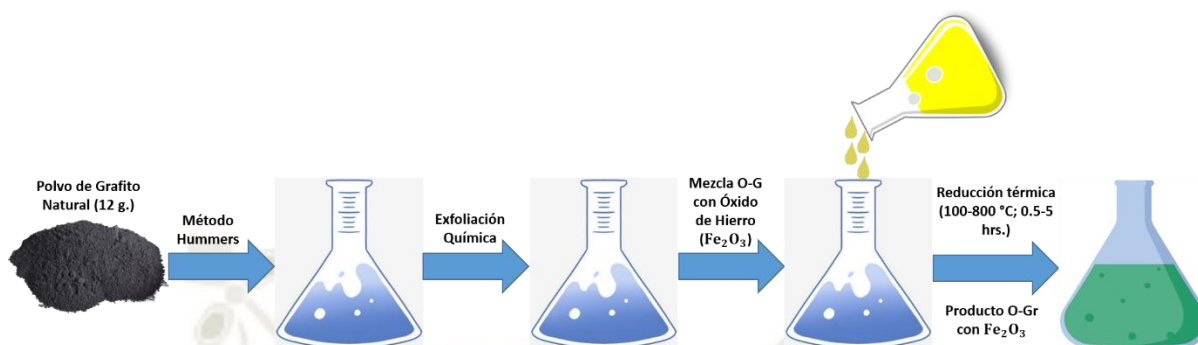


Figura 101. Método de obtención y preparación de grafeno.

Fuente: (Elaboración Propia)

4.1.1.2 Método de Preparación del Electrodo de Grafeno:

El producto de O-Gr con óxido de hierro (Fe_2O_3), agregando fluoruro de polivinilideno (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE) como aglutinante y disolvente N-metil-2-pirrolidona para formar la pasta conductora que se aplica sobre la lámina metálica de cobre que actúa como colector de corriente y luego se procede al secado de la pasta, formando así el electrodo negativo. En el caso de electrodo positivo se utiliza fosfato de litio y hierro (LiFePO_4) o manganato de litio (LiMn_2O_4), se agrega PVDF como aglutinante y N-metil-2-pirrolidona para formar la pasta conductora que se aplica sobre la lámina metálica de aluminio y luego se procederá al secado de la pasta. (Kim B., y otros, 2013)

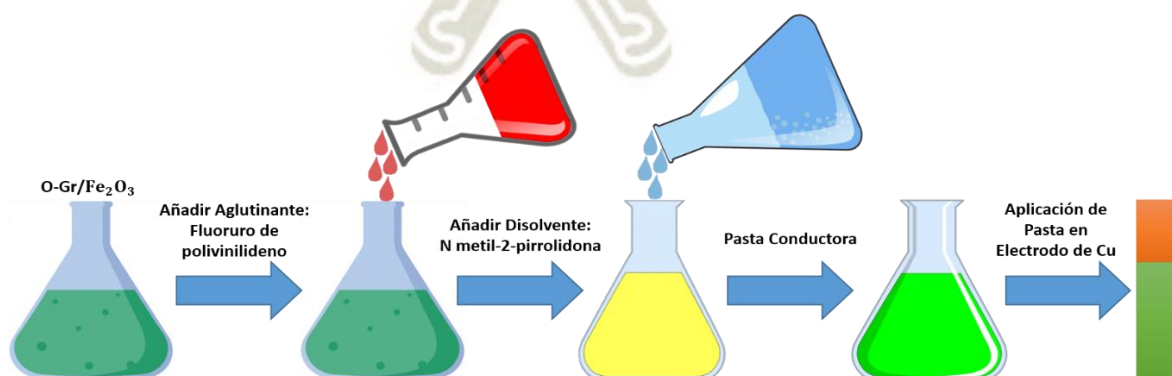


Figura 102. Método de preparación de electrodo (ánodo) de grafeno.

Fuente: (Elaboración Propia)

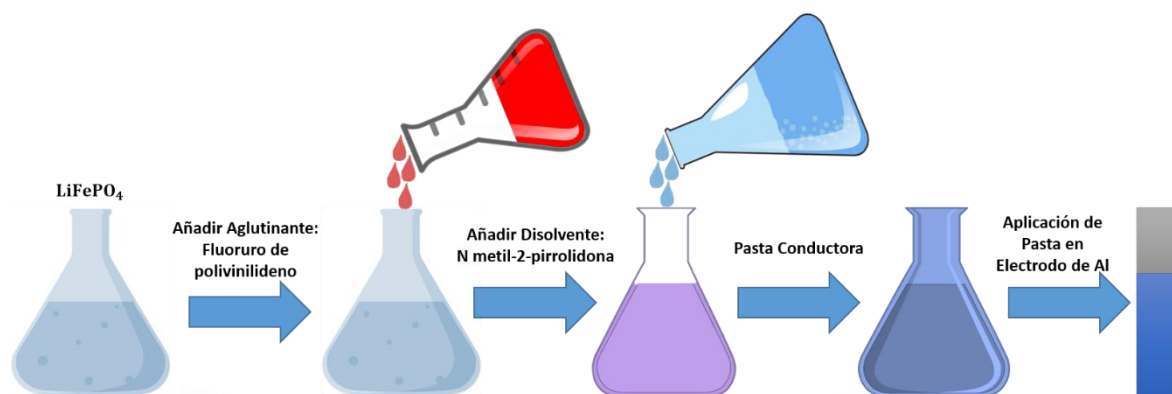


Figura 103. Método de preparación de electrodo (cátodo).
Fuente: (Elaboración Propia)

4.1.1.3 Composición de la Batería de Iones de Litio con Grafeno:

El electrodo negativo (ánodo) está compuesto por O-Gr con Fe_2O_3 , el electrodo positivo (cátodo) es una hoja de metal de litio (está compuesto LiFePO_4 o LiMn_2O_4), el electrolito está compuesto por una mezcla de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) disuelto en carbonato de etileno ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$) y carbonato de fluoroetileno ($\text{C}_3\text{H}_3\text{FO}_3$) que se disolvió en el separador es polipropileno del tipo Celgard #2400. (Kim B., y otros, 2013; Moreno Villegas, 2015)

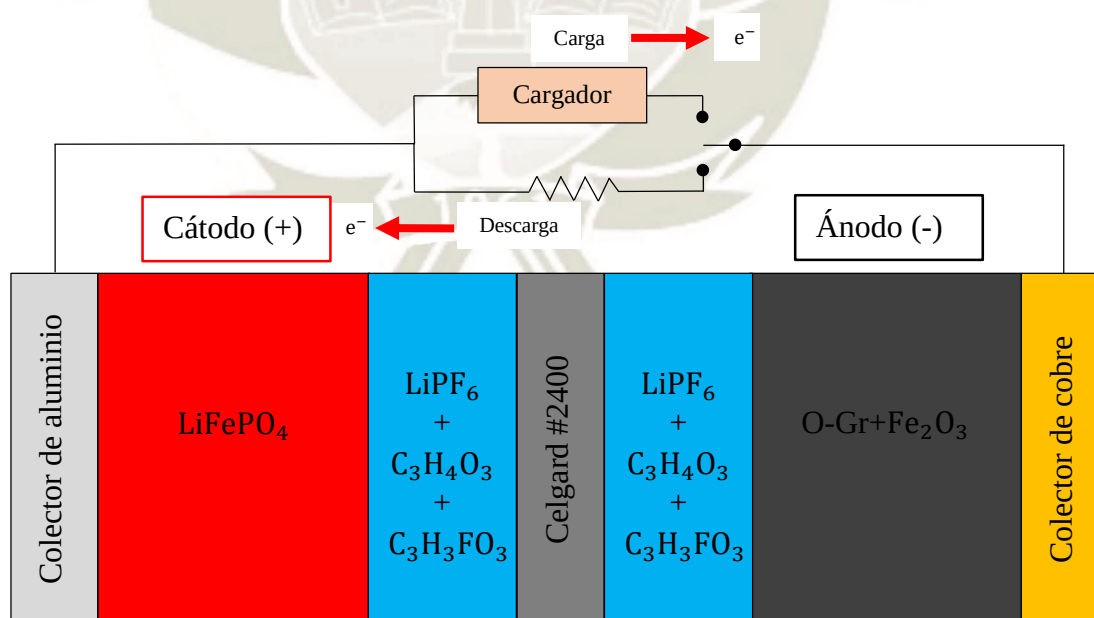


Figura 104. Batería de iones de litio con grafeno aplicado en ánodo.
Fuente: (Elaboración Propia)

Patentes Relacionadas: (Du N., y otros, 2016; Kouichi I., y otros, 2014; Lei L., y otros, 2018; Lifeng Z., y otros, 2014; Mingjie Z., y otros, 2014; Schaefer T., 2013; Schaefer T., 2013; Xifei L., y otros, 2015; Zhao X. & Li M., 2015; Zhenzhong Y., 2019).

4.1.2 Aplicación en Cátodo:

4.1.2.1 Método de Obtención y Preparación de Grafeno:

El material inicial es polvo de grafito natural (10 g.), el cual se somete a un proceso de oxidación por el método Hummers para obtener una dispersión de óxido de grafito, luego el OG por medio de ultrasonidos y centrifugación se procederá a exfoliar químicamente, obteniendo dispersión de óxido de grafeno. Posteriormente, se procederá a reaccionar químicamente por medio de hidracina o borohidruro de sodio a una temperatura de 50-90 °C, obteniendo así óxido de grafeno reducido. El producto O-Gr se le añadirá un proceso de reducción térmica, en el cual se somete el material a temperaturas entre 250 y 500 °C en una atmósfera Ar/H₂. (Tamaki E., y otros, 2015)

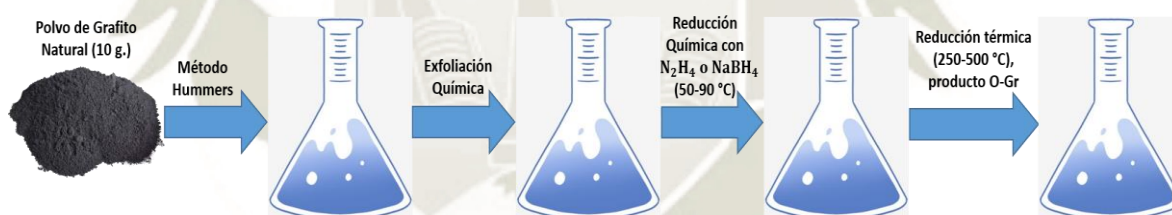


Figura 105. Método de obtención y preparación de grafeno.
Fuente: (Elaboración Propia)

4.1.2.2 Método de Preparación del Electrodo de Grafeno:

Se procede a mezclar el producto de O-Gr con LiMnPO₄ mediante un molino de bolas de zirconia del tipo planetario, mezclando a una velocidad de 300 rpm durante 6 horas. La mezcla obtenida anteriormente (700 mg.) se le añade negro de acetileno (40 mg.) como aditivo conductor, fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglutinante, N-metil-2-pirrolidona como disolvente y con un mezclador planetario se obtiene la pasta conductora, la cual se aplica sobre la lámina metálica de aluminio que actuará como colector de corriente y luego se procederá al secado de la pasta a una temperatura de 80 °C durante 30 minutos, conformando así el electrodo positivo. (Tamaki E., y otros, 2015)

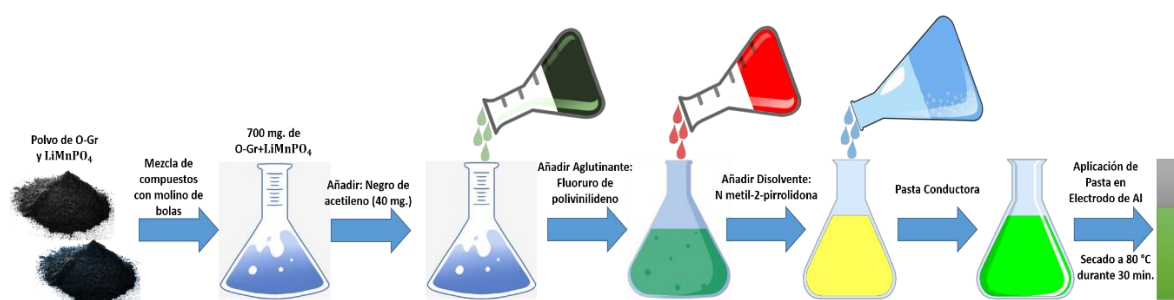


Figura 106. Método de preparación de electrodo (cátodo) de grafeno.

Fuente: (Elaboración Propia)

4.1.2.3 Composición de la Batería de Iones de Litio con Grafeno:

El electrodo positivo (cátodo) está compuesto por O-Gr con LiMnPO_4 , electrodo negativo (ánodo) está compuesto de una lámina de litio metálico, el electrolito está compuesto por una mezcla de carbonato de etileno ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$) y hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), el separador es Celgard #2400. (Tamaki E., y otros, 2015)

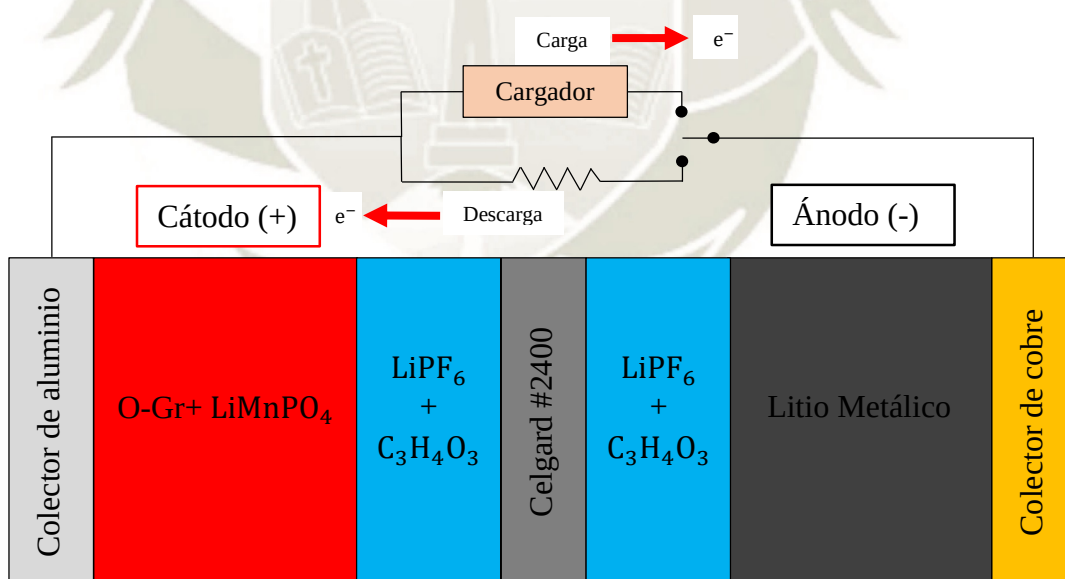


Figura 107. Batería de iones de litio con grafeno aplicado en cátodo.

Fuente: (Elaboración Propia)

Fuentes Relacionadas: (Huanguang L., y otros, 2018; Lei L., y otros, 2018; Nakano M., 2020; Schaefer T., 2013).

4.2 Batería de Litio y Azufre con Grafeno:

4.2.1 Aplicación en Cátodo:

4.2.1.1 Método de Obtención y Preparación de grafeno:

El material inicial es polvo de grafito natural (20 g.), el cual se someterá a un proceso de oxidación por el método Hummers para obtener óxido de grafito, luego el OG por medio de ultrasonidos y centrifugación se procederá a exfoliar químicamente, obteniendo así polvo de óxido de grafeno (0.6 g.). Posteriormente, se procederá a colocar la muestra en un horno tubular reemplazando el gas con argón del sistema por nitrógeno, el proceso se realiza a una temperatura de 750 °C, durante un tiempo de 30 minutos, estableciendo una velocidad de calentamiento en 30 °C/min. El producto es grafeno dopado con nitrógeno (0.4 g.), presentando una conductividad de 27200 S/m y el contenido de nitrógeno en la muestra es de un 3.4%. (Yuegang Z., y otros, 2019)

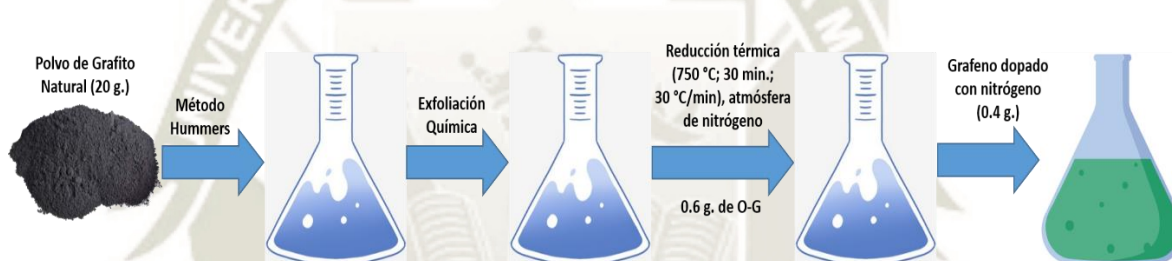


Figura 108. Método de obtención y preparación de grafeno.

Fuente: (Elaboración Propia)

4.2.1.2 Método de Preparación del Electrodo de Grafeno:

Se procede a disolver 2.7 g. de sulfuro de sodio nonahidrato ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y 0.89 g. de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) en 50 ml. de agua desionizada, luego se realiza una agitación a la mezcla, se añade 150 mg. de grafeno dopado con nitrógeno y se realiza agitación durante 2 horas, para obtener una solución mixta, después añadir 50 ml. de ácido fórmico a una velocidad de 30-40 gotas por minuto por debajo de una temperatura de 0 °C, durante un tiempo de 12 horas. Posteriormente, se lava la mezcla anterior con agua desionizada y luego se seca a temperatura de ambiente, para obtener el compuesto de azufre con grafeno dopado con nitrógeno, con un contenido de azufre del 65.2%. Posteriormente, el material compuesto de azufre con grafeno dopado con nitrógeno (92%) se mezcla con aglutinante de fluoruro de polivinilideno PVDF (8%) en una dispersión que actúa como

disolvente de N-metilpirrolidona, esta mezcla anterior producida se recubre uniformemente sobre la lámina de aluminio (colector de corriente), luego la lámina recubierta se le realiza un proceso de secado al vacío a una temperatura de 50 °C durante un tiempo de 24 horas. (Yuegang Z., y otros, 2019)

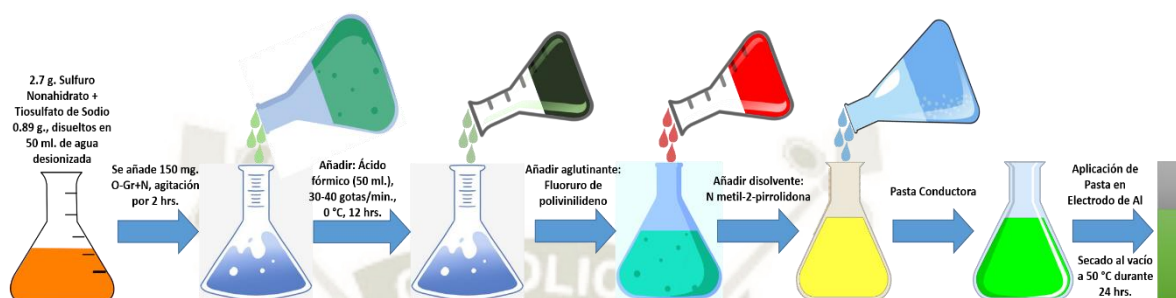


Figura 109. Método de preparación de electrodo (cátodo) de grafeno.
Fuente: (Elaboración Propia)

4.2.1.3 Composición de la Batería de Litio y Azufre con Grafeno:

El electrodo positivo (cátodo) está compuesto por azufre con grafeno dopado con nitrógeno, electrodo negativo (ánodo) está compuesto una lámina de litio, el electrolito está compuesto por una mezcla de 1,3-dioxolano ($C_3H_6O_2$) y éter dimetílico de etilenglicol ($C_4H_{10}O_2$) y un separador de polipropileno poroso (generalmente Celgard), polietileno o de fibra de vidrio. (Moreno Villegas, 2015; Yuegang Z., y otros, 2019)

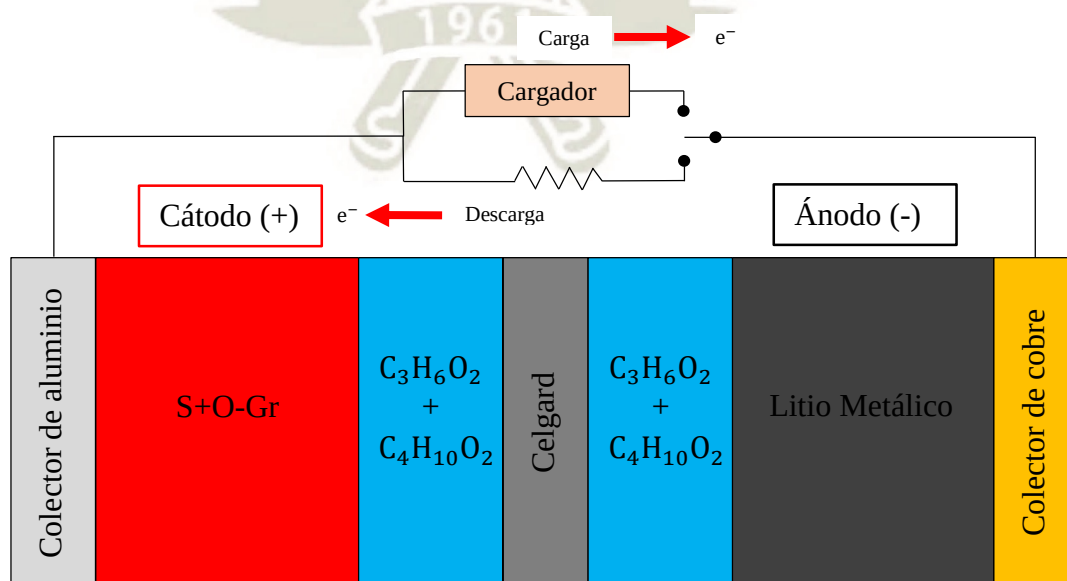


Figura 110. Batería de litio y azufre con grafeno aplicado en cátodo.
Fuente: (Elaboración Propia)

Fuentes Relacionadas: (Hao X., y otros, 2019; Jun L., y otros, 2012; Quanhong Y., y otros, 2018).

4.3 Batería de Iones de Sodio con Grafeno:

4.3.1 Aplicación en Ánodo:

4.3.1.1 Método de Obtención y Preparación de grafeno:

El material inicial es el grafito natural, el cual se someterá a un proceso de oxidación por el método Hummers para obtener óxido de grafito, luego el OG mediante ultrasonidos se procederá a exfoliar químicamente para obtener 10 mg. de óxido de grafeno en una dispersión de dimetilformamida. Posteriormente, se procederá a reaccionar químicamente por medio de 100 a 500 μ l de hidracina a una temperatura de 90 °C y durante un tiempo de 2 horas, obteniendo así óxido de grafeno reducido. El producto O-Gr se someterá a una filtración en vacío utilizando un filtro de membrana Anodisc (47 mm de diámetro y 0.2 μ m tamaño de poro), con la finalidad de eliminar el disolvente o secarlo por completo, logrando mediante este proceso aumentar sus propiedades mecánicas. Finalmente, se procede a realizar un tratamiento térmico al O-Gr en un horno tubular con una atmósfera de nitrógeno (dopamiento con 1 a 2% de nitrógeno) a una temperatura de 800 °C y una presión de 10 kPa, durante un período de tiempo de 2 horas. (Hyoung J., y otros, 2019)

El material de grafeno producido presenta las siguientes características (Hyoung J., y otros, 2019):

- Espesor aproximado: 5 μ m.
- Densidad: 1.64 cm³/g.
- Conductividad eléctrica: 1.3×10^2 S/cm.
- Módulo de tracción: 863 ± 38 MPa.
- Resistencia a la tracción: 21.7 ± 0.65 MPa.



Figura 111. Método de obtención y preparación de grafeno.
Fuente: (Elaboración Propia)

4.3.1.2 Composición de la Batería de Iones de Sodio con Grafeno:

El electrodo negativo (ánodo) está compuesto por O-Gr, el electrodo positivo (cátodo) está compuesto de sodio metálico, el electrolito está compuesto por una dispersión de hexafluorofosfato de sodio (NaPF_6) disuelto en éter dimetilico de etilenglicol (DEGDME) ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$) y el separador es de microfibras de vidrio (AGM). (Hyoung J., y otros, 2019)

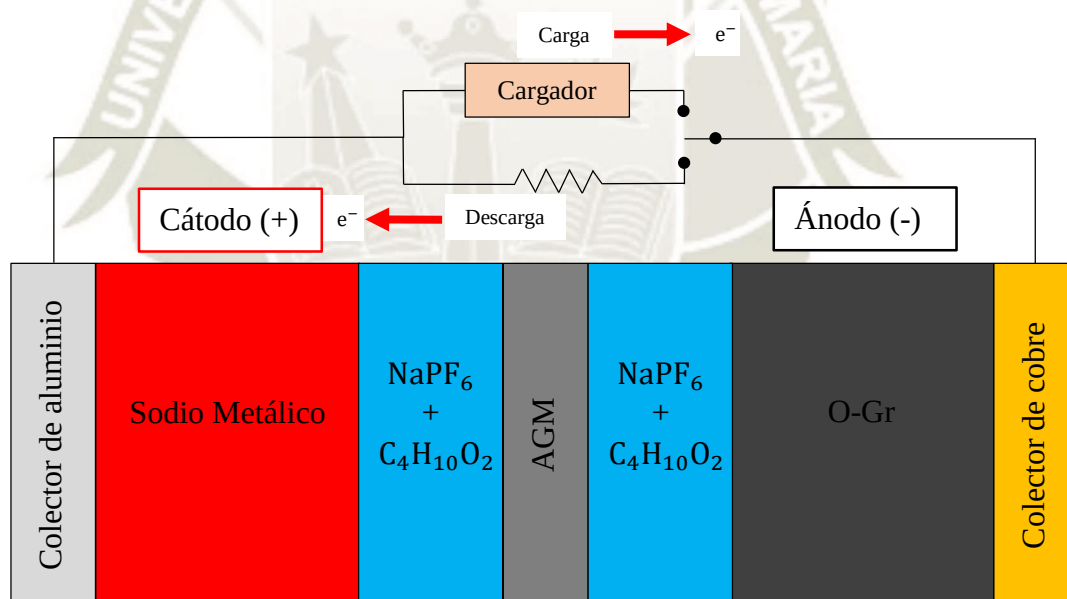


Figura 112. Batería de iones de sodio con grafeno aplicado en ánodo.
Fuente: (Elaboración Propia)

Patentes Relacionadas: (Wei X., y otros, 2018), (Yang Y., y otros, 2017).

4.4 Batería de Iones de Zinc con Grafeno:

4.4.1 Aplicación en Ánodo:

4.4.1.1 Método de Obtención y Preparación de material compuesto Zinc-Grafeno:

Se mezcla uniformemente el polvo de zinc ultrafino con un tamaño de partícula de 74 μm (90-95%, tamaño de partícula entre 50-100 μm) con grafeno (1-5%), aditivos (0-3%) y aglutinantes (1-5%), luego la mezcla producida se procede a recubrir el colector de corriente (lámina de cobre o una malla de acero inoxidable recubierta de carbono) y realizar secado al vacío a una temperatura de 80-100 $^{\circ}\text{C}$ y en un tiempo de 10-15 horas. El ánodo de zinc con grafeno obtenido está conformado por: 93% en peso de polvo de zinc ultrafino, 3% de grafeno, 1% de óxido de indio (In_2O_3), 1% de óxido de bismuto (Bi_2O_3) y 2% de fluoruro de polivinilideno. (Chunguang W., y otros, 2018)

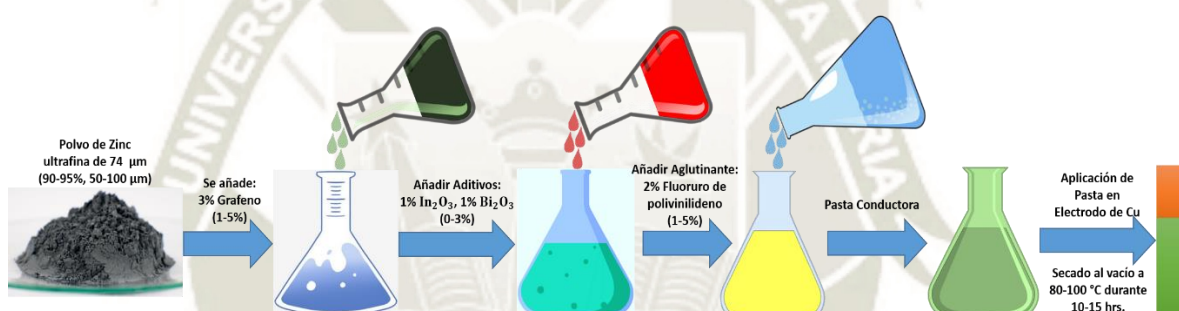


Figura 113. Método de obtención y preparación de material compuesto zinc-grafeno.

Fuente: (Elaboración Propia)

4.4.1.2 Composición de la Batería de Iones de Zinc con Grafeno:

El electrodo negativo (ánodo) está compuesto por zinc con grafeno, el electrodo positivo (cátodo) está compuesto por manganato de litio (Li_2MnO_4) o dióxido de manganeso (MnO_2), el electrolito está compuesto por una mezcla de agua (disolvente) más sulfato de zinc (ZnSO_4) con un contenido de 2 mol/l (0.5-3 mol/l) y sulfato de manganeso (MnSO_4) con un contenido de 0.1 mol/l (0.02-0.2 mol/l), a su vez se le agrega un inhibidor de corrosión de polietilenglicol (etilendiamina, bromuro de tetrabutilamonio y hexadecano) con un contenido del 1% (0.01%-15%) respecto a la masa total del electrolito. Por último, el separador es de fibra de vidrio (AGM) o de níquel con zinc (Ni-Zn). (Chunguang W., y otros, 2018)

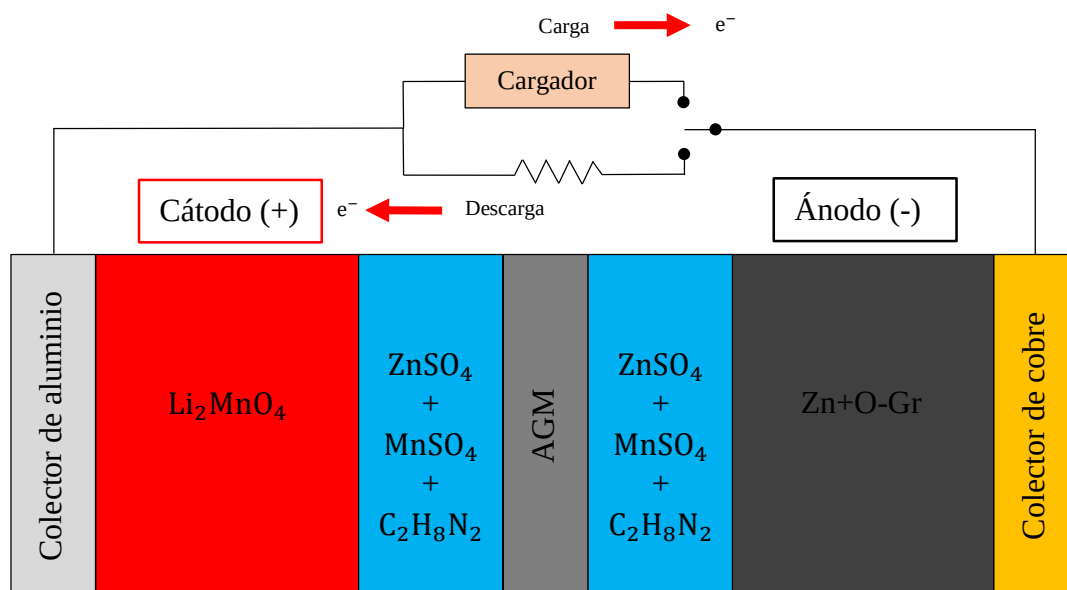


Figura 114. Batería de iones de zinc con grafeno aplicado en ánodo.
Fuente: (Elaboración Propia)

Patente Relacionada: (Zhamu A. & Z. Jang, 2016).

4.4.2 Aplicación en Cátodo:

4.4.2.1 Método de Obtención y Preparación de Grafeno:

El material inicial es el polvo de grafito natural, el cual se someterá a un proceso de oxidación por el método Hummers para obtener óxido de grafito, el cual se lava y enjuaga repetidamente con agua, con la finalidad de eliminar el exceso de ácidos en el material, dando como resultado dispersión o suspensión de óxido de grafito. Posteriormente, se procederá a exfoliar químicamente dicha dispersión para obtener capas separadas y aisladas de óxido de grafeno. Estas láminas de O-G se reduce químicamente mediante una solución acuosa de hidracina (N_2H_4), además se somete a un calentamiento de 90°C durante un tiempo de 1h., el producto se caracteriza por un contenido de oxígeno entre 0.001%-10% en peso, que mayormente presenta entre 0.01%-5% en peso, pero es preferible mantener un contenido de oxígeno en la lámina menor al 2% en peso. (Zhamu A. & Z. Jang, 2016)

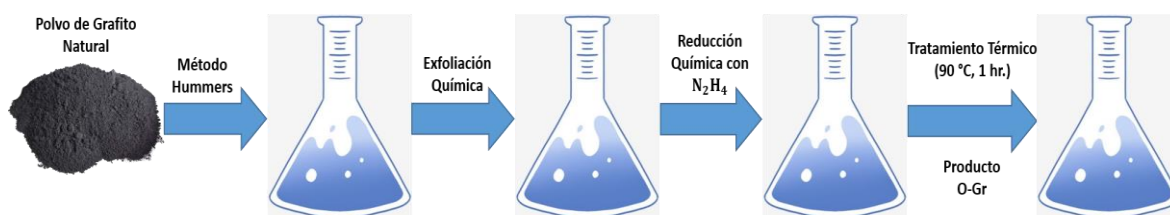


Figura 115. Método de obtención y preparación de grafeno.
Fuente: (Elaboración Propia)

4.4.2.2 Método de Preparación de Electrodo de Grafeno:

Se mezclara el óxido de grafeno reducido con un compuesto de intercalación de iones de zinc, que puede ser polvo de óxido de manganeso (MnO_2) o disulfuro de molibdeno (MoS_2) obteniendo una mezcla homogénea, añadiendo también una resina como aglutinante de forma opcional para producir una pasta, que se esparce sobre la superficie del colector de corriente (lámina de aluminio). (Zhamu A. & Z. Jang, 2016)

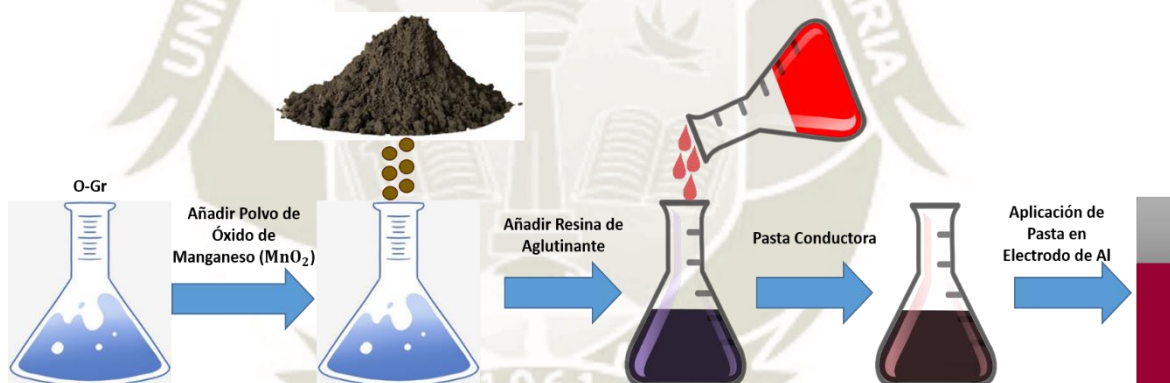


Figura 116. Método de preparación de electrodo (cátodo) de grafeno.
Fuente: (Elaboración Propia)

4.4.2.3 Composición de la Batería de Iones de Zinc con Grafeno:

La batería está compuesta por un electrodo positivo (cátodo) de grafeno con óxido de manganeso (MnO_2), electrodo negativo (ánodo) de zinc metálico o aleación de zinc, el electrolito es una sal de hidróxido de zinc (Zn(OH)_2) y el separador es de fibra de vidrio (AGM) o de níquel con zinc (Ni-Zn). (Chunguang W., y otros, 2018; Zhamu A. & Z. Jang, 2016)

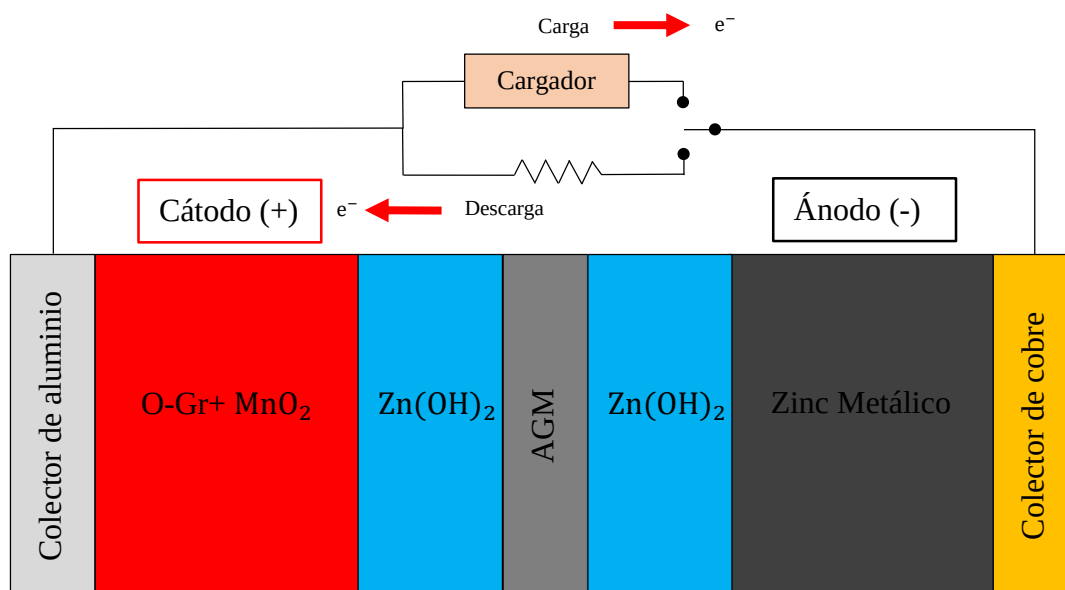


Figura 117. Batería de iones de zinc con grafeno aplicado en cátodo.
Fuente: (Elaboración Propia)

Patente Relacionada: (Chunguang W., y otros, 2018).

4.5 Batería de Plomo Ácido con Grafeno:

4.5.1 Aplicación en Cátodo y Ánodo:

El material producido de grafeno-plomo de la presente invención, es aplicado como material activo positivo o material activo negativo en una batería de plomo-ácido (recubrimiento), logrando una mayor capacidad, potencia y vida útil de la batería (Xiaowei L., y otros, 2019).

4.5.1.1 Método de Obtención y Preparación de Grafeno:

El material inicial es el grafito natural, el cual se someterá a un proceso de oxidación por el método Hummers para obtener óxido de grafito, luego se procederá a exfoliar químicamente para obtener óxido de grafeno. Posteriormente, esta dispersión de óxido de grafeno se le añadirá óxidos metálicos (óxido de estaño SnO_2 , óxido de antimonio Sb_2O_3 , óxido de aluminio Al_2O_3 y óxido de bismuto Bi_2O_3) con un agente reductor 1,1-dimetilhidrazina ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$), y se llevara a cabo el proceso de reducción y mezcla a una

temperatura de 60 °C en un tiempo de 20 horas, el producto de esta reducción se colocará en un recipiente completamente cerrado, para realizar el proceso de calentamiento utilizando argón como gas protector a una presión de 5 atmósferas, durante un tiempo de 10 minutos y a una temperatura de 800 °C. Luego se procede a enfriar a temperatura de ambiente, obteniendo así la aleación de grafeno con una composición másica de: grafeno 0.2%, estaño 0.075%, antimonio 0.045%, aluminio 0.02%, bismuto 0.045%. (Xiaowei L., y otros, 2019)

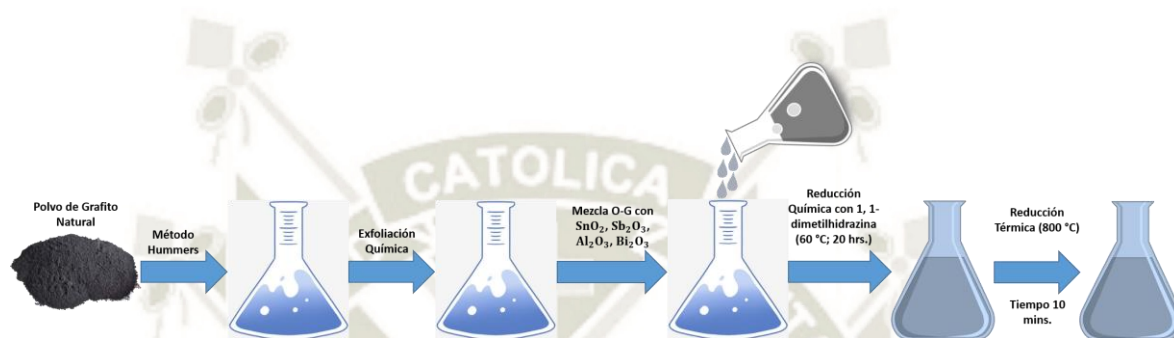


Figura 118. Método de obtención y preparación de grafeno.

Fuente: (Elaboración Propia)

4.5.1.2 Método de Preparación de Electrodo de Plomo con Grafeno:

Se coloca plomo en un horno de fusión (horno rotativo), para calentarlo a temperatura de 400 °C y lograr su fundición, obteniendo plomo líquido. Luego se procede a mezclar la aleación de grafeno con el plomo líquido y colocarlo en un molde hasta que se enfríe, obteniendo bolas de grafeno de plomo. Posteriormente, se introducen las bolas de O-Gr/Pb en un molino de bolas a una velocidad controlada del tambor de 50 rpm y a una temperatura de 170 °C, para obtener el material en polvo. Finalmente, se utiliza un ventilador con presión negativa, para succionar el material de O-Gr/Pb con un tamaño de partícula de 2-5 μm . La composición másica del producto obtenido es de: PbO 75%, O-Gr/Pb 24%, SnO_2 0.025%, Sb_2O_3 0.015%, Al_2O_3 0.015%, Bi_2O_3 0.015% y el resto son impurezas. (Xiaowei L., y otros, 2019)

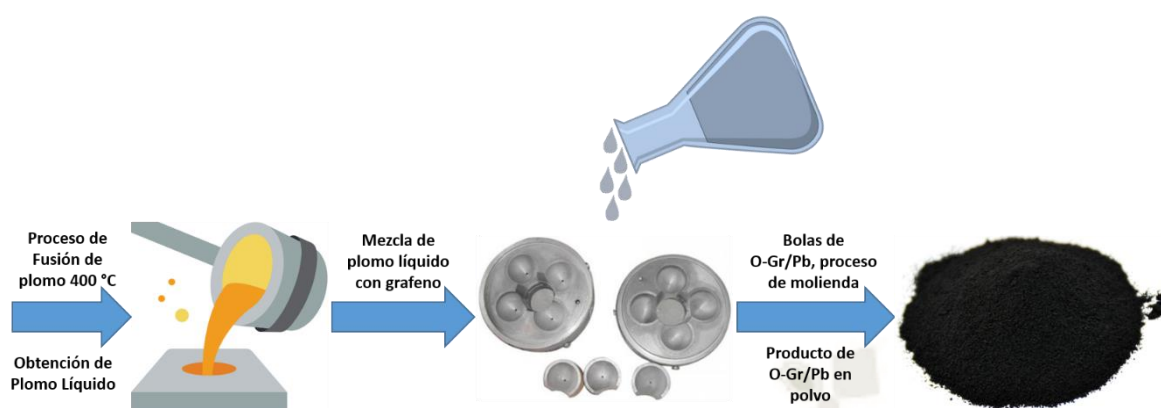


Figura 119. Preparación de O-Gr/Pb.

Fuente: (Elaboración Propia)

El material compuesto de O-Gr con dióxido de plomo (PbO_2) se mezclará en seco durante 15 minutos, se añade agua desionizada en 2 minutos, revolver durante 5 minutos, luego se agrega lentamente ácido sulfúrico durante 15 minutos y se procede a agitar durante 10 minutos, obteniéndose así la pasta de O-Gr con PbO_2 . En el caso del material compuesto de O-Gr con Pb esponjoso se mezclará en seco durante 8 minutos, se añade agua desionizada en 4 minutos, revolver durante 8 minutos, luego se agrega lentamente ácido sulfúrico durante 15 minutos y se procede a agitar durante 10 minutos, obteniéndose así la pasta de O-Gr con Pb esponjoso. (Xiaowei L., y otros, 2019)

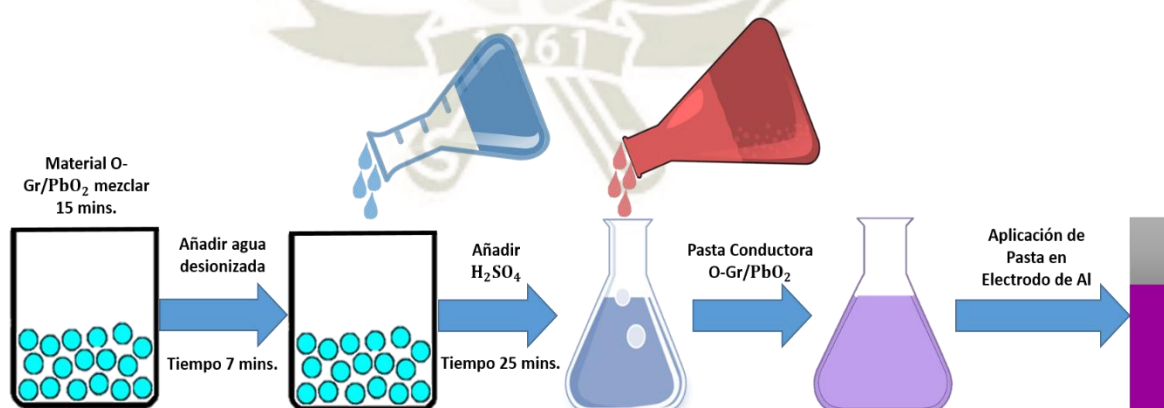


Figura 120. Método de preparación de electrodo (cátodo) de grafeno.

Fuente: (Elaboración Propia)

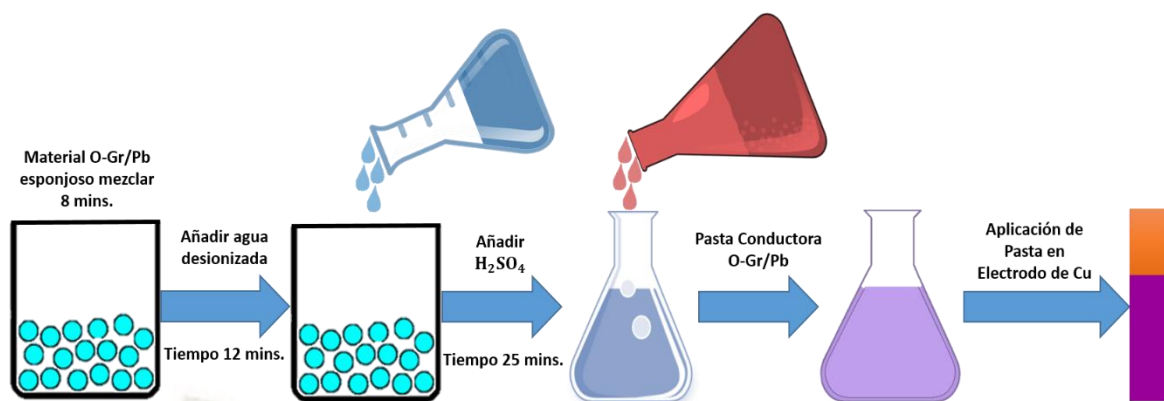


Figura 121. Método de preparación de electrodo (ánodo) de grafeno.

Fuente: (Elaboración Propia)

4.5.1.3 Composición de la Batería de Plomo con Grafeno:

El electrodo positivo (cátodo) está compuesto de PbO_2 con O-Gr, el electrodo negativo (ánodo) está compuesto Pb esponjoso con O-Gr, el electrolito está compuesto por una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el separador es de microfibras de vidrio (AGM) (Atsushi A., 2008; Fernandez G., y otros, 2010; Xiaowei L., y otros, 2019).

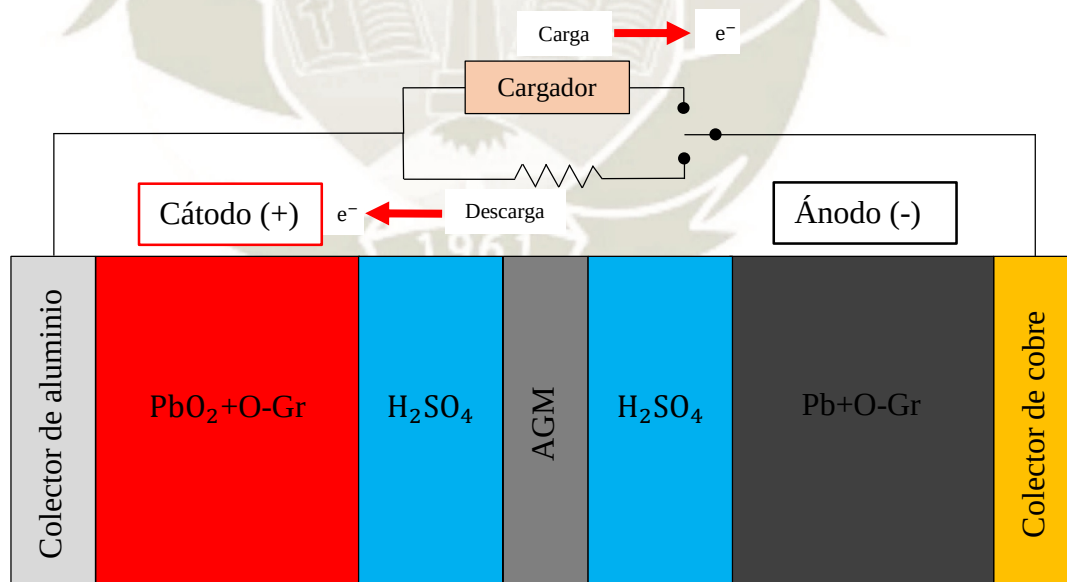


Figura 122. Batería de plomo con grafeno aplicado en ánodo y cátodo.

Fuente: (Elaboración Propia)

Patente Relacionada: (Pengran G., y otros, 2015).

4.6 Batería de Iones de Aluminio con Grafeno:

4.6.1 Aplicación en Cátodo:

4.6.1.1 Método de Obtención y Preparación de Grafeno:

El material inicial es óxido de grafeno, el cual será disuelto en agua desionizada (N, N-dimetilformamida, N, N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, alcohol n-butílico, etanol acetonitrilo o una mezcla de ellos) y agitado durante 4 horas, para obtener una solución de óxido de grafeno (O-G) dispersa uniformemente. Luego esta solución se recubrirá sobre un sustrato de politetrafluoroetileno (PTFE) (lámina de cobre, película de tereftalato, etc.), dejándose secar a una temperatura y presión controladas de 60 °C y 50 kPa, obteniendo una lámina de óxido de grafeno. Después se procede al tratamiento por calentamiento de la lámina a una temperatura de 2800 °C en una atmósfera reductora de nitrógeno por el tiempo de 1 hora, obteniendo una lámina de grafeno (O-Gr) con un espesor de 10 μm a 1 mm., conductividad de 105 S/m, densidad superior a 1 mg/cm^3 y una resistencia a la tracción de 20 MPa. Finalmente, la lámina de grafeno se cortara en una hoja de 50 $\times$ 50 cm., la cual es utilizada como electrodo positivo. (Hao C. & Chao G., 2019)

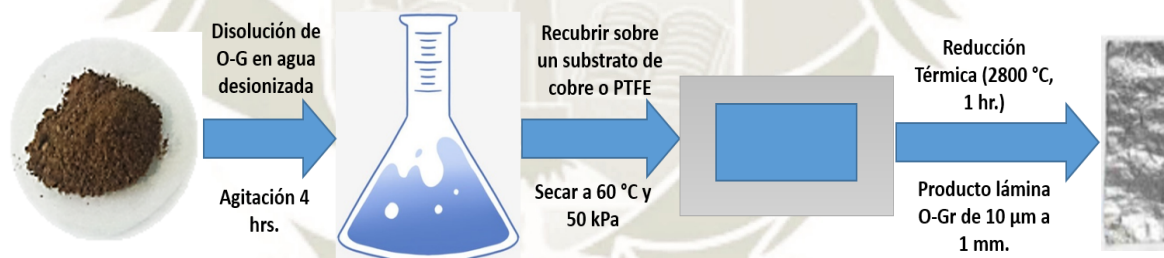


Figura 123. Método de obtención y preparación de grafeno.

Fuente: (Elaboración Propia)

4.6.1.2 Composición de la Batería de Aluminio con Grafeno:

La batería está compuesta por un electrodo positivo de grafeno (O-Gr), electrodo negativo de metal de aluminio o aleación de aluminio, un electrolito de cloruro de aluminio (AlCl_3) (líquido iónico) (Ortiz Gonzalez, 2020), separador de fibra de vidrio (AGM) (polipropileno, politetrafluoroetileno o separador de polietileno) (Hao C. & Chao G., 2019).

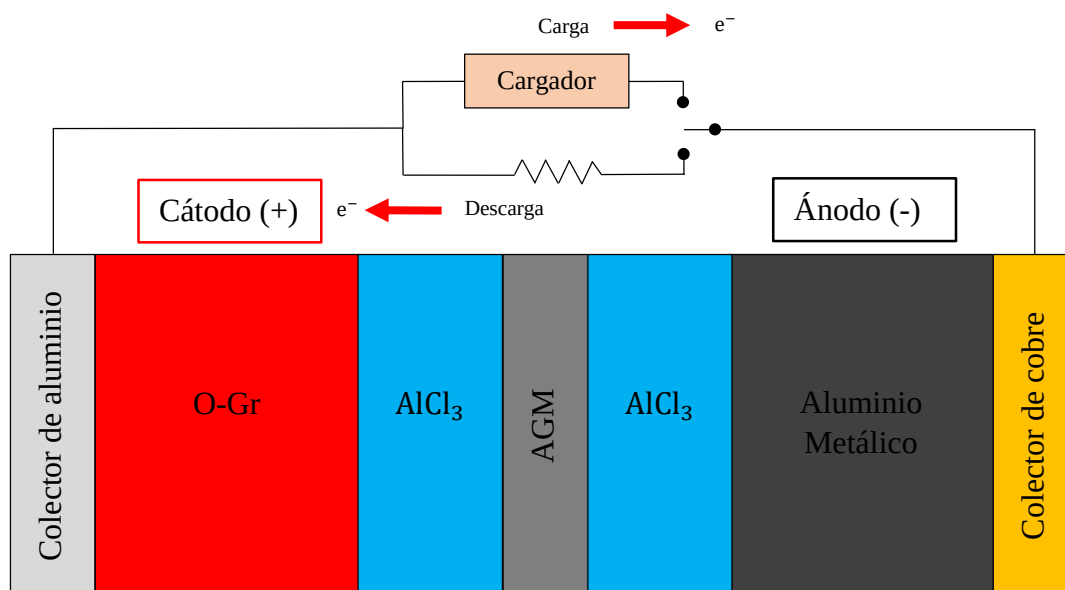


Figura 124. Batería de plomo con grafeno aplicado en ánodo y cátodo.
Fuente: (Elaboración Propia)

CONCLUSIONES

Por consiguiente, en esta investigación se ha estudiado extensamente acerca del desarrollo del grafeno en la aplicación de almacenamiento de energía, logrando así identificar 5 métodos de obtención más utilizados en la actualidad con un amplio rango de investigación teórico y práctico, asimismo se determinó que hasta el momento hay 6 tipos de baterías basadas en grafeno, aportando características importantes que benefician en su autonomía.

Para tal efecto, se han revisado más de 355 artículos, tesis, patentes y trabajos relacionados que refuerzan la idea de la investigación de la presente tesis. En tal sentido, se puede confirmar que las expectativas que se tienen de este material son ciertas, ya que actualmente no existe otro material que presente infinidad de propiedades y características, las cuales pueden potenciar diferentes aplicaciones en la cual destaca el campo de la electrónica. El papel cada vez es mayor en la tecnología electrónica que ha llevado a una mayor demanda de las baterías a través del tiempo, que en su actualidad presentan limitaciones debido a que las nuevas tecnologías exigen una mayor capacidad de almacenamiento de energía. Por lo tanto, el grafeno presenta una movilidad de electrones (Conos de Dirac) extremadamente alta y contribuyen en su excelente conductividad, debido a esto generan en las baterías una mayor capacidad de almacenamiento, mayor duración, menor tiempo de proceso de carga y a su vez contribuye con el medio ambiente en vista de que sustituye a materiales contaminantes que hoy en día son utilizados para los diferentes tipos de baterías, demostrando así que es económicamente sostenible. A pesar de la superioridad del grafeno aplicado en baterías, todavía están en una fase de desarrollo (etapa experimental), en la cual los diferentes investigadores están luchando para encontrar la manera de producir el material a una escala comercial. Por tal motivo, existe el gran interés de los países líderes como China, Japón, Estados Unidos y República de Korea para satisfacer la demanda industrial y descubrir alternativas de energía más limpias mediante el almacenamiento y generación de energía.

Se ha identificado que los diferentes procesos de síntesis propuestos se caracterizan por la calidad de grafeno obtenido y por sus costos de producción, destacando el método de reducción de óxido de grafeno, que es aplicado en su mayoría para la fabricación de baterías

de grafeno, teniendo en cuenta que en este proceso en algunos casos cabe recalcar que se realiza primero una reducción química del óxido de grafeno y después se realiza una reducción térmica, con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de grupos oxigenados en la estructura del O-G, logrando así obtener un O-Gr de una mayor calidad.

Se ha identificado y determinado que actualmente el grafeno es empleado como material en los electrodos ánodo y cátodo, destacando en su mayoría la aplicación en las baterías de iones de litio, debido a que al actuar como electrodo proporciona un aumento en la capacidad de inserción de los iones de litio, de tal manera que aumenta la densidad de energía. Este tipo de batería actualmente es la más utilizada a nivel mundial por su alta capacidad de almacenamiento, por la cual los investigadores buscan complementarla con el grafeno, con la finalidad de ser una solución a corto plazo hasta que el grafeno sea utilizado en su totalidad en la composición de la batería y se comporte de forma estable. En el caso de los componentes electrolito y separador no hay patentes ni investigaciones científicas en las cuales se aplique este material.

El desarrollo de las diferentes investigaciones científicas que se han realizado hasta la actualidad respecto al grafeno a nivel mundial, son de mucha importancia para que en un futuro cercano podamos gozar de las aplicaciones, generando así un impacto en la sociedad, puesto que se convertirá en la base de nuevos avances tecnológicos y a su vez estará presente en nuevas áreas. Por tal motivo, es de vital importancia la inversión de los gobiernos para la continuidad en el estudio y desarrollo no solamente del grafeno, sino también de los diferentes nanomateriales que se vayan descubriendo en un futuro.

RECOMENDACIONES

En vista del estudio e investigación desarrollado del grafeno expuesto en esta tesis, es necesario realizar estudios respecto a este material y la variedad de aplicaciones en las que se puede utilizar, teniendo como objetivo demostrar la viabilidad para futuros proyectos y así buscar la inversión por este material, ya que durante su proceso de síntesis se pueden obtener materiales complementarios que no son en su totalidad grafeno, procediendo así a ser separados y clasificados para ser reutilizados en la producción de grafeno o ser utilizados en otras aplicaciones dependiendo del tipo de material obtenido.

Recomiendo desde un punto de vista metodológico, durante el proceso, es necesario optimizar los tipos de síntesis propuestos, con la finalidad de obtener grafeno de una alta calidad de manera rápida, que sea posible su producción a escala industrial con costos bajos y a su vez cumpla con las normas medioambientales.

Actualmente en las diversas patentes no presentan resultados del rendimiento de la batería, por lo tanto, en las futuras investigaciones debería de realizarse un estudio más profundo no solamente del análisis y caracterización del grafeno, sino también en el comportamiento de la batería, logrando así determinar los parámetros de la batería fabricada que nos permitirán definir su caracterización y a su vez estudiar su funcionamiento.

REFERENCIA

- AIE - Agencia Internacional de Energía. (4 de Junio de 2020). Obtenido de <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/annual-energy-storage-deployment-by-country-2013-2019>
- Al-Amoudi, A., Dubochet, J., Gnaegi, H., Lüthi, W., & Studer, D. (01 de October de 2003). An oscillating cryo-knife reduces cutting-induced deformation of vitreous ultrathin sections. *Journal of Microscopy*, 212(1), 26-33. doi:<https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.2003.01244.x>
- Alamy. (05 de Agosto de 2021). *William Robert Grove*. Obtenido de <https://www.alamy.es/el-grove-una-de-las-primeras-celdas-celda-primaria-electrica-lleva-el-nombre-de-su-inventor-el-cientifico-fisico-gales-william-robert-grove-consistia-de-un-anodo-de-zinc-en-acido-sulfurico-diluido-y-un-catodo-de-platino-en-acido-nitri>
- Alpuy, S. (2011). Fuentes de poder recargables para dispositivos de monitoreo fisiológico portátiles: revisión de diseños disponibles. *Monografía*. Universidad de la República, Montevideo, Uruguay. Obtenido de http://www.nib.fmed.edu.uy/seminario_2011/Monografias2011/Alpuy-Monografia-Seminario-2011-Baterias.pdf
- Álvarez Lameiras, F. (2014). Preparación de supercondensadores de grafeno por deposición electroforética. (*Trabajo de Grado*). Universidad Carlos III de Madrid, Getafe, España.
- An, H., Lee, W. J., & Jung, J. (July de 2011). Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD. *Current Applied Physics*, 11(4), S81-S85. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.03.077>
- Andrew, R. C., Mapasha, R. E., Ukpong, A. M., & Chetty, N. (21 de March de 2012). Mechanical properties of graphene and boronitrene. *Physical Review B*, 85(12). doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125428>
- Antisari, M. V., Montone, A., Jovic, N., Piscopiello, E., Alvani, C., & Pilloni, L. (December de 2006). Low energy pure shear milling: A method for the preparation of graphite nano-sheets. *Scripta Materialia*, 55(11), 1047-1050. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.002>
- Applynano Solutions. (18 de Marzo de 2021). *Propiedades y aplicaciones eléctricas del grafeno*. Obtenido de <https://applynano.com/propiedades-y-aplicaciones-electricas-del-grafeno/>
- Arnulfo Reyes, H. (2018). Estudio y manejo de pilas domésticas agotadas por la población de la facultad de planeación urbana y regional de la UAEMÉX. (*Tesis de Licenciatura*). Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México. Obtenido de http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/94659/UAEM_FaPUR_TESIS_HERIBERTO_ARNULFO_REYES..pdf;jsessionid=E548D34722F440B494587E74332D8CD6?sequence=1

- Asada, A. N. (16 de Enero de 2008). *España Patente nº ES2288780T3*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/ES2288780T3/es>
- Avilés Bravo, J. J. (2017). Síntesis de óxido de grafeno por medio de mecano-química con potenciales aplicaciones en electrónica. (*Tesis de Tiulación*). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, México. Obtenido de <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/231104/1958>
- Baladin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (20 de February de 2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3), 902-907. doi:10.1021 / nl0731872
- Barak, M. (June de 1966). An electrical centenary Georges Leclanché (1839-82). *Electronics and Power*, 12, 184-185. doi:10.1049/ep.1966.0159
- Becerril, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R. M., Bao, Z., & Chen, Y. (09 de February de 2008). Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano*, 2(3), 463-470. doi:<https://doi.org/10.1021/nn700375n>
- Beckert, F., Bodendorfer, S., Zhang, W., Thomann, R., & Mülhaupt, R. (16 de October de 2014). Mechanochemical Route to Graphene-Supported Iron Catalysts for Olefin Polymerization and in Situ Formation of Carbon/Polyolefin Nanocomposites. *Macromolecules*, 47(20), 7036-7042. doi:<https://doi.org/10.1021/ma501602j>
- Bénites de La Torre, A. (2018). Estudio de materiales basados en grafeno para su uso en baterías de litio-azufre. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Córdoba, Córdoba, Argentina.
- Benítez Martínez, S. (2015). Contribuciones del grafeno a la nanociencia y nanotecnología analíticas. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Córdoba, Córdoba, Argentina.
- Berg, H. (2008). Johann Wilhelm Ritter – The Founder of Scientific Electrochemistry. *Review of Polarography*, 54(2), 99-103. doi:<https://doi.org/10.5189/revpolarography.54.99>
- Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R., . . . De Heer, W. A. (03 de December de 2004). Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52), 19912-19916. doi:<https://doi.org/10.1021/jp040650f>
- Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., . . . De Heer, W. A. (26 de May de 2006). Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777), 1191-1196. doi:10.1126/science.1125925
- Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., . . . De Heer, W. A. (26 de May de 2006). Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, 312(5777), 1191-1196. doi:10.1126/science.1125925
- Blake, P., Brimicombe, P. D., Nair, R. R., Booth, J. T., Jiang, D., Schedin, F., . . . Novoselov, K. S. (30 de April de 2008). Graphene-Based Liquid Crystal Device. *Nano Letters*, 8(6), 1704-1708. doi:<https://doi.org/10.1021/nl080649i>

- Bo, Z., Shuai, X., Mao, S., Yang, H., Qian, J., Chen, J., . . . Cen, K. (15 de April de 2014). Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications. *Scientific Reports*, 4, 4684. doi:<https://doi.org/10.1038/srep04684>
- Boehm, H. P. (1961). *Waybackmachine*. Obtenido de Aislamiento de grafeno de Boehm en 1961:
<https://web.archive.org/web/20101008144828/http://graphenetimes.com/2009/12/b Boehms-1961-isolation-of-graphene/>,
<https://web.archive.org/web/20101119083818/http://graphenetimes.com/1961/11/d unnste-kohlenstoff-folien/>
- Boehm, H. P. (1966). Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis*, 16, 179-274. doi:[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60354-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60354-5)
- Boehm, H. P. (23 de Septiembre de 2010). Grafeno: cómo una curiosidad de laboratorio de repente se volvió extremadamente interesante. *A Journal of the German Chemical Society*, 1. doi:<https://doi.org/10.1002/anie.201004096>
- Boehm, H. P. (23 de September de 2010). Graphene—How a Laboratory Curiosity Suddenly Became Extremely Interesting. *Angewandte Chemie*, 49(49), 9332-9335. doi:<https://doi.org/10.1002/anie.201004096>
- Boehm, H. P. (s.f.). Grafeno: cómo una curiosidad de laboratorio de repente se volvió extremadamente interesante.
- Boehm, H. P., Clauss, A., Fischer, G. O., & Hofmann, U. (1962). Dünnste Kohlenstoff-Folien. *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*, 17(3), 150-153. doi:<https://doi.org/10.1515/znb-1962-0302>
- Boehm, H. P., Diehl, E., Heck, W., & Sappok, R. (October de 1964). Surface Oxides of Carbon. *Angewandte Chemie*, 3(10), 669-677. doi:<https://doi.org/10.1002/anie.196406691>
- Boehm, H. P., Setton, R., & Stumpp , E. (October de 1985). Nomenclatura y terminología de compuestos de intercalación de grafito. Informe de un subgrupo del comité internacional para la caracterización y terminología del carbono y grafito. *Metales sintéticos*, 11(6), 363-371. doi:[https://doi.org/10.1016/0379-6779\(85\)90068-2](https://doi.org/10.1016/0379-6779(85)90068-2)
- Boehm, H. P., Setton, R., & Stumpp, E. (1994). Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994). *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, 66(9), 1893-1901. doi:<https://doi.org/10.1351/pac199466091893>
- Bonaccorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L., & Ferrari, A. C. (December de 2012). Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today*, 15(12), 564-589. doi:[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(13\)70014-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(13)70014-2)
- Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., & Ferrari, A. C. (31 de August de 2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 4, 611–622. doi:<https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>
- Botas Velasco , C. (2013). Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Oviedo, Oviedo, España.

- Bourlinos, A. B., Georgakilas, V., Zboril, R., Steriotis, T. A., Stubos, A. K., & Trapalis, C. (December de 2009). Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes. *Solid State Communications*, 149(47-48), 2172-2176. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.09.018>
- Bourlinos, A. B., Gournis, D., Petridis, D., Szabó, T., Szeri, A., & Dékány, I. (2003). Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir*, 19(15), 6050–6055. doi:<https://doi.org/10.1021/la026525h>
- Brodie, B. C. (01 de January de 1859). XIII. On the atomic weight of graphite. *The Royal Society*, 149, 249-259. doi:<https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
- Brodie, B. C. (1860). XXIII.—Researches on the atomic weight of graphite. *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, 12(1), 261-268. doi:<https://doi.org/10.1039/QJ8601200261>
- Buitin. (2020). Obtenido de <https://buitin.com/artificial-intelligence>
- BYJU'S. (05 de Agosto de 2021). *Daniell Cell*. Obtenido de <https://byjus.com/chemistry/daniell-cell/>
- Calle, V. a. (Octubre de 2017). *ELECTRONIC FRONTIER FOUNDATION*. Obtenido de <https://www EFF.org/pages/face-recognition>
- Calleja Parra, F. A. (2018). Síntesis de grafeno de pocas capas empleando extractos de plantas y sonicación. (*Tesis de Profesión*). Universidad de Sonora, Hermosillo, México.
- Cámara, O. (2019). Premio Nobel de Química 2019 y las baterías de ión-litio. *BITACORA DIGITAL*, 6(10), 1-9. Obtenido de <https://revistas.unc.edu.ar/index.php/Bitacora/issue/view/2180/396>, <https://revistas.unc.edu.ar/index.php/Bitacora/article/view/30481>
- Campos Alfaraz, N. (2015). Desarrollo de un procesos de síntesis, transferencia y estructuración de grafeno de alta calidad orientado a la fabricación de dispositivos multiplicadores de frecuencia flexibles en la región de onda submilimétrica/terahercios. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Oviedo, Oviedo, España.
- Cao, G., & Wang, Y. (2011). *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications* (Segunda ed.). World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology: Volume 2. doi:<https://doi.org/10.1142/7885>
- Castelaín Molina, M. (2017). Desarrollo de métodos sintéticos basados en química click para la preparación de materiales avanzados grafeno-polímero. (*Tesis de Doctorado*). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- Castro Beltrán, A., Sepúlveda Guzmán, S., De La Cruz Hernández, W. J., & Cruz Silva, R. (Julio-Septiembre de 2011). Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías*, 14(52), 34-42. Obtenido de <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/10469>

- Chambers, C. R., & Hughes, T. V. (18 de Junio de 1889). *Estados Unidos Patente* n° 405, 480. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US405480A/en>
- Chen, D., Feng, H., & Li, J. (14 de August de 2012). Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 6027–6053. doi:<https://doi.org/10.1021/cr300115g>
- Cho, A. Y. (1970). Morphology of Epitaxial Growth of GaAs by a Molecular Beam Method: The Observation of Surface Structures. *Journal of Applied Physics*, 41(7). doi:<https://doi.org/10.1063/1.1659315>
- Choucair, M., Thordarson, P., & Stride, J. A. (07 de December de 2009). Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. *Nature Nanotechnology*, 4, 30-33. doi:<https://doi.org/10.1038/nnano.2008.365>
- Chunguang, W., Jingxia, W., & Yan, L. (13 de November de 2018). *China Patente* n° CN108807910 (A). Obtenido de https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=CN&NR=108807910A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20181113&DB=&locale=en_EP
- Clark, D. T., Cromarty, B. J., & Dilks, A. (December de 1978). A theoretical investigation of molecular core binding and relaxation energies in a series of oxygen-containing organic molecules of interest in the study of surface oxidation of polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 16(12), 3173-3184. doi:<https://doi.org/10.1002/pol.1978.170161212>
- Coleman, J. N. (20 de March de 2012). Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene. *Accounts of Chemical Research*, 46(1), 14-22. doi:<https://doi.org/10.1021/ar300009f>
- Colmenero Guerra, J. (2015). Estudio del efecto de la adición de carbonato de litio en las propiedades eléctricas del conductor iónico de composición $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ y su posible uso como electrolito sólido en baterías de ión-litio. (*Trabajo Fin de Grado*). Universidad Carlos III de Madrid, Getafe, España.
- Compton, O. C., & Nguyen, S. T. (23 de March de 2010). Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Nano Micro Small*, 6(6), 711-723. doi:<https://doi.org/10.1002/sml.200901934>
- Concheso Álvarez, A. (2006). Baterías de ión-litio a partir de derivados del carbón y del petróleo. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Oviedo, Oviedo, España.
- Contaval. (Febrero de 2016). *CONTAVAL*. Obtenido de <https://www.contaval.es/que-es-la-vision-artificial-y-para-que-sirve/>
- Coraux, J., N'Diaye, A. T., Busse, C., & Michely, T. (12 de January de 2008). Structural Coherency of Graphene on Ir(111). *Nano Letters*, 8(2), 565–570. doi:<https://doi.org/10.1021/nl0728874>
- Coraux, J., N'Diaye, A. T., Engler, M., Busse, C., Wall, D., Buckanie, N., . . . Michely, T. (04 de February de 2009). Growth of graphene on Ir(111). *New Journal of Physics*, 11. doi:<https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/2/023006>

- Dialnet. (06 de Octubre de 2000). *Alessandro Volta: sobre la electricidad excitada por el simple contacto de substancias conductoras de distintas especies*. Obtenido de <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2961105.pdf>
- Dirección General de Armamento y Material, S. G. (2014). Propiedades y aplicaciones del grafeno. (*Monografías del Sistema de Observación y Prospectiva Tecnológica*). Ministerio de Defensa, España. Obtenido de https://www.tecnologiaeinnovacion.defensa.gob.es/Lists/Publicaciones/Attachment/s/182/monografia_sopt_12.pdf
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (03 de November de 2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240. doi:<https://doi.org/10.1039/B917103G>
- Dubin, S., Gilje, S., Wang, K., Tung, V. C., Cha, K., Hall, A. S., . . . Kaner, R. B. (29 de June de 2010). A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS Nano*, 4(7), 3845–3852. doi:<https://doi.org/10.1021/nn100511a>
- EASE - Asociacion Europea para el almacenamiento de energia. (18 de Febrero de 2021). Obtenido de <https://ease-storage.eu/energy-storage/technologies/>, <https://www.mapfreglobalrisks.com/gerencia-riesgos-seguros/articulos/el-almacenamiento-energetico-clave-para-un-futuro-mas-eficiente/>
- EcuRed. (2021). *John Frederic Daniell*. Obtenido de https://www.ecured.cu/John_Frederic_Daniell
- Eda, G., & Chhowalla, M. (11 de June de 2010). Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Advanced Materials*, 22(22), 2392-2415. doi:<https://doi.org/10.1002/adma.200903689>
- Eda, G., Fanchini, G., & Chhowalla, M. (06 de April de 2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 3, 270–274. doi:<https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>
- Edison , T. A. (16 de July de 1901). *United States Patente n° US678722A*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US678722>
- Edison, T. A. (04 de February de 1902). *United States Patente n° US692507A*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US692507>
- Educación Endesa. (2021). Obtenido de <https://www.fundacionendesa.org/es/recursos/a201908-smart-grid>
- elDiario.es. (21 de Mayo de 2015). *De la pila de Volta al Powerwall de Elon Musk: breve historia de las baterías*. Obtenido de https://www.eldiario.es/hojaderouter/ciencia/bateria-pila-historia-tesla-powerwall_1_2671125.html
- Emilia Strunz, M. (2009). Pilas: mitos y realidades. (*Tesis de Grado*). Instituto Tecnológico de Buenos Aires - ITBA, Buenos Aires, Argentina. Obtenido de <https://ri.itba.edu.ar/bitstream/handle/123456789/543/S927%20-%20Pilas%20mitos%20y%20realidades.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., . . . Seyller, T. (08 de February de 2009). Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials*, 8, 203–207. doi:10.1038 / nmat2382
- Equipos y Laboratorio de Colombia. (23 de Marzo de 2021). *Productos Homogeneizadores*. Obtenido de HOMOGENEIZADOR POR ULTRASONIDOS - INVYMEN - 5059600: <https://www.equiposylaboratorio.com/portal/productos/homogeneizador-por-ultrasonidos-invymen-5059600>
- Fernández García, M., Soria García Ramos, M. L., & Trinidad Lopez, F. (17 de Agosto de 2010). *España Patente n° ES2344060T3*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/ES2344060T3/es>
- Fernandez Merino, M. J. (2013). Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Oviedo, Oviedo, España. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10261/85675>
- Fernández Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar Rodil, S., Solis Fernández, P., Martínez Alonso, A., & Tascón, J. M. (04 de March de 2010). Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426–6432. doi:<https://doi.org/10.1021/jp100603h>
- Fernández Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar Rodil, S., Solís Fernández, P., Martínez Alonso, A., & Tascón, J. M. (04 de March de 2010). Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426–6432. doi:<https://doi.org/10.1021/jp100603h>
- Forbeaux, I., Themlin, J. M., & Debever, J. M. (15 de December de 1998). Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure. *Physical Review B*, 58(24), 16396–16406. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.16396>
- Fowler, R. J. (1994). *Electricidad: principios y aplicaciones*. New York, Estados Unidos: Editorial Reverté. Obtenido de <https://books.google.es/books?id=LdzhG3XZd2IC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>
- Freepik. (2020). Obtenido de https://www.freepik.es/fotos-premium/hombre-oficina-tarjeta-identificacion-escanear-maquina-sistema-control-acceso_9449162.htm
- Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L., & Ajayan, P. M. (05 de July de 2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1, 403–408. doi:<https://doi.org/10.1038/nchem.281>
- Gao, X., Jang, J., & Nagase, S. (21 de January de 2010). Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 832–842. doi:<https://doi.org/10.1021/jp909284g>

- García Bello, D. (20 de Febrero de 2020). *CUADERNO DE CULTURA CIENTÍFICA*. Obtenido de Así funcionan las baterías de litio: <https://culturacientifica.com/2020/02/20/asi-funcionan-las-baterias-de-litio/>
- García Gorriá, A. (2017). Tecnologías de Almacenamiento de Energía en la Red Eléctrica. (*Tesis de Grado*). Universidad de Cantabria, Santander, España. Obtenido de <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/12027/396460.pdf?sequence=1&isAllowed=y#:~:text=Las%20principales%20formas%20de%20energ%C3%ADas,geot%C3%A9rmica%20y%20las%20energ%C3%ADas%20marinas.&text=%EF%82%B7%20Energ%C3%ADa%20renovable%3A%20>
- García Martínez, V. (2013). Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. (*Tesis de Maestría*). Universidad de Oviedo, Oviedo, España. Obtenido de <https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/19083>
- García Pampamallco, D., & Ochoa Ciña, E. (2018). Recuperación de hidróxido de zinc, sulfuro de manganeso y óxido de plata a partir de pilas (alcalinas D-2, ácidas AAA, y pilas de botón). (*Tesis de Licenciatura*). Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa, Perú. Obtenido de <http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/9338/QUgapadm%26occiel.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Gasner, C. (15 de November de 1887). *Alemania Patente n° US373064A*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US373064A/en>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (March de 2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6, 183–191. doi:<https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Godoy Medina , A., Roldán Aranda , A., Sampedro Matarín, C., Jiménez Tejada, J. A., Roldán Aranda, J. B., Carceller Beltrán , J. E., . . . Cartujo Casinello , P. (2008). *Nuevas Tecnologías en los Dispositivos Electrónicos*. Granada, España: Departamento de Electrónica y Tecnología de Computadores. Obtenido de <http://www.cartagena99.com/recursos/alumnos/apuntes/libroPIDocente.pdf>
- Gómez Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., & Kern, K. (18 de October de 2007). Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Letters*, 7(11), 3499–3503. doi:<https://doi.org/10.1021/nl072090c>
- Gómez Puerto, R., & Ramírez Solís, A. (31 de Julio de 2010). Grafeno Epitaxial y su Potencial en la Nanotrónica. *Nanociencia et Moletrónica*, 8(1), 1489-1508.
- González Carmona, J., Hernández Vozmediano, M. A., & Guinea, F. (Septiembre de 2010). Electrónica del grafeno. *Investigacion y Ciencia*, 408, 42-49. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10261/32750>, <https://digital.csic.es/bitstream/10261/32750/1/IyC-2010-Sept-Paco%20Guinea-1.pdf>
- González Jimenéz, J. R. (2015). Nanomateriales estructurados obtenidos mediante electroquímica y sonoquímica y su aplicación como electrodos de baterías de iones alcalinos. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Córdoba, Córdoba, Argentina.

- González Velázquez, V. J. (2015). Nanomateriales de Carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones. (*Tesis de Doctorado*). Universidad Carlos III de Madrid, Getafe.
- Gonzalez, I. (Febrero de 2020). Premio Nobel de Química 2019: baterías Ion-Li. *Educación Química*, 1-11. doi:10.22201/fq.18708404e.2020.1.72730
- González, M. (18 de Febrero de 2015). *Xataka*. Obtenido de Si hoy presumes de smartphone, es gracias a una rana y Alessandro Volta: <https://www.xataka.com/historia-tecnologica/si-hoy-presumes-de-smartphone-es-gracias-a-una-rana-y-alessandro-volta>
- Gonzalo García. (09 de Marzo de 2020). Baterías de electrolito sólido. *Baterías de litio-vidrio: tres veces más de capacidad energética y vida infinita*. Obtenido de Baterías de litio-vidrio: tres veces más de capacidad energética y vida infinita: <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/tecnologia/baterias-litio-vidrio-capacidad-energetica-vida-infinita/20200309141151033744.html>
- Goodrich Acheson, E. (1893). Carborundum: Its history, manufacture and uses. *Journal of the Franklin Institute*, 136, 279-289. doi:[https://doi.org/10.1016/0016-0032\(93\)90369-6](https://doi.org/10.1016/0016-0032(93)90369-6)
- Grabke, H. J., Paulitschke, W., Tauber, G., & Viefhaus, H. (March de 1977). Equilibrium surface segregation of dissolved nonmetal atoms on iron(100) faces. *Surface Science*, 63, 377-389. doi:[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(77\)90353-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(77)90353-3)
- Granados Ruiz, D. (2006). Nanoestructuras autoensambladas mediante epitaxia por haces moleculares de InAs sobre sustratos de GaAs(001): De los puntos cuánticos a los anillos cuánticos. (*Tesis de Doctorado*). Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Madrid, España.
- Graphenano nanotechnologies. (2017). *El grafeno: propiedades y aplicaciones*. Obtenido de <https://www.graphenano.com/uploads/2017/11/Que-es-el-grafeno.pdf>
- Graphene Square. (25 de Marzo de 2021). *¿Cómo hacer grafeno?* Obtenido de <http://www.graphenesq.com/whatis/how.asp>
- Graphene Square. (25 de Marzo de 2021). *El grafeno es*. Obtenido de <http://www.graphenesq.com/whatis/grphene.asp>
- Green, A. A., & Hersam, M. C. (25 de September de 2009). Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation. *Nano Letters*, 9(12), 4031–4036. doi:<https://doi.org/10.1021/nl902200b>
- Gregori, G., Meini, S., Méniere, Y., Pose Rodriguez, J., Rudyk, I., Bennett, S., . . . Munuera, L. (2020). *Innovation in batteries and electricity storage*. PD Communication (EPO).
- Guardia, L., Villar Rodil, S., Paredes, J. L., Rozada, R., Martínez Alonso, A., & Tascón, J. M. (March de 2012). UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene–metal nanoparticle hybrids and dye degradation. *Carbon*, 50(3), 1014-1024. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.005>

- Guembe Zabaleta, J., San Martín Biurrun, I., & Pascual Miqueleiz, J. (2016). Cálculo del estado de carga en baterías de plomo-ácido: diseño y validación experimental. (*Trabajo de Grado*). Universidad Pública de Navarra, Pamplona, España.
- Guerrero Contreras, J. (2015). Síntesis de óxido de grafeno como plataforma nanoscópica para materiales funcionales. (*Tesis de Doctorado*). Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira, Altamira, Tamaulipas, México. Obtenido de <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/14714>
- Hagstrom, S., Lyon, H. B., & Somorjai, G. A. (13 de September de 1965). Surface Structures on the Clean Platinum (100) Surface. *Physical Review Letters*, 15(11), 491. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.15.491>
- Halford, B. (09 de October de 2019). Los pioneros de las baterías de litio ganan el Premio Nobel de Química 2019. *Chemical & Engineering news (C&EN)*, 97(40). Obtenido de <https://cen.acs.org/people/nobel-prize/es-Los-pioneros-de-las-baterde/97/i40>
- Hamilton, J. C., & Blakely, J. M. (01 de January de 1980). Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co. *Surface Science*, 91(1), 199-217. doi:[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90080-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90080-1)
- Hao, C., & Chao, G. (03 de January de 2019). *China Patente n° WO2019000990A1*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/WO2019000990A1/en?q=batteries+graphene&oq=batteries+of+graphene&page=10>
- Hao, X., Linglang, Z., & Zhifei, G. (17 de May de 2019). *China Patente n° CN109768242 (A)*. Obtenido de https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=71&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20190517&CC=CN&NR=109768242A&KC=A
- Hao, Y., Bharathi, M. S., Wang, L., Liu, Y., Chen, H., Nie, S., . . . Ruoff, R. S. (08 de November de 2013). The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper. *Science*, 342(6159), 720-723. doi:10.1126/science.1243879
- Hass, J., De Heer, W. A., & Conrad, E. H. (18 de July de 2008). The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(32). doi:<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/32/323202>
- He, H., Klinowski, J., Forster, M., & Lerf, A. (24 de April de 1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 287(1-2), 53-56. doi:[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4)
- Hegyi, J., & Horváth, O. (15 de July de 2004). Photocatalytic reduction of mercury(II) and simultaneous oxidative degradation of surfactants in titanium dioxide suspensions. *From Colloids to Nanotechnology*, 125, 10-16. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-540-45119-8_2
- Hernández Gervacio, C., & Quiroz Ceballos, D. M. (2015). Grafeno: Estado del Arte. (*Tesis de Maestría*). Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Chihuahua, México.

- Hernández Rodríguez, I. (2017). Graphene Synthesis on a Surface by Molecular Beam Epitaxy Using a Carbon-Solid Source. (*Tesis de Doctorado*). UAM. Departamento de Física Teórica; CSIC. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Madrid, España. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10486/681857>
- Hernández Romero, A. (2016). Análisis económico de un sistema de almacenamiento para la disminución de desvíos de producción en un parque eólico. (*Tesis de Maestría*). Universidad de Sevilla, Sevilla, España. Obtenido de <http://hdl.handle.net/11441/49572>
- Hernandez, Y., Lotya, M., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Karlsson, L. S., . . . Coleman, J. N. (19 de February de 2009). Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 131(10), 3611-3620. doi:<https://doi.org/10.1021/ja807449u>
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., . . . Coleman, J. N. (10 de August de 2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3, 563-568. doi:<https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
- Herranz Zamorano, J. (2015). Crecimiento por Epitaxia de Haces Moleculares de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs(001) con control en su lugar de formación para su integración en microcavidades ópticas. (*Tesis de Doctorado*). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- Híbridos y eléctricos ecotecnología del vehículo. (16 de Octubre de 2019). Obtenido de <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/actualidad/cazado-culpable-formacion-dendritas-anodo-baterias-litio/20191016171025030861.html>
- Hofmann, U., & Holst, R. (12 de April de 1939). Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 72(4), 754-771. doi:<https://doi.org/10.1002/cber.19390720417>
- Huanguang, L., Zhifu, L., Rong, S., Hongjie, X., & Haixiu, Y. (11 de May de 2018). *China Patente* n° CN108023059 (A). Obtenido de https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=413&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20180511&CC=CN&NR=108023059A&KC=A
- Hummers Jr. , W. S., & Offeman, R. E. (01 de March de 1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339. doi:<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Huryve Hobaye, H. (11 de Septiembre de 2019). *Quora*. Obtenido de ¿Cuáles son los componentes de una pila alcalina?: <https://es.quora.com/Cu%C3%A1les-son-los-componentes-de-una-pila-alcalina>
- Hyoung Joon, J., Jun Ho, C., Min Eui, L., & Se Youn, C. (08 de January de 2019). *South Korea Patente* n° KR20190002234 (A). Obtenido de https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=191&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20190108&CC=KR&NR=20190002234A&KC=A

- HyperPhysic. (05 de Agosto de 2021). *Baterías Carbono-Zinc*. Obtenido de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/electric/battery.html>
- IBERDROLA. (2021). *Almacenamiento Energético*. Obtenido de Almacenamiento de energía: la clave de un futuro descarbonizado: <https://www.iberdrola.com/medio-ambiente/almacenamiento-de-energia-eficiente>
- Ingemecanica. (17 de Marzo de 2021). *Tutorial n° 119*. Obtenido de Propiedades y Aplicaciones del Grafeno: <https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn119.html>
- Instituto Nacional del Carbón. (March de 2012). *L. Guardia, S. Villar-Rodil, J.I. Paredes, R. Rozada, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón*. Obtenido de "UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene-metal nanoparticle hybrids and dye degradation" en Carbon. 2012, 50, 1014: http://sitios.csic.es/web/incar-instituto-nacional-del-carbon/portada?p_p_id=contentviewerservice_WAR_alfresco_packportlet&p_p_lifecycle=1&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1-2&p_p_col_count=1&contentviewerservice_WAR_alfresco_packportlet
- inTEC-Moldes y Matrices . (2021). Obtenido de http://www.moldesymatrices.com/GRAFENO-nuevo_material_de_alta_tecnologia.html
- IUPAC. (1995). *Recommended terminology for the description of carbon as a solid* (Vol. 67). doi:<https://doi.org/10.1351/goldbook.G02683>
- Jacoby, M. (12 de April de 2010). Graphene's thermal conductivity. *Chemical & Engineering News*, 88(15), 5. doi:<https://doi.org/10.1021/cen-v088n015.p005>
- Jayasena, B., & Subbiah, S. (19 de January de 2011). A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes. *Nanoscale Research Letters*, 6(95). doi:<https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-95>
- Josh. (Diciembre de 2015). *Tecnología, invención, aplicación y más*. Obtenido de <https://medium.com/technology-invention-and-more/everything-you-need-to-know-about-artificial-neural-networks-57fac18245a1>
- Juez Suárez, J., & Cristancho Sierra, N. (2016). *Determinación de los cambios estructurales morfológicos obtenidos con imágenes de transmisión de rayos X en una batería de ion litio cuando es sometida a ciclos de carga y descarga*. Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá, Colombia. Obtenido de <https://docplayer.es/55974839-Juez-suarez-jose-yesith-cristancho-sierra-norberto.html>
- Jun, L., John P., L., Zhenguo, Y., Yuliang, C., & Xiaolin, L. (12 de April de 2012). *United States of America Patente n° US20120088154*. Obtenido de https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US73535380&_cid=P12-KE39RM-98220-83
- Jungner, E. W. (24 de March de 1900). *Reino Unido Patente n° GB189907892A*. Obtenido de

- <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/032537001/publication/GB189907892A?q=pn%3DGB189907892A>
- Jungner, E. W. (31 de December de 1900). *Suiza Patente n° CH20205A*. Obtenido de <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/004224018/publication/CH20205A?q=pn%3DCH20205A>
- Jungner, E. W. (01 de September de 1903). *Suecia Patente n° US738110A*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US738110A/en?assignee=Ernst+Waldemar+Jungner&before=priority:18991231&after=priority:18990101&oq=Ernst+Waldemar+Jungner+1899>
- Kar, B. D. (01 de August de 2020). Nanotubos de carbono como materiales de electrodos para supercondensadores. *Springer Link*, 302, 229-243. doi:10.1007/978-3-030-52359-6_9
- Katsnelson, M. I. (February de 2007). Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, 10(1-2), 20-27. doi:[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71788-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71788-6)
- Kim, B.-H., Jung-min, K., Hong, W., Hae-jin, K., Yun-seok, H., & Seong-jin, J. (24 de April de 2013). *South Korea Patente n° KR20130040541A*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/KR20130040541A/en?q=batteries+graphene&oq=batteries+of+graphene&page=10>
- Kim, H., Abdala, A. A., & Macosko, C. W. (23 de July de 2010). Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 43(16), 6515–6530. doi:<https://doi.org/10.1021/ma100572e>
- Konstantínovich Gueim, A., & Serguéievich Novosiólov, K. (2007). El ascenso del grafeno. *Nature Materials*, 183-191.
- Kónya, Z., Vesselenyi, I., Niesz, K., Kukovecz, A., Demortier, A., Fonseca, A., . . . Kiricsi, I. (17 de July de 2002). Large scale production of short functionalized carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 360(5-6), 429-435. doi:[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00900-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00900-4)
- Kopelevich, Y., & Esquinazi, P. (December de 2007). Graphene Physics in Graphite. *Advanced Materials*, 19(24), 4559-4563. doi:<https://doi.org/10.1002/adma.200702051>
- Kouichi, I., Makoto, D., & Yasushi, M. (19 de June de 2014). *United States Patente n° US 2014/0170490 A1*. Obtenido de <https://www.lens.org/lens/patent/188-253-132-294-279>
- Kroto, H. W. (14 de November de 1985). C60 : Buckminsterfullereno. *Nature*, 318, 162-163. Obtenido de <https://www.nature.com/articles/318162a0>
- Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., & Car, R. (01 de January de 2008). Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(1), 36–41. doi:<https://doi.org/10.1021/nl071822y>
- Kumar, A., & Lee, C. H. (2013). *Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends*. IntechOpen. doi:<http://dx.doi.org/10.5772/55728>

- Kwon, S. Y., Ciobanu, C. V., Petrova, V., Shenoy, V. B., Bareño, J., Gambin, V., . . . Kodambaka, S. (28 de September de 2009). Growth of semiconducting graphene on palladium. *Nano Letters*, 9(12), 3985–3990. doi:<https://doi.org/10.1021/nl902140j>
- Labal Lab Inc. (08 de Abril de 2021). *Analizadores de potencial zeta*. Obtenido de Analizadores de carga electrocinética: método electroforético: <https://lavallab.com/es/all-products/analizadores-de-potencial-zeta/#rechercheProduits>
- Labra López, L. (2012). Métodos de preparación de grafeno y derivados a partir de grafito y su incursión en la obtención de nanocompuestos polímero/grafeno. (*Tesis de Especialización*). Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, México.
- Landau, L. D. (1937). On the theory of phase transitions. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 7, 19-32. Obtenido de <https://web.archive.org/web/20151214124950/http://www.ujp.bitp.kiev.ua/files/journals/53/si/53SI08p.pdf>
- Larraz Nogués, G. L. (2016). Estudio de electrolitos sólidos para baterías de litio basados en $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.
- Lavín López, M. (2017). Definición y optimización de la síntesis de nanomateriales basados en grafeno. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Castilla - La Mancha, Ciudad Real, España.
- Lavin Lopez, M. P., Valverde, J. L., Ruiz Enrique, M. I., Sanchez Silva, L., & Romero, A. (18 de March de 2015). Thickness control of graphene deposited over polycrystalline nickel. *New Journal of Chemistry*, 39(6), 4414-4423. doi:<https://doi.org/10.1039/C5NJ00073D>
- Leclanche, G. L. (23 de April de 1867). *Francia Patente n° US64113A*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US64113A/en>
- Lee, Y., Bae, S., Jang, H., Jang, S., Zhu, S. E., Sim, S. H., . . . Ahn, J. H. (04 de January de 2010). Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films. *Nano Letters*, 10(2), 490–493. doi:<https://doi.org/10.1021/nl903272n>
- Lei, L., Shuliang, M., Mengyi, D., Zina, Z., Tengfei, Z., Guokai, Y., & Xingang, C. (12 de January de 2018). *China Patente n° CN107579222 (A)*. Obtenido de https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=463&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20180112&CC=CN&NR=107579222A&KC=A
- Leica Microsystems. (26 de Marzo de 2021). *Ultramicrotomos y crio-ultramicrotomos*. Obtenido de Ultramicrotomo Leica EM UC7: <https://www.leica-microsystems.com/products/sample-preparation-for-electron-microscopy/p/leica-em-uc7/>
- Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477–4482. doi:<https://doi.org/10.1021/jp9731821>

- Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G. (27 de January de 2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3, 101–105. doi:<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451>
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., . . . Ruoff, R. S. (05 de June de 2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932), 1312-1314. doi:10.1126/science.1171245
- Lifeng, Z., Jinzhen, Z., Yi, L., & Shouwu, G. (03 de September de 2014). *China Patente n° CN104022268*. Obtenido de https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN107375226&_cid=P11-KE0ABC-67698-39
- Lin, Y. C., Jin, C., Lee, J. C., Jen, S. F., Suenaga, K., & Chiu, P. W. (25 de February de 2011). Clean Transfer of Graphene for Isolation and Suspension. *ACS Nano*, 5(3), 2362–2368. doi:<https://doi.org/10.1021/nn200105j>
- López Iturbe, J. (2007). Depósito y caracterización de películas delgadas de materiales con aplicación en cátodos para microbaterías recargables de litio. (*Tesis de Maestría*). Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca de Lerdo, México. Obtenido de https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/38/093/38093097.pdf?r=1&r=1
- Lotya, M., King, P. J., Khan, U., De, S., & Coleman, J. N. (10 de May de 2010). High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions. *ACS Nano*, 4(6), 3155–3162. doi:<https://doi.org/10.1021/nn1005304>
- Loubes, M. A. (2015). Molienda seca y húmeda de arroz en molino planetario. Cinética de la molienda, efecto de las condiciones de molienda en las propiedades funcionales de la harina y del almidón y diseño de mezclas para pastas sin gluten. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina. Obtenido de https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis_n5660_Loubes.pdf
- Lu, X., Ruoff, R. S., Huang, H., & Yu, M. (1999). Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology*, 10(3), 269. doi:<https://doi.org/10.1088/0957-4484/10/3/308>
- Lv, W., Tang, D. M., He, Y. B., You, C. H., Shi, Z. Q., Chen, X. C., . . . Yang, Q. H. (13 de October de 2009). Low-Temperature Exfoliated Graphenes: Vacuum-Promoted Exfoliation and Electrochemical Energy Storage. *ACS Nano*, 3(11), 3730–3736. doi:<https://doi.org/10.1021/nn900933u>
- M&M Instrumentos Técnicos. (23 de Marzo de 2021). *Baño ultrasonido análogo con temperatura serie ps j&g scientific*. Obtenido de <https://www.myminstrumentostecnicos.com/producto/bano-ultrasonido-con-temperatura-jg-scientific/>
- MACPETADOS. (12 de Abril de 2016). *Hablemos de Grafeno*. Obtenido de <http://macpetados.blogspot.com/2016/04/hablemos-de-grafeno.html>
- Mamani Pari, D. (2018). Integración de las Energías Renovables como Generación Distribuida en Redes Eléctricas Inteligentes en media Tensión en la Región del

- Cusco. (*Tesis de Maestría*). Universidad Andina Néstor Cáceres Velásquez, Juliaca, Perú. Obtenido de <http://repositorio.uancv.edu.pe/handle/UANCV/2265>
- Mao, S., Pu, H., & Chen, J. (12 de January de 2012). Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. *RSC Advances*, 2(7), 2643-2662. doi:<https://doi.org/10.1039/C2RA00663D>
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., . . . Tour, J. M. (22 de July de 2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. doi:<https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Martín Chicharro, G. (2016). Sistemas de Almacenamiento de Energía. (*Tesis de Grado*). Universidad de Valladolid, Valladolid, España.
- Martín Martínez, M. J. (2006). *Materiales Electrónicos, 2006-2007*. Salamanca, España: Universidad de Salamanca (España). Open Course Ware. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10366/83429>
- Martín Palma, R. J., & Lakhtakia, A. (2013). Chapter 15 - Vapor-Deposition Techniques. *Engineered Biomimicry*, 383-398. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415995-2.00015-5>
- Martínez Bertran, J. (2017). Métodos de estimación del estado de carga de baterías electroquímicas. (*Trabajo de Grado*). Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona, Barcelona, España.
- Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M. (10 de November de 2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324-3334. doi:<https://doi.org/10.1039/C0JM02126A>
- Mayora Curzio, C. A. (2014). Estudio de viabilidad de una planta de producción de grafeno. (*Proyecto/Trabajo final de carrera*). Universidad Politécnica de Catalunya, UPC, Barcelona , España. Obtenido de <http://hdl.handle.net/2099.1/22284>
- McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., . . . Aksay, I. A. (25 de May de 2007). Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials*, 19(18), 4396–4404. doi:<https://doi.org/10.1021/cm0630800>
- Mechanical Engineering Online. (17 de March de 2010). *Graphene, grapnene technology, graphene the material of future*. Obtenido de Graphene review, graphene properties, graphene production: <https://harshparmar.wordpress.com/2010/03/17/grapnene-technology/>
- Meetings-Electrónica de calidad. (23 de Mayo de 2018). *Nanotubo de carbono ¿Que es?* Obtenido de <https://meetthings.com/blog/index.php/23-05-2015/nanotubo-de-carbono-que-es/>
- Méndez Medrano, M. G., Rosu, H. C., & Torres González, L. A. (Abril-Mayo de 2012). Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. *Acta Universitaria*, 22(3), 20-23. Obtenido de <https://www.redalyc.org/revista.oa?id=416>

- Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J., & Roth, S. (01 de March de 2007). The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446, 60–63. doi:<https://doi.org/10.1038/nature05545>
- Minerales y Rocas. (2021). *Grafito*. Obtenido de <https://mineralesyrocas.com/grafito/>
- Mingjie, Z., Xinsheng, Y., & Yaobing, W. (15 de January de 2014). *China Patente n° CN103508446*. Obtenido de <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN98006595&tab=NATIO> NALBIBLIO
- Mírez Tarrillo, J. (2012). Sistemas de almacenamiento de energía. *XIX Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XIX- SPES)*, 1-9.
- Mizushima, K., Wiseman, P., Wiseman, P. J., & Goodenough, J. B. (June de 1980). Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6), 783-789. doi:[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4)
- Mohana Reddy, A. L., Srivastava, A., Gowda, S. R., Gullapalli, H., Dubey, M., & Ajayan, P. M. (08 de October de 2010). Synthesis Of Nitrogen-Doped Graphene Films For Lithium Battery Application. *ACS Nano*, 4(11), 6337–6342. doi:<https://doi.org/10.1021/nn101926g>
- MoleQla. (Marzo de 2011). Número 1. *Revista de Química de la Universidad Pablo de Olavide*, 0-88. Obtenido de https://www.upo.es/cms1/export/sites/upo/moleqla/documentos/Numero_Uno.pdf
- Morales Quintana, L. (2007). Estudio del proceso de transferencia de calor convectivo en nanofluidos. (*Trabajo de Investigación*). Universidad del Norte, Barranquilla, Colombia. Obtenido de <https://manglar.uninorte.edu.co/bitstream/handle/10584/113/7919687.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Moreno Villegas, N. (2015). Estudio de carbones como electrodos en baterías litio-azufre de alta densidad de energía. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Córdoba, Córdoba, Argentina.
- Mouras, S., Hamwi, A., Djurado, D., & Cousseins, J.-C. (1987). Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides. *Revue de Chimie minérale*, 24, 572. Obtenido de https://www.researchgate.net/profile/Sylvie-Mouras/publication/277997801_Synthesis_of_first_stage_graphite_intercalation_compounds_with_fluorides/links/59dbcc57aca2728e2018301f/Synthesis-of-first-stage-graphite-intercalation-compounds-with-fluorides.pdf
- Muñoz Gómez, R. (2018). Síntesis de grafeno sobre sustratos dieléctricos mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma. (*Tesis de Doctorado*). Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Madrid, España.
- Nahli Yahloul, K. (2015). Síntesis y Caracterización de electrolitos poliméricos en fase gel compuestos de líquidos iónicos y PvdF-HDF. (*Tesis de Maestría*). Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, España.

- Nakajima, T., & Matsuo, Y. (1994). Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*, 32(3), 469-475. doi:[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90168-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90168-6)
- Nakajima, T., Koh, M., & Takashima, M. (1998). Electrochemical behavior of carbon alloy CxN prepared by CVD using a nickel catalyst. *Electrochimica Acta*, 43(8), 883-891. doi:[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00263-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00263-6)
- Nakano, M. (23 de July de 2020). *United States of America Patente n° US20200235404*. Obtenido de https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US300132505&_cid=P12-KE3A2U-01998-86
- Nanotec. (11 de Enero de 2019). *Tecnología, ordenadores y actualidad*. Obtenido de ¿Qué son los nanotubos de carbono?: <http://www.nanotec.es/que-son-los-nanotubos-de-carbono/#:~:text=de%20capas%20conc%C3%A9ntricas,-,Nanotubos%3A%20Aplicaciones,que%20los%20cables%20de%20cobre.>
- NeCLO. (28 de Abril de 2018). *Ciencia y Cultura al Máximo*. Obtenido de Ciclo de reparación y mantenimiento de todo tipo de acumuladores y baterías: <https://www.negocioscontraobsolescencia.com/taller/la-verdad-sobre-reparar-baterias-de-plomo-acido-te-tratan-como-si-fueras-idiota-1era-parte-irresponsabilidad-teoria-y-riesgos>
- Nethravathi, C., & Rajamathi, M. (November de 2008). Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*, 46(14), 1994-1998. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.08.013>
- Ng, Y. H., Iwase, A., Kudo, A., & Amal, R. (17 de August de 2010). Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO₄ Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(17), 2607–2612. doi:<https://doi.org/10.1021/jz100978u>
- Ning, D., Jian, W., Peiyu, S., Eiichiro, T., Yasuo, K., & Koki, M. (21 de December de 2016). *Japan Patente n° EP3105807*. Obtenido de https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=EP189844945&_cid=P12-KDXP0Q-51852-19
- Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M. E., McWilliams, J. L., Hamon, M. A., & Haddon, R. C. (19 de May de 2006). Solution Properties of Graphite and Graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7720–7721. doi:<https://doi.org/10.1021/ja060680r>
- Novoselov, K. S. (22 de October de 2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666-669. doi:10.1126/science.1102896
- Novoselov, K. S. (2011). Graphene: The Magic of Flat Carbon. *The Electrochemical Society Interface*, 45-46. Obtenido de https://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spr11/spr11_p045-046.pdf
- Novoselov, K. S., & Castro Neto, A. H. (31 de January de 2012). Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Physica Scripta*, 2012(T146). doi:<https://doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T146/014006>

- Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (10 de October de 2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490, 192–200. doi:<https://doi.org/10.1038/nature11458>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., . . . Firsov, A. A. (10 de November de 2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438, 197–200. doi:<https://doi.org/10.1038/nature04233>
- Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., & Geim, A. K. (26 de July de 2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)*, 102(30), 10451–10453. doi:<https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>
- Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., & Geim, A. K. (26 de July de 2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 10451–10453. doi:<https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>
- Ocaña Martín, N. S. (2016). El grafeno en el tratamiento del cáncer. (*Trabajo Fin de Grado*). Universidad Complutense, Madrid, España. Obtenido de <http://147.96.70.122/Web/TFG/TFG/Memoria/NATALIA%20SANCHEZ-OCA%C3%91A%20MARTIN.pdf>
- Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K., & Rotenberg, E. (18 de August de 2006). Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene. *Science*, 313(5789), 951–954. doi:10.1126/science.1130681
- Ojeda Pereira, D. R., & Ortiz Pineda, L. F. (2017). Diseño y construcción de un prototipo de batería recargable para una bicicleta eléctrica tipo trike mediante el uso de baterías recicladas de ion de litio 18650. (*Tesis de Titulación*). Universidad Politécnica Salesiana Sede Cuenca, Cuenca, Ecuador. Obtenido de <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/13637/1/UPS-CT006930.pdf>
- Olivares, F., Garín, C., & Segura, R. (10 de Septiembre de 2014). Síntesis de grafeno de pocas capas en sustratos de cobre. *Conference: III CONGRESO NACIONAL DE NANOTECNOLOGIA*. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/281591160_Sintesis_de_grafeno_de_pocas_capas_en_sustratos_de_cobre
- Openstax. (2016). *Chemistry: Atoms First 2e*. BCcampus. Obtenido de <https://openstax.org/books/chemistry-atoms-first-2e/pages/16-5-batteries-and-fuel-cells>
- Orellana Gomez, C. A. (2018). Estudio de métodos alternativos de producción de grafeno. (*Tesis de Doctorado*). Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile. Obtenido de <https://repositorio.usm.cl/handle/11673/42603>
- Orlita, M., Faugeras, C., Plochocka, P., Neugebauer, P., Martinez, G., Maude, D. K., . . . Potemski, M. (29 de December de 2008). Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene. *Physical Review Letters*, 101. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.267601>

- Ortiz Gonzalez, J. D. (2020). Diseño y construcción de una batería ion-aluminio con capacidad de carga rápida. (*Tesis de Maestría*). Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. Obtenido de <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/78452/1152206538.2020.pdf?sequence=4&isAllowed=y>
- Oshima, C., & Nagashima, A. (1997). Películas epitaxiales ultrafinas de grafito y nitruro de boro hexagonal sobre superficies sólidas. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9, 1. doi:<https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/1/004>
- Osorio Mancilla, J. M. (2016). Preparación de materiales grafénicos para su uso como electrodos en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía. (*Tesis de Maestría*). Universidad de Oviedo, Oviedo, España.
- Otero, M. (2018). Desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados con aplicación en baterías de ion-litio. (*Tesis de Doctorado*). Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina. Obtenido de <https://rdu.unc.edu.ar/bitstream/handle/11086/6896/MO-Tesis.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Ovshinsky, S. R., Sapru, K., Reichman, B., & Reger, A. (18 de November de 1986). *United States Patente n° US4623597A*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US4623597A/en?q=rechargeable+battery+and+electrode+used&inventor=Stanford&before=priority:19821231&after=priority:19820101&oq=rechargeable+battery+and+electrode+used+therein+1982+Stanford>
- Pachamango Bautista, T. G., & Zapata Revoredo, L. F. (Diciembre de 2018). Propiedades del grafeno y sus aplicaciones en el campo energético. 23(26), 187-198. doi:10.24265/campus.2018.v23n26.08
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., & Goodenough, J. B. (April de 1997). Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(4), 1188-1194. doi:10.1149/1.1837571
- Padrón Jabib, F. (2013). Baterías: Estados del arte y vigilancia tecnológica 2013. (*Tesis de Título*). Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia. Obtenido de https://repository.upb.edu.co/bitstream/handle/20.500.11912/1536/BAT%20ER%C3%8DAS_ESTADO%20DEL%20ARTE%20Y%20VIGILANCIA%20TECNOL%C3%93GICA%202013.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Pardo, C. J. (Diciembre de 2017). *VISION POR COMPUTADOR*. Obtenido de <https://carlosjuliopardoblog.wordpress.com/2017/12/04/hog-histograma-de-gradientes-orientados/>
- Paredes, J. I., Villar Rodil, S., Fernández Merino, M. J., Guardia, L., Martínez Alonso, A., & Tascón, J. M. (2011). Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 21(2), 298-306. doi:<https://doi.org/10.1039/C0JM01717E>
- Paredes, J. I., Villar Rodil, S., Martínez Alonso, A., & Tascón, J. M. (29 de August de 2008). Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir*, 24(19), 10560–10564. doi:<https://doi.org/10.1021/la801744a>

- Paredes, J. I., Villar Rodil, S., Solís Fernández, P., Martínez Alonso, A., & Tascón, J. M. (02 de April de 2009). Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide. *Langmuir*, 25(10), 5957–5968. doi:<https://doi.org/10.1021/la804216z>
- Park, S., & Ruoff, R. S. (29 de March de 2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4, 217–224. doi:<https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>
- Park, S., An, J., Jung, I., Piner, R. D., An, S. J., Li, X., . . . Ruoff, R. S. (05 de March de 2009). Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. *Nano Letters*, 9(4), 1593–1597. doi:<https://doi.org/10.1021/nl803798y>
- Pei, S., & Cheng, H. M. (August de 2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210–3228. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
- Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W., & Cheng, H. M. (December de 2010). Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 48(15), 4466–4474. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.006>
- Peierls, R. E. (1935). Quelques propriétés typiques des corps solides. *Annales de l'institut Henri Poincaré*, 5, 177–222. Obtenido de <https://eudml.org/doc/78996>, http://archive.numdam.org/article/AIHP_1935__5_3_177_0.pdf
- Pengran, G., Nonghua, Z., & Bin, P. (20 de May de 2015). *China Patente n° CN104638248*. Obtenido de <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN137634592&tab=NATLONALBIBLIO>
- Penuelas, J., Ouerghi, A., Lucot, D., David, C., Gierak, J., Estrade Szwarckopf, H., & Andreazza Vignolle, C. (21 de January de 2009). Surface morphology and characterization of thin graphene films on SiC vicinal substrate. *Physical Review B*, 79. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.033408>
- Pichon, A. (14 de November de 2008). Chemical peel. *Nature Chemistry*. doi:<https://doi.org/10.1038/nchem.88>
- Polín Peña, G. L. (2016). Propiedades mecánicas de membranas de grafeno: consecuencias de la inducción controlada de defectos. (*Tesis de Doctorado*). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España. Obtenido de https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/674900/lopez_polin_pena_guillermo.pdf?sequence=1
- Qu, L., Liu, Y., Baek, J. B., & Dai, L. (15 de February de 2010). Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano*, 4(3), 1321–1326. doi:<https://doi.org/10.1021/nn901850u>
- Quanhong, Y., Cheng, Z., Shuzhang, N., Conghui, Y., Wei, L., Baohua, L., & Feiyu, K. (26 de April de 2018). *China Patente n° WO2018072275 (A1)*. Obtenido de <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=415&ND=3&adjace>

nt=true&locale=en_EP&FT=D&date=20180426&CC=WO&NR=2018072275A1&KC=A1

- Quisbert Bravo, A. A. (2016). El grafeno y su impacto en el desarrollo productivo de la industria minera en bolivia. (*Tesis de Grado*). Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia.
- Ramón Morante, J. (2014). *El almacenamiento de la electricidad* (1ª ed.). España, Cataluña: Fundación Gas Natural Fenosa. Obtenido de <https://www.fundacionnaturgy.org/>
- REAL ACADEMIA ESPAÑOLA. (06 de Marzo de 2021). *Diccionario de la lengua española*. Obtenido de <https://dle.rae.es/bater%C3%ADa#2G6jP7N>
- Red Eléctrica de España. (01 de 07 de 2021). *Almacenamiento energético*. Obtenido de <https://www.ree.es/es/red21/almacenamiento-energetico>
- Rejón García , L., & Azcárraga Ramos, C. (2016). Aplicación de nanomateriales en el almacenamiento de energía. *Boletín IIE*, págs. 114-119.
- Retsch. (27 de Marzo de 2021). *Productos*. Obtenido de Molino planetario de bolas PM 100: <https://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-de-bolas/molinos-planetarios-bolas-pm-100/funcionamiento-caracteristicas/>
- Robinson, J. T., Perkins, F. K., Snow, E. S., Wei, Z., & Sheehan, P. E. (03 de September de 2008). Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors. *Nano Letters*, 8(10), 3137–3140. doi:<https://doi.org/10.1021/nl8013007>
- Rodríguez González, C. (2012). Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos. (*Tesis de Doctorado*). Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México.
- Rodríguez González, C., & Kharissova, O. V. (2008). Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierías*, 11(38), 17-23. Obtenido de <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/10375>
- Rodríguez González, J. A., Fernández Tavizón, S., Mercado Silva, J., & Zuñiga Coronado, I. N. (22 de Junio de 2017). *México Patente n° WO2017105208A1*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/WO2017105208A1/es>
- Rodríguez Pastor, I. (2014). Tratamientos de purificación y acondicionamiento de grafenos para el desarrollo de aplicaciones. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Alicante, Alicante, España. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10045/83735>
- Rodríguez Villalón, A. (2016). Grafeno: síntesis, propiedades y aplicaciones biomédicas. (*Trabajo de Fin de Grado*). Universidad Complutense, Madrid. Obtenido de <http://147.96.70.122/Web/TFG/TFG/Memoria/ALBA%20RODRIGUEZ%20VILLALON.pdf>, <https://eprints.ucm.es/id/eprint/50453/>
- Rollings, E., Gweon, G. H., Zhou, S. Y., Mun, B. S., McChesney, J. L., Hussain, B. S., . . . Lanzara, A. (September–October de 2006). Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(9-10), 2172-2177. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.05.010>

- Romero Gómez, R. (2015). Síntesis de Grafeno Derivado Químicamente mediante la Reducción Química de Óxido de Grafeno. (*Tesis de Maestría*). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., San Luis Potosí, México. Obtenido de <https://repositorio.ipicyt.edu.mx/handle/11627/3019>
- Rozada, R., Paredes, J. I., Villar Rodil, S., Martínez Alonso, A., & Tascón, J. M. (21 de February de 2013). Towards full repair of defects in reduced graphene oxide films by two-step graphitization. *Nano Research*, 6, 216–233. doi:<https://doi.org/10.1007/s12274-013-0298-6>
- Ruess, G. (June de 1947). Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 76, 381–417. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00898987>
- Ruiz, F. C. (2009). Almacenamiento electroquímico de energía en aleaciones formadoras de hidruro. (*Tesis de Doctorado*). Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche, Argentina. Obtenido de <http://campi.cab.cnea.gov.ar/fulltext/ft20939.pdf>
- Ruoff, R. S., Lu, X., Yu, M., & Huang, H. (18 de January de 1999). Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology*, 10(3). doi:<https://doi.org/10.1088/0957-4484/10/3/308>
- Ruoff, R. S., Nemchuk, N., Huang, H., & Lu, X. (1999). Patterning of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching. *Applied Physics Letters (APL)*, 75, 193. doi:<https://doi.org/10.1063/1.124316>
- SAMSUNG SDI. (07 de Marzo de 2021). SAMSUNG. Obtenido de TECNOLOGÍA: <https://www.samsungsd.com/column/technology/detail/56462.html?listType=gallery>
- Sánchez Migallón, Á. (2016). Sistemas de almacenamiento de energía basados en baterías y supercondensadores. (*Tesis de Grado*). Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, España. Obtenido de <https://ebuah.uah.es/dspace/bitstream/handle/10017/27921/TFG-Cort%C3%A9s-S%C3%A1nchez-Migall%C3%B3n-2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Sánchez-Migallón, Á. (2016). Sistemas de almacenamiento de energía basados en baterías y supercondensadores. (*Trabajo de Grado*). Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, España.
- Savage, N. (14 de March de 2012). Materials science: Super carbon. *Nature*, 483, S30–S31. doi:<https://doi.org/10.1038/483S30a>
- Schaefer, T. (03 de October de 2013). *United States Patente n° US20130260189A1*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US20130260189A1/en?q=batteries+graphene&fq=batteries+of+graphene&page=9>
- Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera Alonso, M., Adamson, D. H., . . . Aksay, I. A. (11 de April de 2006). Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535–8539. doi:<https://doi.org/10.1021/jp060936f>

- Scholz, W., & Boehm, H. P. (October de 1969). Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 369(3-6), 327-340. doi:https://doi.org/10.1002/zaac.19693690322
- Science. (30 de July de 1881). PLANTÉ AND FAURE BATTERIES. *Science*, 2(58), 359-360. doi:10.1126 / science.os-2.58.359
- Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Li, N., Ma, H., & Ye, M. (04 de January de 2010). One Step Synthesis of Graphene Oxide–Magnetic Nanoparticle Composite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(3), 1498–1503. doi:https://doi.org/10.1021/jp909756r
- Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., . . . Lee, Y. H. (23 de June de 2009). Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987-1992. doi:https://doi.org/10.1002/adfm.200900167
- Shuai Wu, Z., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., & Cheng, H. M. (February de 2009). Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon*, 47(2), 493-499. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.031
- Si, Y., & Samulski, E. T. (23 de May de 2008). Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Letters*, 8(6), 1679–1682. doi:https://doi.org/10.1021/nl080604h
- Solís Fernández, P. (2011). Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno. (Tesis de Doctorado). Universidad de Oviedo, Oviedo, España.
- Soo Kim, K., Zhao, Y., Jang, H., Yoon Lee, S., Min Kim, J., Kim, K., . . . Hee Hong, B. (14 de January de 2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457, 706-710. doi:https://doi.org/10.1038/nature07719
- Soria Ludeña, M. F. (2015). Aplicaciones del grafeno en biotecnología. (Tesis de Licenciatura). Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador. Obtenido de <http://repositorio.puce.edu.ec/handle/22000/8729>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhass, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., . . . Ruoff, R. S. (June de 2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558-1565. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034
- Stankovich, S., Piner, R. D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2006). Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*, 16(2), 155-158. doi:https://doi.org/10.1039/B512799H
- Staudenmaier, L. (May-August de 1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487. doi:https://doi.org/10.1002/cber.18980310237
- Stempel, R. C., Ovshinsky, S. R., Gifford, P. R., & Corrigan, D. (November de 1998). Nickel metal hydride: ready to serve. *IEEE Spectrum*, 35, 29-34. doi:10.1109/6.730517

- Subrahmanyam, K. S., Vivekchand, S. R., Govindaraj, A., & Rao, C. N. (2008). A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *Journal of Materials Chemistry*, 18(13), 1517-1523. doi:<https://doi.org/10.1039/B716536F>
- Sumio, I. (07 de Noviembre de 1991). Microtúbulos helicoidales de carbono gráfico. *Nature*, 354, 56-58. Obtenido de <https://www.nature.com/articles/354056a0>
- Suryanarayana, C. (January de 2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1-2), 1-184. doi:[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- Sutter, P. (March de 2009). How silicon leaves the scene. *Nature Materials*, 8, 171-172. doi:<https://doi.org/10.1038/nmat2392>
- Sutter, P. W., Flege, J. I., & Sutter, E. A. (06 de April de 2008). Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials*, 7, 406–411. doi:<https://doi.org/10.1038/nmat2166>
- Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., & Dékány, I. (04 de May de 2006). Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chemistry of Materials*, 18(11), 2740–2749. doi:<https://doi.org/10.1021/cm060258+>
- Tamaki, E., Kubota, Y., Kawamura, H., Yang, H., & Hara, M. (19 de November de 2015). *United States of America Patente n° US20150333320*. Obtenido de https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US208310465&_cid=P11-KE1X0W-09938-66
- Tébar Martínez, E. (2017). *Análisis energético de un sistema de almacenamiento de electricidad en batería mediante energías renovables con característica de modularidad e intercambiabilidad en vehículos eléctricos*. Universidad de Alicante, Alicante, España. Obtenido de <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/73469>, https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/73469/1/tesis_enrique_miguel_tebar_martinez.pdf
- Tedesco, J. L., Jernigan, G. G., Culbertson, J. C., Hite, J. K., Yang, Y., Daniels, K. M., . . . Gaskill, D. K. (01 de June de 2010). Morphology characterization of argon-mediated epitaxial graphene on C-face SiC. *Applied Physics Letters*, 96(22). doi:<https://doi.org/10.1063/1.3442903>
- Tejedor Jorge, P. (2021). Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. *MBE de Semiconductores III-V*. Madrid, España. Obtenido de <http://www.icmm.csic.es/es/divulgacion/posters/NANO-Semiconductores.pdf>
- Terrones, M., Martín, O., González, M., Pozuelo, J., Serrano, B., Cabanelas, J. C., . . . Baselga, J. (23 de November de 2011). Interphases in graphene polymer-based nanocomposites: achievements and challenges. *Advanced Materials*, 23(44), 5302-5310. doi:<https://doi.org/10.1002/adma.201102036>
- The Economist. (14 de Agosto de 2017). Obtenido de <https://www.economist.com/graphic-detail/2017/08/14/the-growth-of-lithium-ion-battery-power>
- The Graphene Box. (05 de Abril de 2021). *Métodos de Síntesis del Óxido de Grafeno*. Obtenido de Documentación Técnica:

- <https://www.thegraphenebox.com/es/documentacion-tecnica/metodos-de-sintesis-del-oxido-de-grafeno-26>
- The Nobel Prize. (14 de March de 2021). Akira Yoshino. Obtenido de Facts: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/yoshino/facts/>
- The Nobel Prize. (12 de Marzo de 2021). Física. Obtenido de El Premio Nobel de Física 2010: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>
- The Royal Swedish Academy of Sciences. (2019). Obtenido de <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/popular-chemistryprize2019.pdf>, <https://culturacientifica.com/2020/02/20/asi-funcionan-las-baterias-de-litio/>
- Tour, J. M. (23 de August de 2014). Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics. *Chemistry of Materials*, 26(1), 163-171. doi:<https://doi.org/10.1021/cm402179h>
- Tovar Martínez, E. (2017). Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno reducido y dopado con N mediante un Proceso Solvotérmico. (*Tesis de Maestría*). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., San Luis Potosí, México. Obtenido de <https://repositorio.ipicyt.edu.mx/handle/11627/3102>
- Tung, V. C., Allen, M. J., Yang, Y., & Kaner, R. B. (09 de November de 2009). High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology*, 4, 25-29. doi:<https://doi.org/10.1038/nnano.2008.329>
- Urry, L. F. (1960). Suiza Patente n° CH345672A. Obtenido de <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/021877218/publication/CH345672A?q=pn%3DCH345672A>
- Vadukumpully, S., Paul, J., & Valiyaveetil, S. (November de 2009). Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes. *Carbon*, 47(14), 3288-3294. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.07.049>
- Valencia Giraldo, A. (2011). El Grafeno. *Revista Colombiana de Materiales*, 1-24.
- Valverde Isorna, L. (2013). Gestión de energía en sistemas con fuentes renovables y almacenamiento de energía basado en hidrógeno mediante control predictivo. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Sevilla, Sevilla, España. Obtenido de https://idus.us.es/bitstream/handle/11441/52296/TESIS%20%20LUIS%20VALVERDE%20INTERNATIONAL_MENTION_25_02_2016.pdf?sequence=1
- Van Bommel, A. J., Crombeen, J. E., & Van Tooren, A. (02 de March de 1975). LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface. *Surface Science*, 48(2), 463-472. doi:[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90419-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90419-7)
- Varchon, F., Feng, R., Hass, J., Li, X., Ngoc Nguyen, B., Naud, C., . . . Conrad, E. H. (20 de September de 2007). Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate. *Physical Review Letters*, 99. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.126805>
- Vargas Ceballos, Ó. A. (2013). Estudio de materiales basados en grafeno para su uso como ánodos en baterías de Li-ión. (*Tesis de Doctorado*). Universidad de Córdoba, Córdoba, Argentina. Obtenido de

<https://helvia.uco.es/bitstream/handle/10396/11576/2014000000901.pdf?sequence=1>

- Vargas, M. (05 de Agosto de 2021). *Ciencia Fácil*. Obtenido de Generador electrostatico y botella de leyden de frasco de película: <https://www.cienciafacil.com/BotellaDeLeyden.html>
- Vasilievna Kharissova, O., & Ortiz Méndez, U. (2002). La estructura del fullereno C60 y sus aplicaciones. *Ciencia UANL*, 475-479. Obtenido de <https://www.redalyc.org/pdf/402/40250407.pdf>
- Vásquez de Parga, A. L., Calleja, F., Borca, B., Passeggi, M. C., Hinarejos, J. J., Guinea, F., & Miranda, R. (07 de February de 2008). Periodically Rippled Graphene: Growth and Spatially Resolved Electronic Structure. *Physical Review Letters*, 100(5). doi:10.1103 / PhysRevLett.100.056807
- Vélez Santa, J. (2015). Desarrollo de electrodos y electrolitos para baterías sólidas de ión litio en lámina delgada obtenidos por sol-gel. (*Tesis de Doctorado*). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- Villar Rodil, S., Paredes, J. I., Martínez Alonso, A., & Tascón, J. M. (28 de April de 2009). Preparation of graphene dispersions and graphene-polymer composites in organic media. *Journal of Materials Chemistry*, 19(22), 3591-3593. doi:<https://doi.org/10.1039/B904935E>
- Wallace, P. R. (01 de May de 1947). The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71, 622. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
- Wang, G., Shen, X., Wang, B., Yao, J., & Park, J. (April de 2009). Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets. *Carbon*, 47(5), 1359-1364. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.027>
- Wang, H., Robinson, J. T., Li, X., & Dai, H. (06 de July de 2009). Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets. *Journal of the American Chemical Society*, 131(29), 9910–9911. doi:<https://doi.org/10.1021/ja904251p>
- Wang, R., Wang, Y., Xu, C., Sun, J., & Gao, L. (15 de November de 2013). Facile one-step hydrazine-assisted solvothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide: reduction effect and mechanisms. *RSC Advances*, 3(4), 1194-1200. doi:<https://doi.org/10.1039/C2RA21825A>
- Wang, X., Zhi, L., & Müllen, K. (01 de January de 2008). Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, 8(1), 323–327. doi:<https://doi.org/10.1021/nl072838r>
- Wang, Y., Jang, B., He, H., & Zhamu, A. (07 de February de 2017). *United States Patente n° US9564630B2*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US9564630B2/en?q=batteries+graphene&oq=batteries+of+graphene&page=1>
- Warner, H. J., Schäffel, F., Bachmatiuk, A., & Rummeli, M. H. (2013). *Graphene: Fundamentals and emergent applications*. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394593-8.00004-7>

- Webb, K. R. (1961). Sr William Robert Grove (1811-1896) and the origins of the fuel cell. *Journal of the Royal Institute of Chemistry*, 85, 291-320. doi:<https://doi.org/10.1039/JI9618500291>
- Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L., & Yu, G. (27 de March de 2009). Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Letters*, 9(5), 1752–1758. doi:<https://doi.org/10.1021/nl803279t>
- Wei, X., Hong, W., Lina, Z., Jianguo, L., & Chuanwei, Y. (09 de March de 2018). *China Patente n° CN107785539 (A)*. Obtenido de https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=440&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20180309&CC=CN&NR=107785539A&KC=A
- Wikipedia Commons. (14 de Julio de 2008). *Buckminster-Fullerenes (C60)*. Obtenido de [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:C60_Fullerene_solution_\(2\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:C60_Fullerene_solution_(2).jpg)
- Williams, G., & Kamat, P. V. (19 de May de 2009). Graphene–Semiconductor Nanocomposites: Excited-State Interactions between ZnO Nanoparticles and Graphene Oxide. *Langmuir*, 25(24), 13869–13873. doi:<https://doi.org/10.1021/la900905h>
- Williams, G., Seger, B., & Kamat, P. V. (2008). TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 2(7), 1487–1491. doi:<https://doi.org/10.1021/nn800251f>
- Wilson, N. R., Pandey, P. A., Beanland, R., Young, R. J., Kinloch, I. A., Gong, L., . . . Sloan, J. (18 de August de 2009). Graphene Oxide: Structural Analysis and Application as a Highly Transparent Support for Electron Microscopy. *ACS Nano*, 3(9), 2547–2556. doi:<https://doi.org/10.1021/nn900694t>
- Xiaojing, H., Hongyan, W., Wang, X., Xia, X., & Tu, J. (15 de January de 2020). A gel polymer electrolyte based on PVDF-HFP modified double polymer matrices via ultraviolet polymerization for lithium-sulfur batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 558, 145-154. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.116>
- Xiaowei, L., Xinxin, Y., & Mingming, Z. (05 de April de 2019). *China Patente n° CN109585798 (A)*. Obtenido de https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=117&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20190405&CC=CN&NR=109585798A&KC=A
- Xifei, L., Dejun, L., Dongbin, X., Hui, S., & Litian, D. (13 de May de 2015). *China Patente n° CN104617300A*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/CN104617300A/en?q=batteries+graphene&oq=batteries+of+graphene&page=17>
- Xu, K., Cao, P., & Heath, J. R. (23 de October de 2009). Scanning Tunneling Microscopy Characterization of the Electrical Properties of Wrinkles in Exfoliated Graphene Monolayers. *Nano Letters*, 9(12), 4446–4451. doi:<https://doi.org/10.1021/nl902729p>
- Xu, S. C., Irle, S., Musaev, D. G., & Lin, M. C. (14 de December de 2007). Quantum Chemical Study of the Dissociative Adsorption of OH and H₂O on Pristine and

- Defective Graphite (0001) Surfaces: Reaction Mechanisms and Kinetics. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(3), 1355-1365. doi:<https://doi.org/10.1021/jp066142i>
- Yang, D., Velamakanni, A., Bozoklu, G., Park, S., Stoller, M., Piner, R. D., . . . Ruoff, R. S. (January de 2009). Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, 47(1), 145-152. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.045>
- Yang, Y., Zhenzhen, P., Nan, C., Jincang, X., Wensheng, M., Xiaofeng, H., . . . Zichen, L. (04 de August de 2017). *China Patente n° CN107017392*. Obtenido de https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN203410200&_cid=P12-KDXNO7-40544-17
- Yuegang, Z., Yongcai, Q., Wanfei, L., Guizhu, L., Yuan, H., Meinan, L., . . . Hongfei, L. (15 de May de 2019). *China Patente n° EP 3157080 B1*. Obtenido de <https://www.lens.org/lens/patent/055-010-115-209-248>
- Zalan, Z., Lazar, L., & Fulop, F. (2005). Chemistry of Hydrazinoalcohols and their Heterocyclic Derivatives. Part 1. Synthesis of Hydrazinoalcohols. *Current Organic Chemistry*, 9(4), 357-376. doi:10.2174/1385272053174949
- Zhamu, A., & Z. Jang, B. (13 de October de 2016). *United States Patente n° US20160301096A1*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US20160301096A1/en?q=batteries+graphene&q=batteries+of+graphene&page=2>
- Zhang, L. S., Wang, W. D., Liang, X. Q., Chu, W. S., Song, W. G., Wang, W., & Wu, Z. Y. (12 de May de 2011). Characterization of partially reduced graphene oxide as room temperature sensor for H₂. *Nanoscale*, 3(6), 2458-2460. doi:<https://doi.org/10.1039/C1NR10187K>
- Zhang, X., Coleman, A. C., Katsonis, N., Browne, R. W., Van Wees, B. J., & Feringa, B. L. (28 de October de 2010). Dispersion of graphene in ethanol using a simple solvent exchange method. *Chemical Communications*, 46(40), 7539-7541. doi:10.1039/c0cc02688c
- Zhao, J., Pei, S., Ren, W., Gao, L., & Cheng, H. M. (03 de September de 2010). Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *ACS Nano*, 4(9), 5245-5252. doi:<https://doi.org/10.1021/nn1015506>
- Zhao, W., Fang, M., Wu, F., Wu, H., Wang, L., & Chen, G. (17 de June de 2010). Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling. *Journal of Materials Chemistry*, 20(28), 5817-5819. doi:<https://doi.org/10.1039/C0JM01354D>
- Zhao, W., Wu, F., Wu, H., & Chen, G. (08 de August de 2010). Preparation of Colloidal Dispersions of Graphene Sheets in Organic Solvents by Using Ball Milling. (R. Joshi, Ed.) *Journal of Nanomaterials*, 2010, 1-5. doi:<https://doi.org/10.1155/2010/528235>
- Zhao, X., & Li, M. (01 de January de 2015). *United States Patente n° US20150000118A1*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US20150000118A1/en?q=batteries+graphene&q=batteries+of+graphene&page=3>

- Zhenzhong, Y. (09 de April de 2019). *China Patente n° CN109599533*. Obtenido de https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN241317503&_cid=P11-KE1PP8-40579-55
- Zhou, D., Cheng, Q. Y., & Han, B. H. (October de 2011). Solvothermal synthesis of homogeneous graphene dispersion with high concentration. 49(12), 3920-3927. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.030>
- Zhou, S. Y., Gweon, G. H., Fedorov, A. V., First, P. N., De Heer, W. A., Lee, D. H., . . . Lanzara, A. (09 de September de 2007). Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nature Materials*, 6, 770–775. doi:<https://doi.org/10.1038/nmat2003>
- Zhou, Y., Bao, Q., Tang, L. A., Zhong, Y., & Loh, K. P. (26 de May de 2009). Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties. *Chemistry of Materials*, 21(13), 2950–2956. doi:<https://doi.org/10.1021/cm9006603>

