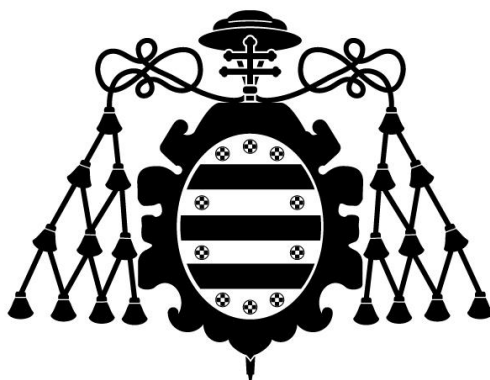




Universidad de Oviedo

Universidá d'Uviéu

University of Oviedo

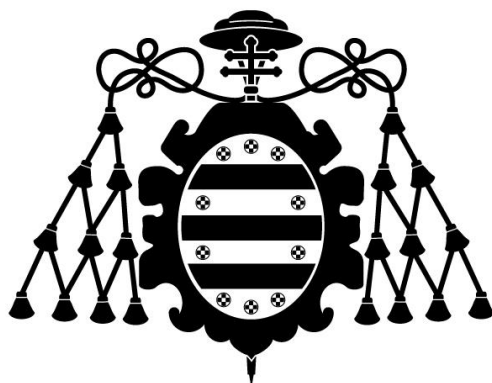
Programa de Doctorado de Materiales

MATERIALES COMPUESTOS POLIMÉRICOS
MULTIFUNCIONALES. EFECTO DE LA MORFOLOGÍA Y
ESTRUCTURA DEL MATERIAL GRAFÉNICO

TESIS DOCTORAL

Rubén Sánchez Hidalgo

Septiembre 2018



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

Programa de Doctorado en Materiales

MATERIALES COMPUESTOS POLIMÉRICOS
MULTIFUNCIONALES. EFECTO DE LA MORFOLOGÍA Y
ESTRUCTURA DEL MATERIAL GRAFÉNICO

TESIS DOCTORAL

Prof. Rosa Menéndez López
Prof. Miguel Ángel López Manchado

A mi familia

ÍNDICE

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Abstract	vii
Listado de abreviaturas	ix
Listado de figuras	xv
Listado de tablas	xxiii
 Prefacio: Motivación, objetivos y estructura de la tesis	 1
 1. Estado del arte de los materiales compuestos polímero / material grafénico	 7
1.1. Materiales compuestos de resina epoxi/material grafénico	9
1.1.1. Resinas epoxi	9
1.1.2. Materiales compuestos basados en resina epoxi/material grafénico	12
1.2. Materiales compuestos de elastómero de silicona/material grafénico	26
1.2.1. Elastómero de silicona	26
1.2.2. Materiales compuestos de silicona/material grafénico	29
1.3. Conclusiones	33
1.4. Bibliografía	35
 2. Métodos y técnicas experimentales	 53
2.1. Materiales	55
2.1.1. Grafitos	55

2.1.2. Materiales poliméricos	55
2.2. Preparación de materiales compuestos polímero/material grafénico	57
2.2.1. Materiales compuestos epoxi/MG	57
2.2.2. Materiales compuestos silicona/TRGO	59
2.3. Técnicas experimentales de caracterización	63
2.3.1. Análisis elemental	63
2.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	64
2.3.3. Espectroscopía Raman	65
2.3.4. Difracción de rayos X	66
2.3.5. Adsorción física de gases	68
2.3.6. Espectroscopía de infrarrojos: reflectancia difusa	69
2.3.7. Microscopía electrónica de barrido	70
2.3.8. Microscopía electrónica de transmisión	71
2.3.9. Microscopía de fuerza atómica	73
2.3.10. Microscopía óptica	74
2.3.11. Impedancia dieléctrica	75
2.3.12. Conductividad térmica	77
2.3.13. Difusividad térmica	78
2.3.14. Ensayos mecánicos	79
2.4. Bibliografía	81
3. Materiales grafénicos con propiedades controladas	85
3.1. Introducción	87
3.1.1. Propiedades del grafeno	88

3.1.2. Métodos de obtención de grafeno	91
3.1.2.1. Métodos físicos	91
3.1.2.2. Métodos químicos	91
3.2. Materiales grafénicos: efecto de la temperatura de reducción del óxido de grafeno	97
3.2.1. Síntesis de óxido de grafito.	97
3.2.2. Obtención de óxidos de grafeno reducidos térmicamente (TRGOs)	98
3.2.3. Caracterización de los materiales grafénicos.	100
3.3. Efecto de la estructura cristalina del grafito en las propiedades de los materiales grafénicos	118
3.3.1. Composición y estructura microcristalina de los grafitos de partida	118
3.3.2. Caracterización de los materiales grafénicos obtenidos a partir de los distintos grafitos	123
3.4. Conclusiones	137
3.5. Bibliografía	138
4. Materiales compuestos resina epoxi/material grafénico	147
4.1. Introducción	149
4.2. Estudio de la dispersión de los materiales grafénicos en la resina epoxi	150
4.2.1. Elección del método de dispersión	150
4.2.2. Análisis morfológico	158
4.3. Propiedades de transporte de los materiales compuestos	163
4.3.1. Propiedades dieléctricas	163
4.3.2. Conductividad térmica	168
4.4. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos	172

4.5. Conclusiones	.	.	.	.	.	.	178
4.6. Bibliografía	.	.	.	.	.	.	179
5. Efecto del precursor grafítico en las propiedades de materiales compuestos resina epoxi/TRGO	.	.	.	.	.	.	185
5.1. Introducción	.	.	.	.	.	.	187
5.2. Estudio de la dispersión	.	.	.	.	.	.	189
5.3. Propiedades dieléctricas	.	.	.	.	.	.	191
5.4. Conductividad térmica	.	.	.	.	.	.	194
5.5. Propiedades mecánicas	.	.	.	.	.	.	196
5.6. Conclusiones	.	.	.	.	.	.	199
5.7. Bibliografía	.	.	.	.	.	.	200
6. Materiales compuestos de silicona/óxido de grafeno reducido térmicamente	.	.	.	.	.	.	205
6.1. Introducción	.	.	.	.	.	.	207
6.2. Estudio morfológico	.	.	.	.	.	.	208
6.3. Propiedades mecánicas	.	.	.	.	.	.	213
6.4. Propiedades dieléctricas	.	.	.	.	.	.	216
6.5. Conductividad térmica	.	.	.	.	.	.	220
6.6. Conclusiones	.	.	.	.	.	.	224
6.7. Bibliografía	.	.	.	.	.	.	226
7. Conclusions/Conclusiones.	.	.	.	.	.	.	233
Anexos	.	.	.	.	.	.	241
I. Publicaciones	.	.	.	.	.	.	243
II. Contribuciones a congresos nacionales e internacionales	.	.	.	.	.	.	287

III. Estancias predoctorales 289

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a la profesora Rosa Menéndez y al profesor Miguel Ángel López Manchado, directores de esta tesis, por permitirme realizar este trabajo en sus respectivos grupos de investigación y por su ayuda inestimable y ánimo en todo momento a lo largo de estos años.

Al ministerio de economía y competitividad por la ayuda predoctoral para la realización de esta tesis (BES-2014-070802) y la ayuda a la movilidad (EEBB-I-17-12708) así como la financiación del proyecto MAT2013-48107-C3-1-R.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por permitirme realizar este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR) y en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP).

A los miembros de los dos grupos de investigación en los que he tenido la gran oportunidad de realizar este trabajo: Ricardo Santamaría, Clara Blanco, Marcos Granda, Patricia Álvarez, Marianella Hernández, Javier Carretero, Mario Hoyos y Raquel Verdejo. Gracias por vuestra ayuda, apoyo y ánimo en todo momento.

Además, quiero agradecer al Doctor Jaime Viña por aceptar ser mi tutor académico en la Universidad de Oviedo, por su entusiasmo y ayuda en estos años.

Al profesor Luigi Torre y su gran equipo (Marco Rallini, Franco Dominici, Debora Plugia, Silvia Bittolo, Maurizio Natali, Roberto Petrucci, Francesca Luzi, Xiaoyan He, Ivan Puri y Sergio) por permitirme realizar una estancia breve y ayudarme tanto en todo momento. Grazie mille.

A todas las personas del INCAR que me han ayudado, en especial a Teresa Valdés, Concha, Dolores, Áurea, Arancha, Silvia, Luis, Martín, Josefina, Sergio, Ignacio, Amelia, Tomás, José, Isa, Luis Adrián, Héctor, María, Carmen, Manuela, Estrella, Antonio, Eduardo, Diego, Merce, Maite, Chelo... Y muchas personas del ICTP que han tenido que aguantarme durante este tiempo: María, Pilar, Imen, Marta, Mar, Marina, Cástor, Chema y claro está a Vanesa con la que he vivido historias para no contar.

No puedo olvidarme de mis compañeros gráfenicos, los que estuvieron (Matías, Uriel), los que nos visitaron (María, Juan, Estela, Mariela) y a los que están (Dani, Adri) y por supuesto a mis queridas Zo, Lau, Anita, Pat y Patri. No hay palabras de agradecimiento.

Por último, a toda mi familia que siempre han apoyado todos los caminos que he tomado. Y a ti, Alfonso, siempre, una aventura que termina y otra que empieza.

Rubén Sánchez Hidalgo

RESUMEN/ABSTRACT

RESUMEN

Las resinas termoestables y los elastómeros de silicona constituyen dos polímeros ampliamente empleados en aplicaciones del campo de la aeronáutica, construcción y microelectrónica. Su versatilidad y la posibilidad de reforzar estos polímeros con nanoestructuras basadas en carbono amplía su rango de aplicabilidad. En los últimos años, el grafeno se ha postulado como uno de los nano-refuerzos más relevantes debido a sus extraordinarias propiedades.

En esta memoria se ha llevado a cabo en primer lugar la obtención y caracterización de materiales grafénicos con propiedades controladas variando tanto la temperatura de exfoliación/reducción del óxido de grafito como el grafito precursor. Se han evaluado dos métodos de dispersión de material grafénico en resina epoxi y se ha estudiado la influencia de la temperatura de reducción en las propiedades de transporte y mecánicas de los materiales compuestos. Además, se llevó a cabo el estudio de la influencia de los parámetros cristalinos y morfológicos en los materiales grafénicos empleados como refuerzo de una resina epoxi ampliamente empleada en procesos de infusión. Por último, se evaluó la influencia de la composición química y estructural de los materiales grafénicos en un caucho de silicona.

La posibilidad de poder modular las propiedades de los materiales grafénicos ha permitido explicar la influencia de éstos en las propiedades finales de los materiales compuestos y posibilitar la obtención de materiales con propiedades “a medida”.

ABSTRACT

The thermosetting epoxy resin and silicone rubber represent two of the most used polymers in several applications such as are aeronautics, construction and microelectronic. Their versatility and the possibility to be reinforced with carbon-based nanostructures extend their range of applicability. In recent years, graphene has been postulated as one of the most important nano-reinforcements due to its extraordinary properties.

In this manuscript, the synthesis and characterization of graphene materials with controlled properties was first performed, varying both the exfoliation/reduction temperature of graphite oxide and the precursor graphite. In a first study, two dispersion methods of graphene material in epoxy resin were evaluated, as well as the study of the influence of the reduction temperature on the transport and mechanical properties of the composites. In addition, it has been evaluated the influence of crystallinity and morphological parameters on the graphene materials used as filler of an epoxy resin widely used in infusion processes. Finally, the influence of the chemical and structural composition of graphene materials on a silicone rubber was evaluated.

The possibility to modulate the properties of graphene materials has allowed to explain their effect on the final properties of composites as well as to produce composites with customized properties.

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

AFM	Microscopía de fuerza atómica
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
B.E.T.	Brunauer-Emmett-Teller
BDA	Butilendiamina
BN	Nitruro de boro
C ₀	Capacidad de la celda vacía
CA	Corriente alterna
CHCl ₃	Cloroformo
CPO	Ciclopentanona
CRGO	Óxido de grafeno reducido químicamente
d ₀₀₁	Distancia interlaminar de la familia de planos <i>00l</i>
DC	Corriente directa
DCP	Peróxido de dicumilo
DEAP	Dietilaminopropilamina
DMAP	Dimetilaminopropilamina
DDPM	Diaminodifenilmetano
DDPS	Diaminodifenilsulfona
DETA	Dietilentriamina
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DMF	Dimetilformamida
E	Módulo de Young

E_B	Energía de enlace
E_K	Energía de ligadura del electrón expulsado
e_r	Deformación a rotura
FTIR	Espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier
FYMQ	poli(fluorovinilmetilsiloxano)
GO	Óxido de grafeno
Gr	Grafito
GrO	Óxido de grafito
HCl	Ácido clorhídrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
I^*	Intensidad de corriente
$KMnO_4$	Permanganato potásico
L_a	Anchura en la dirección del eje a
L_c	Altura en la dirección del eje c
MG	Material grafénico
MPD	m-fenilendiamina
MVQ	poli (metilvinilsiloxano)
MWS	Maxwell-Wagner-Sillars
N_A	Número de avogadro
$NaNO_3$	Nitrato de sodio
NB	Nitruro de boro
NF	Nanofluido
NMP	N-metilpirrolidona

o-DCB	o-diclorobenceno
pcc	Partes por cien de caucho
PMQ	poli(metilfenilsiloxano)
PTC	Coeficiente positivo de temperatura
PVMQ	poli(metilfenilvinilsiloxano)
q	Calor transferido por área
Q	Calor transferido
R	Resistividad térmica
RE	Resina epoxi
RGO	Óxido de grafeno reducido
SiO ₂	Óxido de silicio
S' _{mín}	Torque mínimo
SEM	Microscopía electrónica de barrido
S _{máx}	Toque máximo
t _{s2}	Scorch time
t ₉₀	Tiempo óptimo de vulcanizado
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
THF	Tetrahidrofurano
TiO ₂	Óxido de titanio
TLM	Tamaño lateral medio
TRGO	Óxido de grafeno reducido térmicamente
U*	Voltaje
V _o	Volumen molar del disolvente (Tolueno)

w_i	Peso inicial de la muestra
w_s	Peso de la muestra hinchada
w_w	Peso de la muestra en agua
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
Z^*	Impedancia compleja
ZnO	Óxido de zinc
α	Difusividad térmica
ΔS	Incremento del torque
$\Delta \lambda$	Incremento de la conductividad térmica
ϵ^*	Permitividad compleja
ϵ'	Permitividad real
ϵ''	Permitividad imaginaria
$\epsilon_{\text{máx}}$	Elongación máxima
λ	Conductividad térmica
Λ	Movilidad iónica
ρ_s	Densidad del disolvente (Tolueno)
σ_{50}	Resistencia al 50% de la deformación
σ_{100}	Resistencia al 100% de la deformación
σ_{300}	Resistencia al 300% de la deformación
σ_{500}	Resistencia al 500% de la deformación
σ_{AC}	Conductividad eléctrica (corriente alterna)
σ_{DC}	Conductividad eléctrica (corriente directa)

$\sigma_{\text{máx}}$	Resistencia máxima
Φ_r	Fracción de volumen del polímero en la masa hinchada
χ	Parámetro de interacción de Flory polímero-disolvente
ω	Frecuencia (Hz)

LISTADO DE FIGURAS

1.1.	Obtención del compuesto diglicidil eter de bisfenol A (DGEBA)	9
1.2.	Reacciones de curado con agentes de entrecruzamiento: a) aminas y b) ácidos	10
1.3.	Variación de la conductividad eléctrica de una resina epoxi en función de la concentración de material grafénico	14
1.4.	Conductividad eléctrica de una resina epoxi en función de la concentración de material grafénico	15
1.5.	a) Conductividad eléctrica y b) imagen del material de refuerzo híbrido obtenida por TEM	16
1.6.	Variación de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia para materiales compuestos reforzados con material grafénico altamente orientado.	17
1.7.	Efecto del tamaño y de la relación de aspecto de un nanorrefuerzo en una resina epoxi	19
1.8.	Conductividad térmica de resina epoxi reforzada con nanotubos de carbono, grafeno, grafeno funcionalizado y grafito exfoliado.	21
1.9.	Conductividad térmica de a) óxido de grafeno y b) sistema híbrido de óxido de grafeno con nitruro de boro	22
1.10.	Efecto de la funcionalización de óxido de grafeno en las propiedades mecánicas	23
1.11.	Efecto del empleo de sistemas híbridos nanotubo de carbono/grafeno en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de resina epoxi	24
1.12.	a y b) Propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con nanotubos y grafeno y c) detalle de las estructuras híbridas nanotubo/grafeno	25
1.13.	Obtención de clorosilanos	27

1.14.	Hidrólisis de dimetildiclorosilano	27
1.15.	a) Comportamiento eléctrico de materiales compuestos reforzados con TRGO y b) conductividad AC de materiales compuestos reforzados con nanoláminas de grafeno	30
1.16.	Conductividad térmica de silicona reforzada con a) nanoláminas de grafeno y b) óxido de grafeno reducido (RGO) y RGO funcionalizado con silanos	32
2.1.	Estructura de a) poli (bisfenol A) y b) dietilentriamina (DETA)	56
2.2.	Estructura de a) silicona (MVQ) y b) peróxido de dicumilo (DCP)	56
2.3.	Imagen de la calandra, Exakt 80E empleada en la dispersión de los materiales grafénicos en las resinas	57
2.4.	Imagen de la punta de sonicación empleada para dispersar los materiales grafénicos	58
2.5.	Imagen del mezclador de rodillos donde se llevó a cabo la dispersión de materiales grafénicos en silicona	59
2.6.	a) Imagen del reómetro empleado b) detalle del analizador y c) muestra de silicona/TRGO vulcanizada tras el ensayo reológico	60
2.7.	Representación esquemática de una curva de vulcanización característica de un elastómero de silicona	61
2.8.	Equipo de análisis elemental para la cuantificación de C, N, H, S y O	63
2.9.	Imagen del equipo XPS empleado en el estudio de grupos funcionales de los diferentes materiales grafénicos sintetizados	64
2.10.	Espectrómetro Raman empleado en el análisis estructural de los materiales grafénicos	66
2.11.	Detalle del difractómetro de rayos X empleado en la caracterización estructural de los materiales grafénicos	67

2.12.	Imagen del equipo empleado en la adsorción física de N ₂ de los materiales grafénicos sintetizados	68
2.13.	a) Espectrofotómetro con colector de reflectancia difusa y b) detalle del portamuestras	70
2.14.	Imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM) empleado en la caracterización de materiales grafénicos y materiales compuestos	71
2.15.	a) TEM JEOL 2000 EX – II y b) HR-TEM JEOL JEM 2100-F empleados en la caracterización tanto de materiales grafénicos como de materiales compuestos sintetizados	72
2.16.	a) Equipo AFM-Nanotec y b) representación esquemática de los componentes de un equipo de AFM y su funcionamiento	73
2.17.	Micrografías de las dispersiones de material grafénico en resina epoxi (izquierda) y área de los agregados observados (derecha)	75
2.18.	Imagen del analizador dieléctrico de alta resolución	76
2.19.	Representación esquemática del funcionamiento del equipo empleado para medir la conductividad térmica de nanofluidos resina epoxi/MG	77
2.20.	a) Equipo de medida de conductividad térmica y b) representación esquemática del analizador siendo 1-Plato isotérmico superior (T _u), 2- Plato isotérmico inferior (T _L), 3- Transductor inferior (Q _L) y 4-Transductor superior (Q _U)	78
2.21.	a) Imagen del equipo b) representación esquemática del funcionamiento de la técnica y c) determinación gráfica del valor de la difusividad térmica	79
2.22.	Imágenes de los dinamómetros empleados en los ensayos mecánicos de a) resinas epoxi y b) elastómeros de silicona	80
3.1.	Representación de la estructura del grafeno	87

3.2.	Representación de la estructura electrónica en bandas de la lámina de grafeno	88
3.3.	Representación esquemática del comportamiento ambipolar del grafeno	89
3.4.	Representación de la estructura de las láminas de óxido de grafeno (GO)	94
3.5.	Representación de las etapas en la obtención de los materiales grafénicos	98
3.6.	Representación esquemática (a) e imagen del reactor (b) diseñado para la exfoliación/reducción térmica de los óxidos de grafito	99
3.7.	Imagen del horno de grafitización empleado en la obtención de materiales grafénicos reducidos a alta temperatura	99
3.8.	Espectros XPS correspondientes a las energías de enlace de los orbitales 1s del carbono de los materiales grafénicos	102
3.9.	Espectros XPS correspondientes a las energías de enlace de los orbitales 1s del oxígeno de los materiales grafénicos	102
3.10.	Espectro FTIR de los materiales grafénicos mostrando la posición de los grupos funcionales oxigenados más relevantes	106
3.11.	Difractogramas de los materiales grafénicos.	108
3.12.	Variación del área superficial específica de los materiales grafénicos en función de la temperatura de reducción	110
3.13.	Espectros Raman representativos con sus correspondientes desconvoluciones para a) GrO b) TRGO-300 c) TRGO-400 d) TRGO-500 e) TRGO-700 f) TRGO-1000 g) TRGO-2000	113
3.14.	Espectros Raman representativos de a) TRGO-2000 y su grafito de partida y b) detalle de la banda 2D para grafito (superior) y TRGO-2000 (inferior)	114

3.15.	Imágenes SEM del óxido de grafito (GrO) y los diferentes materiales grafénicos obtenidos por reducción térmica a distintas temperaturas	116
3.16.	Imágenes TEM del óxido de grafito (GrO) y los diferentes materiales grafénicos obtenidos por reducción térmica a distintas temperaturas	117
3.17.	Imágenes de microscopía óptica de los grafitos empleados	120
3.18.	Espectros Raman (primer y segundo orden) de los diferentes grafitos empleados con sus correspondientes desconvoluciones	122
3.19.	Desconvolución de los espectros XPS correspondientes a energías de enlace de orbitales 1s de carbono de los diferentes GrOs	125
3.20.	Imágenes topográficas de óxidos de grafeno obtenidas mediante AFM y su correspondiente tamaño lateral medio (TLM)	127
3.21.	Desconvolución de los espectros XPS correspondientes a las energías de enlace de orbitales 1s de carbono de los diferentes TRGOs-1000	130
3.22.	Relación entre el contenido en grupos epóxidos del GrO de partida y el área superficial específica BET de los TRGOs resultantes del proceso de exfoliación/reducción	131
3.23.	Difractogramas de los diferentes TRGOs con sus correspondientes desconvoluciones.	133
3.24.	Espectros Raman de los diferentes TRGOs con sus correspondientes desconvoluciones	134
3.25.	Imágenes SEM de los diferentes TRGOs-1000	136
3.26.	Imágenes TEM de los diferentes TRGOs-1000	136

4.1.	Suspensiones coloidales en los diferentes disolventes empleados siendo 1) GrO, 2) TRGO-300, 3) TRGO-700, 4) TRGO-1000 y 5) TRGO-2000	153
4.2.	Efecto de la sonicación en los materiales grafénicos	154
4.3.	Imágenes SEM de las dispersiones de los diferentes MGs en disolventes orgánicos al máximo tiempo de sonicación	155
4.4	Microscopía óptica de las suspensiones del TRGO-1000 al 0.26 % en volumen en la resina epoxi sin curar a 20x (a) y 40x (b) aumentos. 1) Ultrasonidos-agitación magnética y 2) calandra	157
4.5.	Microscopía óptica de las suspensiones de los diferentes MGs al 0.13 % en volumen en la resina epoxi sin curar a 10x aumentos	159
4.6.	Microscopía óptica de las suspensiones de los diferentes MGs al 0.13 % en volumen en la resina epoxi sin curar a 40x aumentos	160
4.7.	Distribución de los agregados observados por microscopía óptica en función de su área de las dispersiones de a) GrO, b) TRGO-300, c) TRGO-700, d) TRGO-1000 y e) TRGO-2000 al 0.13 % en volumen	161
4.8.	Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de transmisión (TEM) de los materiales compuestos curados reforzados con un 2.06 % en volumen de material grafénico	162
4.9.	Conductividad eléctrica (AC) y permitividad compleja (ϵ^*) frente a la frecuencia de los diferentes materiales compuestos a, b) GrO, c, d) TRGO-300, e, f)TRGO-700, g, h) TRGO-1000, i, j) TRGO-2000	164
4.10.	Conductividad eléctrica DC de los materiales compuestos en función de la concentración de MGs empleada como refuerzo	157
4.11.	Representación esquemática de las posibles reacciones entre los grupos oxigenados presentes en las láminas de los MGs y el agente de curado, dietilentriamina (DETA)	168

4.12.	a) Conductividad térmica relativa ($\lambda_{NF}/\lambda_{RE}$) y b) incremento de la conductividad térmica ($\Delta\lambda$) de las suspensiones no curadas	170
4.13.	a) Difusividad térmica (α) y b) incremento de la difusividad térmica ($\Delta\alpha$) de los materiales compuestos a diferentes concentraciones	172
4.14.	Variación de a) módulo de Young (E), b) resistencia máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$), c) deformación a rotura ($\epsilon_{m\acute{a}x}$) de los diferentes materiales compuestos	175
4.15.	Imágenes SEM de la superficie de fractura de los materiales compuestos ensayados a tracción	177
5.1.	Imágenes de microscopía óptica de las dispersiones de los diferentes TRGOs (0.52 % en volumen) en los nanofluidos (10 aumentos)	189
5.2.	Imágenes de microscopía óptica de las dispersiones de los diferentes TRGOs (0.52 % en volumen) en los nanofluidos (20 aumentos)	190
5.3.	Imágenes obtenidas por (TEM) de los diferentes materiales compuestos curados reforzados con un 1.04 % en volumen de TRGO	191
5.4.	Conductividad eléctrica (AC) frente a frecuencia de los diferentes materiales compuestos	192
5.5.	Permitividad compleja (ϵ^*) frente a frecuencia de los diferentes materiales compuestos	192
5.6.	Conductividad térmica (λ) en función de la temperatura de los materiales compuestos empleando diferentes TRGOs (0.52 y 1.04 % en volumen) como refuerzo. Se ha incluido la resina epoxi sin reforzar con fines comparativos	195
5.7.	Variación del módulo de Young de los diferentes materiales compuestos	197

5.8.	Imágenes SEM de la superficie de fractura de los materiales compuestos ensayados a tracción (reforzados con un 1.04 % en volumen de TRGO)	198
6.1.	Imágenes TEM de los materiales compuestos reforzados con 5 pcc de a) TRGO-400, b) TRGO-500, c) TRGO-700, d) TRGO-1000 y e) TRGO-2000.	210
6.2.	Imágenes TEM de los materiales compuestos reforzados con 5 pcc de a) TRGO-400, b) TRGO-500, c) TRGO-700, d) TRGO-1000 y e) TRGO-2000 con sus respectivos perfiles topográficos	211
6.3.	Detalle de los MGs en la matriz de silicona con sus respectivos perfiles topográficos a-b) TRGO-1000 y c-d) TRGO-2000	212
6.4.	Curvas reométricas de los materiales compuestos reforzados con 5 pcc, vulcanizados a 160 °C	215
6.5.	Conductividad eléctrica (AC) y permitividad compleja (ϵ^*) frente a la frecuencia de los diferentes materiales compuestos a) TRGO-400, b) TRGO-500, c) TRGO-700, d) TRGO-1000, e) TRGO-2000	217
6.6.	Variación de la conductividad eléctrica DC para los diferentes materiales compuestos en función de la cantidad de refuerzo empleada	218
6.7.	a) Conductividad térmica y b) incremento de la conductividad térmica de los diferentes materiales compuestos en función de la concentración de refuerzo	222
6.8.	Conductividad térmica (λ) de los materiales compuestos reforzados con 5 pcc de TRGO	224

LISTADO DE TABLAS

3.1.	Composición elemental de los diferentes materiales grafénicos (% en peso)	100
3.2.	Contribución de cada grupo funcional (%) obtenido de la desconvolución de la banda C1s correspondiente a las energías de enlace de los orbitales 1s del carbono de los materiales grafénicos	103
3.3.	Contribución de los diferentes grupos funcionales oxigenados calculados a partir de la desconvolución de la banda O1s correspondientes a las energías de enlace de los orbitales 1s del oxígeno de los materiales grafénicos analizados.	105
3.4.	Parámetros cristalinos de los materiales grafénicos calculados a partir del patrón de difracción obtenido por XRD	109
3.5.	Composición elemental (% en peso) de los grafitos empleados	119
3.6.	Parámetros cristalinos determinados a partir de los difractogramas de los diferentes grafitos	120
3.7.	Composición elemental (% en peso) de los diferentes óxidos de grafito	124
3.8.	Contribución de cada grupo funcional (%) determinados a partir de la desconvolución de la banda C1s de los distintos GrOs	124
3.9.	Composición elemental (% en peso) de los diferentes TRGOs-1000	128
3.10.	Contribución de cada grupo funcional (%) determinado a partir de la desconvolución de la banda C1s de los diferentes TRGO-1000	129
3.11.	Parámetros cristalinos (a-f) y área superficial específica (g) de los diferentes TRGOs	132
4.1.	Parámetros morfológicos y estructurales más representativos de los MGs empleados en este estudio	150

4.2.	Protocolo de dispersión de materiales grafénicos en calandra	151
4.3.	Temperaturas de ebullición de los disolventes empleados	156
4.4.	Conductividad eléctrica de los materiales compuestos obtenidos por las dos técnicas de dispersión	157
4.5.	Porcentajes atómicos de carbono (C), oxígeno (O) y nitrógeno (N) de los materiales grafénicos funcionalizados	167
4.6.	Propiedades mecánicas de los distintos materiales compuestos	174
5.1.	Parámetros morfológicos y estructurales más representativos de los TRGOs empleados en este estudio.	188
5.2.	Propiedades mecánicas de los distintos materiales compuestos	196
6.1.	Parámetros morfológicos y estructurales más representativos de los TRGOs empleados en este estudio	208
6.2.	Resistencia a tracción (σ) a diferentes deformaciones (50, 100, 300 and 500%), resistencia máxima (σ_{Max}) y deformación a rotura (e_r) de los materiales compuestos de silicona/TRGOs	214
6.3.	Parámetros cinéticos de los materiales compuestos vulcanizados a 160 °C	216

PREFACIO: MOTIVACIÓN, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

Contenido

-
- | | |
|----|------------------------|
| 1. | Motivación |
| 2. | Objetivos |
| 3. | Estructura de la tesis |
-

1. Motivación

Dentro del amplio campo de investigación en polímeros, las resinas epoxi representan uno de los materiales poliméricos más empleados en la actualidad debido a sus propiedades intrínsecas como excelentes propiedades adhesivas y mecánicas, elevada estabilidad química y térmica, así como su gran resistencia a un amplio rango de disolventes. Actualmente se emplean como adhesivos en la elaboración de dispositivos electrónicos, como recubrimiento y pintura en equipamientos industriales, pavimentos y como protección en piezas metálicas, además de emplearse en construcción y en la industria aeronáutica.

De igual forma los materiales elastoméricos como la silicona, poseen excelentes propiedades como una alta elasticidad, gran resistencia al calor, baja conductividad térmica y gran resistividad eléctrica. En la actualidad se emplean en dispositivos electrónicos, industria aeronáutica y automovilística, además de como material de construcción.

Desde que, en el año 2004, Andre Geim y Kontantine Novoselov consiguieron aislar y estudiar en profundidad las propiedades de la lámina de grafeno se han desarrollado y estudiado diversos métodos de obtención de este nanomaterial a gran escala. En este sentido, en los últimos años se han obtenido una gran variedad de *materiales grafénicos* con propiedades significativamente diferentes que han posibilitado aún más su empleo en diversas áreas de aplicación, siendo una de ellas, la producción de nanocompuestos poliméricos con propiedades avanzadas.

En los últimos años, se han empleado diferentes materiales grafénicos para mejorar las propiedades de materiales compuestos basados en resina epoxi y silicona. Sin embargo, hasta el momento no se ha llevado a cabo un estudio sistemático del efecto de la estructura y morfología del material grafénico en las propiedades del material compuesto.

2. Objetivos

El principal objetivo de esta tesis doctoral es sintetizar, mediante procesos fácilmente escalables a nivel industrial, materiales grafénicos con una morfología, composición y estructura controladas que permitan producir materiales compuestos multifuncionales avanzados basados en resina epoxi y silicona con propiedades “*a medida*”.

Para el cumplimiento de este objetivo general, es necesario plantear los siguientes objetivos específicos:

- I. Sintetizar y caracterizar materiales grafénicos con morfología y estructura controladas mediante el uso de grafitos de distinta estructura cristalina y mediante el control de la temperatura de exfoliación/reducción del óxido de grafeno.
- II. Determinar el método de dispersión óptimo de los materiales grafénicos en una resina termoestable epoxi.
- III. Estudiar la influencia de la temperatura de reducción de los óxidos de grafeno en el grado de dispersión de las nanopartículas en la resina epoxi, en la morfología, en las propiedades de transporte (conductividad eléctrica y térmica) y en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos resina epoxi/material grafénico.
- IV. Estudiar la influencia de la estructura cristalina del grafito precursor de los materiales grafénicos en las propiedades mecánicas y de transporte de los materiales compuestos de resina epoxi reforzados con óxidos de grafeno térmicamente reducidos.
- V. Evaluar la reacción de vulcanización, morfología y propiedades físicas y mecánicas de materiales elastoméricos de silicona/óxidos de grafeno reducidos térmicamente, en función de la concentración y características estructurales críticas de las nanopartículas.

3. Estructura de la tesis

La presente tesis doctoral está estructurada en siete capítulos de la siguiente forma:

En el **capítulo 1** se realiza un breve resumen del estado del arte sobre materiales compuestos basados en resina epoxi y silicona reforzados con nanopartículas de carbono, centrándose en los métodos de obtención de dichos materiales compuestos, así como en sus propiedades mecánicas y de transporte más destacadas.

En el **capítulo 2** se describe en detalle los materiales, los métodos de procesado y las técnicas experimentales empleadas para la obtención y caracterización química y estructural tanto de los materiales grafénicos (MGs) como de sus correspondientes materiales compuestos resina epoxi/MG y silicona/MG.

En el **capítulo 3** se hace un pequeño recorrido por las propiedades y métodos de obtención de materiales grafénicos. Además, se presentan los resultados más relevantes en la obtención de materiales grafénicos con propiedades controladas. En un primer apartado se detallan los cambios estructurales y morfológicos que se producen en los MGs en función de la temperatura usada en la reducción del óxido de grafeno. En un segundo apartado, se detalla la síntesis y caracterización de los MGs obtenidos a partir de cuatro grafitos con características cristalinas diferentes.

Los materiales grafénicos obtenidos a partir de la exfoliación/reducción a diferentes temperaturas se emplearon como refuerzo de una resina epoxi, poli (bisfenol A) epiclorhidrina. Así pues, y como se comenta en el **capítulo 4**, se determinó, en primer lugar, el método óptimo para dispersar estos MG en la resina epoxi, tomando microfotografías de los nanofluidos por microscopía óptica. Se analizó el efecto de las características estructurales y morfológicas del MG en la dispersión en el nanofluido. Posteriormente, se realizó un exhaustivo estudio de la morfología, propiedades mecánicas y propiedades de transporte de los materiales compuestos curados de resina epoxi/MG, en función de la composición, morfología y estructura del MG.

En el **capítulo 5**, se planteó el objetivo de disminuir la cantidad de MG necesaria para inducir cambios significativos en las propiedades de transporte de los materiales compuestos resina epoxi/MG. Se llevó a cabo la dispersión de MGs con diferente estructura y morfología obtenidos a partir de cuatro grafitos con propiedades cristalinas diferenciadas. Para este estudio se utilizó la resina epoxi RGS RIM 135, muy empleada en la producción de materiales compuestos laminados mediante procesos de infusión de

resina asistida por vacío. Se analizaron las propiedades mecánicas y de transporte de los materiales compuestos.

En el **capítulo 6**, se estudió la influencia de los MGs obtenidos a partir de diferentes temperaturas de exfoliación/reducción en la morfología, red de entrecruzamiento, propiedades mecánicas y de transporte de una matriz elastomérica de silicona.

En el **capítulo 7** se recogen las conclusiones generales de la presente tesis doctoral, así como las líneas futuras de investigación.

Por último, se presentan los **anexos** que incluyen los artículos publicados en revistas indexadas durante el período predoctoral, las contribuciones a congresos nacionales e internacionales y la estancia predoctoral llevada a cabo.

1

ESTADO DEL ARTE DE LOS MATERIALES COMPUESTOS POLÍMERO/MATERIAL GRAFÉNICO

En este capítulo se lleva a cabo una breve revisión del estado del arte acerca de la influencia de la adición de materiales grafénicos sobre las propiedades de transporte (eléctrico y térmico) y mecánicas en matrices poliméricas de resina epoxi y silicona.

Contenido

-
- | | |
|-------------|---|
| 1.1. | Materiales compuestos de resina epoxi/material grafénico |
| 1.2. | Materiales compuestos de silicona/material grafénico |
| 1.3. | Conclusiones |
| 1.4. | Bibliografía |
-

1.1. Materiales compuestos de resina epoxi/material grafénico

1.1.1. Resinas epoxi

Las resinas epoxi, descubiertas por Prileschajew en 1909 [1], representan una de las clases de polímeros termoestables más versátiles, con un amplio rango de aplicaciones que abarca el campo eléctrico, aeronáutico, energía eólica, además de pinturas y adhesivos [2].

Las resinas epoxi poseen en su estructura uno o varios grupos epóxido que se encuentran, generalmente, en una posición terminal [3]. Este anillo epóxido está muy tensionado, por lo que es muy reactivo a diversas sustancias químicas, como por ejemplo a moléculas dadoras de protones que provocan la apertura de dicho grupo epoxi dando lugar a un grupo hidroxilo y a la inclusión del resto de la molécula dadoras de protones. La reacción de apertura de los grupos epoxi permite la extensión de la cadena polimérica sin la liberación de moléculas pequeñas puesto que la reacción de entrecruzamiento que se produce es una reacción de transposición.

El resto de la estructura de la resina puede estar constituida por moléculas alifáticas, cicloalifáticas o bien aromáticas. De igual forma los agentes de entrecruzamiento pueden presentar estructuras moleculares muy diversas [3, 4], por lo que su combinación da lugar a resinas epoxi con diferentes propiedades [5].

La mayoría de las resinas epoxi comerciales son derivados del diglicidil éter de bisfenol A, que se obtiene por condensación de un exceso de epiclorhidrina con el diol del monómero en medio básico (Figura 1.1):

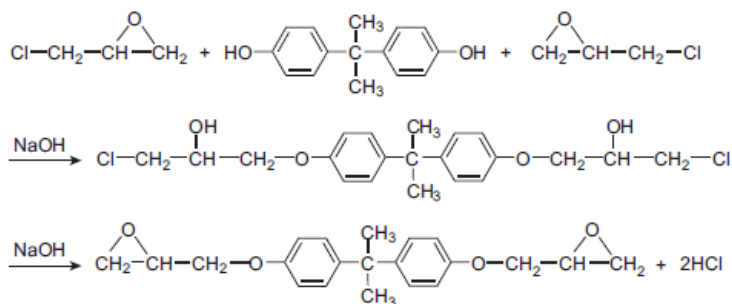


Figura 1.1. Obtención del compuesto diglicidil eter de bisfenol A (DGEBA)

En general, se suele emplear una relación molar de 4-5:1 de epiclorhidrina:bisfenol A, para obtener un buen rendimiento en la reacción. La longitud de la cadena (n) se puede controlar reduciendo el exceso de epiclorhidrina para que así se favorezca la reacción de los grupos epóxidos con el Bisfenol A. Cuanto mayor es la longitud de la cadena, mayor es el peso molecular de la resina y, por tanto, mayor es su viscosidad. La viscosidad de la resina es una propiedad importante a considerar a la hora de la manipulación y el procesado de la misma. La viscosidad de la resina va a depender del peso molecular, de su distribución, de su estructura química, y de la presencia de modificadores o diluyentes. En general, son productos muy viscosos a temperatura ambiente, difíciles de manipular, que requieren en ocasiones, calentar antes de su manipulación.

Reacción de curado

El entrecruzamiento de las resinas se lleva a cabo a través de los grupos epoxi o hidroxilo. Para ello pueden emplearse dos tipos de agentes de curado: sistemas catalíticos y agentes de entrecruzamiento polifuncionales que permiten la unión entre sí de las moléculas epoxi. En el curado con catalizadores, se emplean aminas terciarias que provocan la apertura del anillo aromático que, a su vez, propicia una reacción en cadena que produce la formación de una red entrecruzada [5].

Por otro lado, los agentes de entrecruzamiento pueden ser aminas o ácidos. Las reacciones de curado aparecen simplificadas en la Figura 1.2.

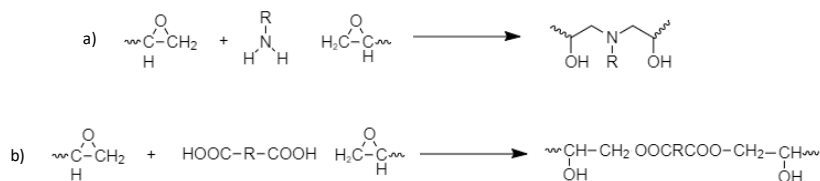


Figura 1.2. Reacciones de curado con agentes de entrecruzamiento: a) aminas y b) ácidos

En el proceso de curado se suelen emplear aminas primarias y secundarias como agentes de entrecruzamiento por adición al anillo epoxi. Las aminas pueden ser

monofuncionales o polifuncionales, siendo más reactivas las aminas primarias que las secundarias y las alifáticas que las aromáticas.

Dos de las aminas más reactivas son la dietilentriamina y la trietilentetramina, con cinco y seis átomos de hidrógenos respectivamente en cada molécula. Debido a su gran reactividad son ampliamente usadas en pequeñas cantidades. Sin embargo, presentan desventajas como una alta volatilidad y toxicidad que pueden provocar sensibilización e irritación en la piel. Sus características hacen que el tiempo de manipulación sea relativamente bajo, siendo inferior a 30 minutos a temperatura ambiente. Otras aminas muy empleadas como agentes de entrecruzamiento son: dimetilaminopropilamina (DMAP), dietilaminopropilamina (DEAP), butilendiamina (BDA), m-fenilendiamina (MPD), diaminodifenilmetano (DDPM) y diaminodifenilsulfona (DDPS) [2, 5] .

La amplia variedad de sistemas resina y agente de entrecruzamiento conlleva a la obtención de resinas con propiedades muy diferentes y, por tanto, con un amplio rango de aplicaciones.

Propiedades y aplicaciones

Como se ha comentado en los apartados anteriores, es posible modular las propiedades específicas de las resinas variando tanto la longitud de la cadena, como su estructura, así como el empleo de diversos agentes de entrecruzamiento. En general, las resinas curadas presentan [5]:

- Gran resistencia química
- Alta resistencia a la tracción, compresión y flexión
- Baja contracción en el proceso de curado
- Alta adhesión a una gran variedad de sustratos
- Resistencia a la corrosión
- Gran resistencia eléctrica

Estas propiedades hacen que en la actualidad se empleen en diversas aplicaciones como [2, 5]:

- Recubrimientos y pinturas: aproximadamente el 40 % de las resinas se emplean con esta finalidad. Están presentes en equipamiento industrial, tanques y contenedores, industria naval, equipos de construcción, aeronáutica, pavimentos, recubrimientos para metales y latas de conserva.
- Microelectrónica: como adhesivos de componentes microelectrónicos en la encapsulación de diodos, transistores y circuitos integrados, así como en el recubrimiento protector de la corrosión de las superficies metálicas.
- Pavimentos: debido a su alta resistencia química se emplea en la producción de superficies antideslizantes en instalaciones industriales y hospitales.
- Composites: como matriz en la fabricación de laminados estructurales con diferentes tipos de fibras, carbono, vidrio o aramida, con una amplia aplicación en el sector aeronáutico, eólico o náutico, entre otros.

1.1.2. Materiales compuestos basados en resina epoxi/material grafénico

A pesar de las extraordinarias propiedades que poseen las resinas epoxi, presentan algunos inconvenientes como por ejemplo su alta fragilidad, alta tendencia a la absorción de agua, su contracción por polimerización y un coeficiente de expansión térmica relativamente bajo.

En los últimos años se han realizado esfuerzos en solventar estos problemas y modificar las propiedades de las resinas empleando refuerzos inorgánicos como sílice (SiO_2) [6-8], alúmina (Al_2O_3) [9-11] y óxido de titanio (TiO_2) [12, 13] entre otros [14, 15]. Sin embargo, en general, es necesario emplear una gran cantidad de material de refuerzo lo que provoca graves problemas en el procesado y una disminución drástica de sus propiedades mecánicas.

Con el objetivo de mejorar las propiedades de las resinas epoxi usando bajos contenidos en refuerzo, en los últimos años, se han empleado nanorrefuerzos basados en estructuras de carbono como nanotubos de carbono [16] de pared simple [17-19] o múltiple [20, 21], fullerenos [22-24], negro de carbono [25-27] y más recientemente, grafeno [28-36]. Estos refuerzos permiten no sólo mejorar las propiedades intrínsecas de las resinas epoxi sino, además, modular su comportamiento eléctrico y térmico, otorgándoles así nuevas funcionalidades.

Para conseguir una mejora óptima de los materiales compuestos es necesario distribuir los nanorrefuerzos homogéneamente como partículas individuales en la matriz polimérica. Una buena dispersión asegura la disponibilidad de la máxima área superficial del refuerzo lo que afectará a las cadenas poliméricas adyacentes y, en consecuencia, a las propiedades finales del material compuesto [37]. En general, todas las nanopartículas de carbono tienden a aglomerarse debido a su elevada área superficial específica, pequeño tamaño y pobre interacción superficial con la matriz polimérica.

Dentro de las técnicas más usadas para la dispersión de las nanopartículas de carbono en resinas, se encuentran los ultrasonidos, el mezclado de alta cizalla y la agitación mecánica. Las técnicas basadas en ultrasonidos, tanto baño como punta de ultrasonidos, permiten la dispersión de materiales basados en carbono en la matriz polimérica a nivel molecular [38]. Este método puede llevarse a cabo bien directamente sobre la mezcla inicial de resina epoxi y refuerzo [35, 39-41], o bien empleando disolventes para dispersar las partículas del refuerzo y, a continuación, adicionar la resina para llevar a cabo la evaporación conjunta del disolvente [34].

Otra técnica muy usada es la agitación mecánica de la suspensión del refuerzo con la resina. Dentro de estas técnicas, se encuentran la agitación mecánica simple [42], mezcladores toroidales y agitadores mecánicos de alta cizalla [33, 43, 44]. Recientemente, se ha demostrado que la calandra de tres rodillos constituye un buen método para la dispersión de materiales carbonosos en matrices termoestables [35, 45-50]. Este método consiste en hacer pasar la mezcla a través de tres rodillos adyacentes girando en sentido opuesto, y a distintas distancias y velocidades, que generan fuerzas de cizalla elevadas y uniformes a través de toda la mezcla, favoreciendo así la homogeneización del material.

Propiedades de los materiales compuestos resina epoxi/material grafénico

Recientemente con el aislamiento y estudio en profundidad de las propiedades de la lámina de grafeno, llevado a cabo por Andre Geim y Konstantin Novoselov [51, 52], se ha postulado como uno de los nanomateriales potenciales en su empleo como refuerzo de resinas epoxi.

Gracias a sus extraordinarias propiedades que se comentan en profundidad a lo largo de esta memoria, es posible mejorar las propiedades intrínsecas de las resinas epoxi, así como obtener materiales basados en resinas con nuevas funcionalidades. En los siguientes apartados se comentan las propiedades que pueden presentar estos materiales compuestos reforzados con diferentes *materiales grafénicos*.

Propiedades eléctricas

Las resinas epoxi se caracterizan por constituir un material polimérico altamente aislante [2]. Sin embargo, la adición en la matriz polimérica de partículas conductoras como el grafeno puede modificar su carácter eléctrico. Para conseguir este objetivo es necesario formar una red de percolación eléctrica en la matriz polimérica en la que las láminas estén interconectadas, separadas por tan sólo unos nanómetros para que pueda producirse la conducción eléctrica entre las láminas de refuerzo por efecto túnel [53].

Prolongo y col. [54] observaron un aumento efectivo de la conductividad eléctrica de varios órdenes de magnitud empleando nanoláminas de grafeno con un gran orden estructural alcanzando la percolación eléctrica con un 5 % en peso. Por su parte, Wang y col. obtuvieron valores de conductividad similares empleando un 8 % en peso (Figura 1.3), poniendo de manifiesto la necesidad de aumentar la concentración de material grafénico para alcanzar una red efectiva de conducción en el que las láminas interconectadas puedan transportar los electrones a través de la matriz y superar la barrera de semiconducción [55].

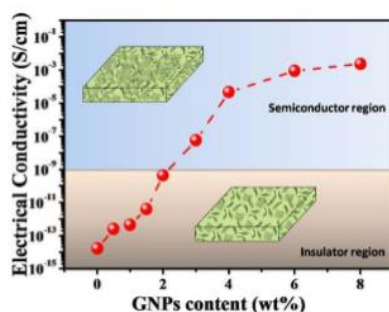


Figura 1.3. Variación de la conductividad eléctrica de una resina epoxi en función de la concentración de material grafénico (con permiso de Wiley [55], Copyright © 2014)

Liang y col. [56] obtuvieron materiales compuestos con elevada conductividad eléctrica empleando un 8 % en volumen (~ 15 % en peso) de refuerzo, con potencial aplicación como apantallamiento de interferencias electromagnéticas para su uso en dispositivos electrónicos (Figura 1.4).

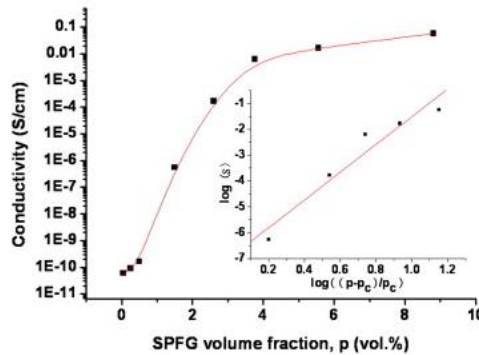


Figura 1.4. Conductividad eléctrica de una resina epoxi en función de la concentración de material grafénico (con permiso de Elsevier [56], Copyright © 2008)

En estos estudios se pone de manifiesto la necesidad de emplear grandes cantidades de material grafénico para obtener tanto la percolación eléctrica como valores de conductividad en el rango de los semiconductores. Además, uno de los grandes problemas que presenta el grafeno como material de refuerzo es la tendencia a formar aglomerados durante el procesado como consecuencia de las fuertes fuerzas de atracción de tipo Van der Waals [57] que provocan una pobre interacción interfacial matriz/refuerzo [58]. Por ello, existe un enorme interés en buscar nuevas estrategias capaces de mejorar tanto la dispersión de los materiales grafénicos como su interacción con la resina epoxi.

Szeluga y col. [59] y Yue y col. [60] sintetizaron materiales compuestos híbridos basados en mezclas de nanotubos de carbono y grafeno, obteniendo mejoras en la conductividad eléctrica de hasta siete órdenes de magnitud con respecto a la resina sin reforzar y disminuyendo el umbral de percolación al 0.8 % vol [61]. (Figura 1.5).

Otra de las estrategias más utilizada es la funcionalización superficial de los materiales grafénicos con la finalidad de mejorar la interacción interfacial polímero/refuerzo y reducir así, la concentración de nanopartícula necesaria para crear una red de percolación eléctrica [62, 63]. Sin embargo, como consecuencia de la funcionalización covalente se introducen defectos en la estructura grafénica que pueden reducir la conductividad eléctrica intrínseca del material grafénico [64].

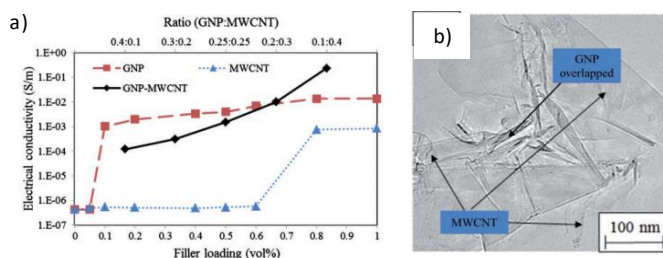


Figura 1.5. a) Conductividad eléctrica y b) imagen del material de refuerzo híbrido obtenida por TEM (con permiso de SAGE Publications [61], Copyright © 2017)

Otras estrategias usadas para reducir el umbral de percolación en materiales compuestos es la propuesta por Yousefi y col. [65], que fueron capaces de ordenar las láminas de grafeno mediante el uso de cristales líquidos consiguiendo así, umbrales de percolación a concentraciones muy bajas (~ 0.12 % vol.) y obteniendo valores de conductividad eléctrica de 10^{-5} S cm^{-1} tanto en el plano como transversalmente. Por encima del umbral de percolación, empleando un 1.56 % vol., alcanzaron un máximo de conductividad eléctrica en el plano de 10^{-3} S cm^{-1} . Más recientemente, Guadagno y col. [66] propusieron la construcción de estructuras tridimensionales interconectadas formando así una red percolativa más efectiva que el alineamiento del grafeno, reduciendo la concentración de percolación al 0.007 % vol., y consiguiendo un incremento de la conductividad eléctrica de doce órdenes de magnitud respecto a la resina pura (Figura 1.6).

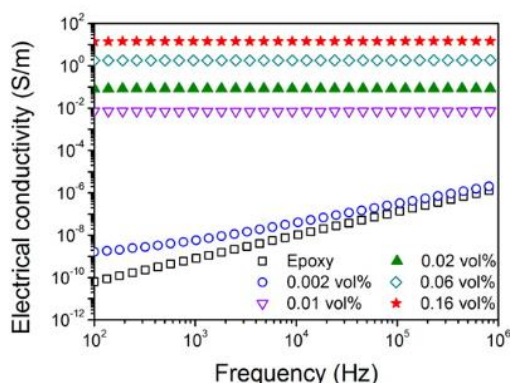


Figura 1.6. Variación de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia para materiales compuestos reforzados con material grafénico altamente orientado (con permiso de American Chemical Society [66], Copyright © 2016)

Conductividad Térmica

La conductividad térmica en polímeros amorfos como las resinas epoxi no se transmite de la misma manera que en materiales cristalinos. Así pues, en polímeros la transferencia de calor se produce de un átomo a otro adyacente a él y así continuamente. Sin embargo, debido a que las resinas epoxi no presentan una determinada orientación en una única dirección, esta conducción es mucho más lenta que en materiales cristalinos lo que causa vibraciones desordenadas y rotaciones a través de los átomos del polímero alrededor de la posición de equilibrio dispersándose por las cadenas poliméricas adyacentes produciéndose una gran resistencia térmica [67].

Es de esperar, por tanto, que al incorporar refuerzos con una estructura más cristalina como la de los materiales de carbono grafíticos, se produzca una mejora de la conductividad térmica. Así, en los últimos años se han empleado diversos tipos de refuerzo para aumentar su conductividad térmica como nanotubos de carbono [68-72], fullerenos [73], negro de carbono [74-76], grafito [77] y más recientemente, grafeno [42, 55, 78-81], gracias a su morfología bidimensional (2D).

Comparado con las grandes mejoras observadas en la conductividad eléctrica por la adición de nanopartículas de carbono, en el caso de la conductividad térmica la mejora no es tan pronunciada. Sí parece significativo el efecto de la morfología de la partícula que

se emplea como refuerzo, así pues, el grafeno con una morfología bidimensional puede incrementar con mayor facilidad la conductividad térmica en comparación a los nanotubos de carbono con morfología monodimensional (1D) [82, 83].

Uno de los parámetros determinantes del efecto de las nanopartículas de carbono es la cristalinidad. Así pues, en un material cristalino la presencia de interfases, defectos o discontinuidades en su estructura provoca una disminución de su conductividad térmica intrínseca [67]. Este hecho se conoce con el nombre de resistencia de Kapitza [84]. Esta teoría describe además que en una interfaz donde existan átomos idénticos, ordenados y en contacto, puede darse una resistencia térmica debido a las diferencias entre los modos de vibración normales de cada uno de ellos [85]. Los tipos de defectos cristalinos que pueden darse son: dislocaciones, vacantes atómicas y defectos de grano [67]. Dichos defectos producen la dispersión de los fonones provocando la disminución de la conductividad térmica a través del material de refuerzo cristalino y, en consecuencia, a través de la matriz polimérica. Estos defectos estructurales se han observado y estudiado previamente en resinas reforzadas con nanotubos de carbono [86, 87].

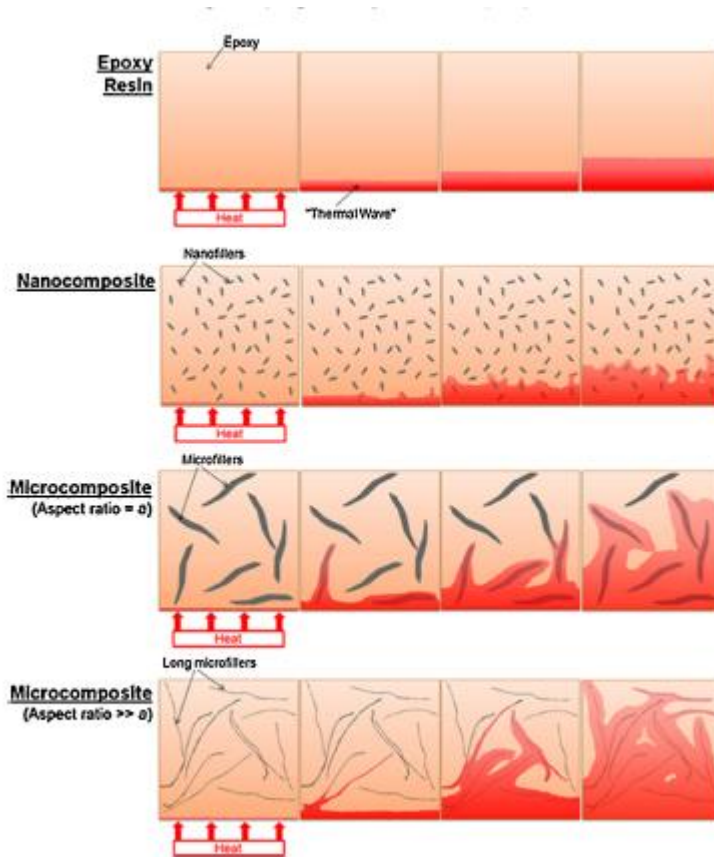


Figura 1.7. Efecto del tamaño y de la relación de aspecto de un nanorrefuerzo en una resina epoxi (con permiso de Elsevier [67], Copyright © 2016)

Al igual que en la conductividad eléctrica, para favorecer el incremento de la conductividad térmica es indispensable obtener una red conductora del refuerzo a través de la matriz polimérica. En este sentido influyen distintos aspectos estructurales como la superficie específica del refuerzo, el tamaño de partícula o la interacción polímero/refuerzo. En la Figura 1.7 se representa el efecto del tamaño y de la relación de aspecto de un nanorrefuerzo en una resina epoxi. Cuanto menor sea el tamaño del refuerzo mayor será el número de interfaces refuerzo/polímero que se crean

produciéndose así una mayor dispersión de fonones. Por el contrario, aquellos con mayor tamaño y mayor relación de aspecto facilitan la conducción del calor a través del material compuesto. Wang y col. [88] demostraron que empleando láminas de grafeno de mayor tamaño ($\sim 5 \mu\text{m}$) obtenían una mejora de la conductividad térmica del material del 115 % frente a láminas más pequeñas ($< 1 \mu\text{m}$) con las que consiguieron un ligero incremento del 15 %, empleando un 5 % en peso. También en este contexto, Shtein y col. [89] demostraron que, empleando materiales grafénicos de mayor tamaño y con menor número de defectos en su estructura era posible aumentar la conductividad térmica en un 282 % empleando un 1 % en volumen de carga, además de reducir la cantidad necesaria de refuerzo para alcanzar una red de percolación térmica. Chandrasekaran y col. [90] prepararon nanocompuestos de resina epoxi reforzados con nanopartículas de grafito con concentraciones hasta un 2 % en peso, obteniendo una mejora de aproximadamente el 14 %, resultados similares a los de otros autores para esa cantidad de refuerzo [91].

Algunos autores como Ganguli y col. [64] llevaron a cabo la funcionalización de las nanopartículas de grafeno con 3-aminopropoxitrietoxi silano (γ -APS) consiguiendo incrementos significativos en la conductividad térmica, alcanzando valores muy elevados de $5.864 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, en relación a la resina sin reforzar $0.195 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Sin embargo, para ello, a pesar de la funcionalización emplearon un 20 % en peso de material de refuerzo.

Teng y col. [83] realizaron un estudio comparativo de la conductividad térmica de una resina epoxi reforzada con material grafénico y nanotubos de carbono de pared múltiple, además de llevar a cabo una funcionalización no covalente del material grafénico con poli(glicidil metacrilato). En dicho estudio demostraron que los materiales grafénicos actúan de manera más efectiva que los nanotubos de carbono para mejorar la conductividad térmica de la resina, y que la funcionalización no covalente del material grafénico es una buena estrategia para incrementar la conductividad térmica del material compuesto (Figura 1.8).

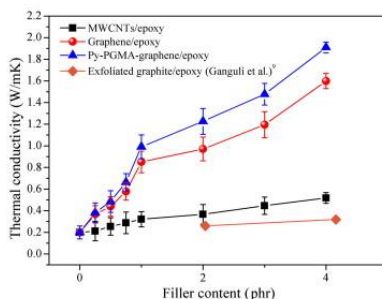


Figura 1.8. Conductividad térmica de resina epoxi reforzada con nanotubos de carbono, grafito, grafito funcionalizado y grafito exfoliado (con permiso de Elsevier [83], Copyright © 2011)

De igual forma, puede llevarse a cabo una funcionalización covalente de los materiales grafénicos con la finalidad de mejorar la interacción refuerzo/polímero. Zhao y col. [92], en un trabajo reciente, consiguieron incrementar un 189 % la conductividad térmica de una resina epoxi empleando un 10 % en peso de material grafénico funcionalizado con grupos epóxidos. Los autores atribuyeron el incremento de la conductividad a la posibilidad de controlar la funcionalización del MG sin dañar su estructura aromática. La incorporación de los grupos epóxidos facilita la dispersión del MG en la resina y favorece la adhesión matriz/refuerzo en la interfase debido a la interacción covalente entre los grupos epóxidos y las aminas que actúan como agentes de curado. Sin embargo, existe una cierta controversia, ya que algunos autores ponen de manifiesto que la funcionalización covalente del MG, puede dañar su estructura cristalina provocando un efecto negativo en la conducción térmica como consecuencia del aumento de puntos de dispersión de fonones [64].

Al igual que en la consecución de una elevada conductividad eléctrica, en el caso de la conductividad térmica puede emplearse también otro tipo de nanopartículas junto con los materiales grafénicos obteniéndose así materiales híbridos. Uno de los compuestos más empleados para incrementar la conductividad térmica en resinas epoxi es el nitrato de boro (BN) [93-95]. Huang y col. [96] reportaron incrementos del 56 % empleando únicamente un 2 % en peso de óxido de grafito (GO), sin embargo, al emplear este material junto con nitrato de boro (BN) funcionalizado previamente con silano, con la finalidad de mejorar la interacción con el GO y la resina, obtuvieron incrementos

significativos de hasta un 795 % (Figura 1.9). Por su parte, Singh y col. [97] obtuvieron mejoras de más de un 400 % en la conductividad térmica de una resina epoxi con la incorporación de un 5 % en peso de óxido de grafeno reducido químicamente (CRGO) con dimetilformamida. Sin embargo, al utilizar un 10 % en peso de estructuras híbridas de BN y CRGO, la conductividad térmica del material aumentaba en un 816 %.

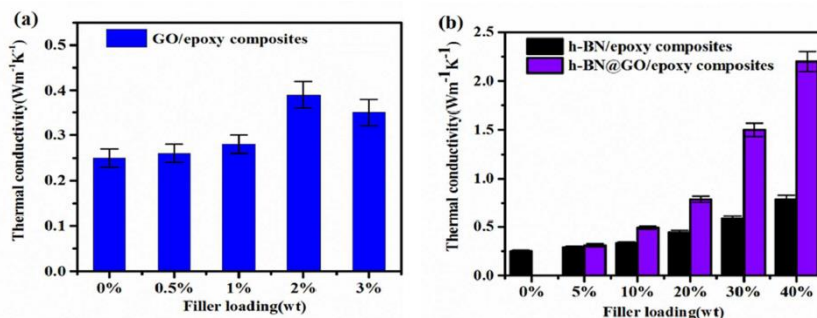


Figura 1.9. Conductividad térmica de a) óxido de grafeno y b) sistema híbrido de óxido de grafeno con nitruro de boro (con permiso de Royal Society of Chemistry [96], Copyright © 2011)

Propiedades mecánicas

En los últimos años, se han publicado una gran cantidad de estudios que abarcan el empleo de diferentes materiales grafénicos con resinas epoxi con la finalidad de mejorar su comportamiento mecánico. Bortz y col. [98] estudiaron la influencia de la concentración de óxido de grafeno (GO) en la resistencia a la fractura y la resistencia a la flexión de dichos materiales compuestos. Determinaron que las propiedades mecánicas aumentaban con la concentración de MG, hasta alcanzar una mejora del 12 % y 23 % en los módulos de flexión y tracción, respectivamente. Demostraron, además, un incremento del 1580 % en la tenacidad a la fractura aplicando varios ciclos de fatiga a una tensión de 25 MPa. Además, de manera simultánea encontraron que estos materiales disminuían hasta cuatro órdenes de magnitud su resistencia eléctrica. Los autores atribuyeron este hecho a la composición química del material grafénico, con una gran cantidad de oxígeno en su estructura que permite una mayor interacción entre la matriz y el refuerzo. De manera similar, varios autores han estudiado y confirmado el efecto de la interacción del GO y la matriz sobre las propiedades mecánicas del material compuesto [28, 99, 100].

La estructura y composición química del óxido de grafeno, con grupos funcionales oxigenados de diferente naturaleza permite su funcionalización con diversos agentes como tensoactivos [101-103], aminas [104], silanos [105, 106], y nanopartículas metálicas [107-109] o cerámicas [110, 111]. Diferentes autores han empleado esta estrategia para mejorar la interacción del óxido de grafeno con la resina [112-114].

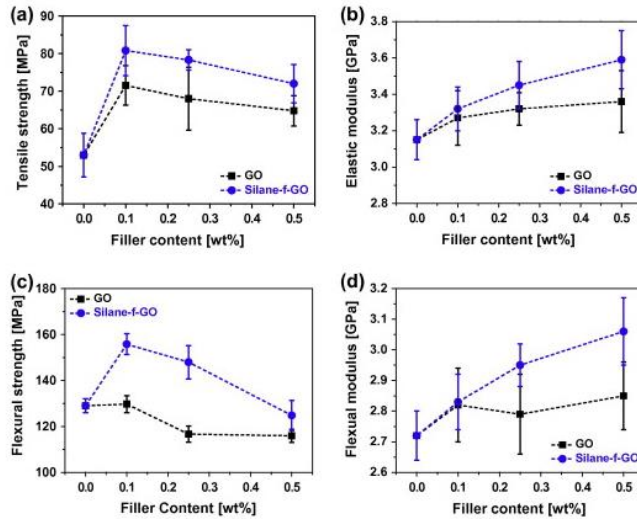


Figura 1.10. Efecto de la funcionalización de óxido de grafeno en las propiedades mecánicas (con permiso de Elsevier [115], Copyright © 2014)

Wang y col. [115] emplearon óxido de grafeno funcionalizado con 3-glicioxipropiltrimetoxi silano (GPTMS) mejorando en todos los casos las propiedades mecánicas comparado con el GO sin funcionalizar (Figura 1.10). La incorporación de únicamente un 0.25 % en peso del GO-silano mejoró la resistencia a tracción en un 48 % comparado con su homólogo sin funcionalizar que presentó un aumento del 35 %. Los autores observaron que las mejores propiedades mecánicas se alcanzaban con la adición de un 0.10 % en peso de GO, ya que concentraciones superiores provocaban una disminución de las propiedades provocada por la formación de aglomerados de GO. Otros autores, han constatado este hecho empleando materiales grafénicos similares [47, 55, 116, 117]. Además del óxido de grafeno, también es posible modificar la superficie de óxidos de grafeno reducidos (química o térmicamente) para poder mejorar su interacción con la resina. Wan y col. [118] y Wei y col. [119] emplearon materiales

grafénicos funcionalizados (covalente y no covalente) junto con tensoactivos obteniendo mejoras similares a las descritas anteriormente. Una de las estrategias más comunes es modificar superficialmente los materiales grafénicos con aminas, puesto que éstas reaccionan, como se ha comentado, con los anillos epoxi de la resina [120-122]. Wu y col. [123] obtuvieron materiales compuestos reforzados con material grafénico funcionalizado con polidopamina obteniendo mejoras en la resistencia a la tracción y al impacto de hasta un 34.5 % y 64.5 %, respectivamente, en condiciones criogénicas.

Por último, cabe destacar la influencia de materiales compuestos híbridos en la mejora de las propiedades mecánicas. Yue y col. [124] y Chatterjee y col. [125] encontraron resultados similares, obteniéndose un punto sinérgico entre ambos nanomateriales con una relación similar nanotubo:grafeno de 8:2 y 9:1, respectivamente. (Figuras 1.11 y 1.12, respectivamente) en que se encuentra el mayor incremento en el módulo de flexión. Estos autores atribuyeron este hecho a la formación de una red interconectada entre las láminas de grafeno y los nanotubos de carbono, favoreciendo su dispersión homogénea a través de la matriz polimérica [41, 61].

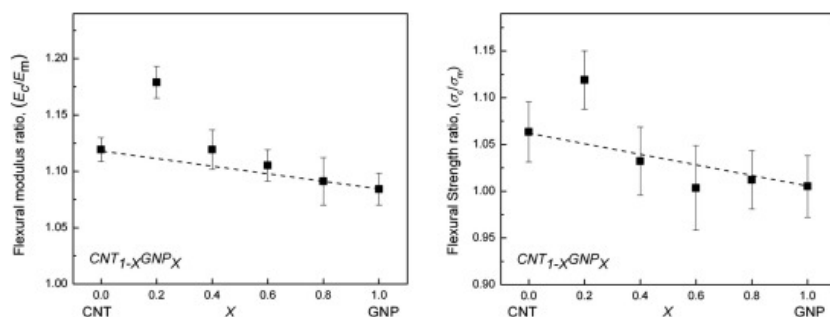


Figura 1.11. Efecto del empleo de sistemas híbridos nanotubo de carbono/grafeno en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de resina epoxi (con permiso de Elsevier [124], Copyright © 2014)

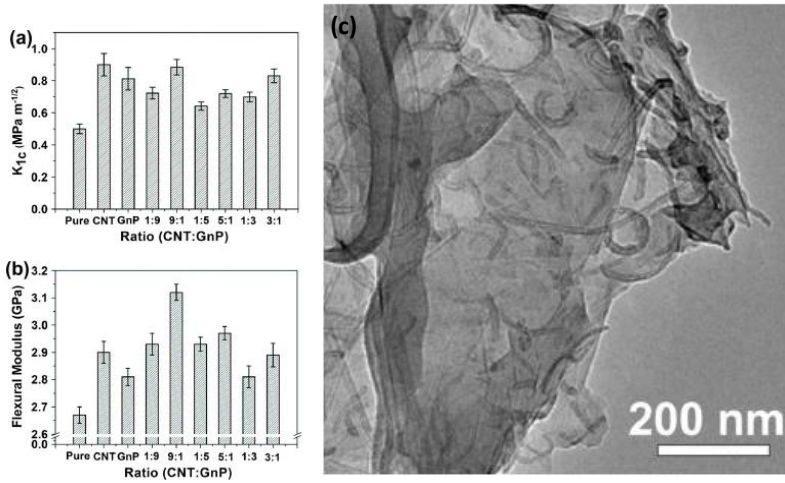


Figura 1.12. a y b) Propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con nanotubos y grafeno y c) detalle de las estructuras híbridas nanotubo/grafeno (con permiso de Elsevier [125], Copyright © 2012)

1.2. Materiales compuestos de elastómero de silicona/material grafénico

1.2.1. Elastómero de silicona

Los cauchos de silicona son elastómeros compuestos por átomos de silicio y oxígeno alternos junto con carbono e hidrógeno formando un polímero. En 1901, Kipping [126] otorgó el nombre de siliconas para describir un nuevo compuesto de fórmula R_2SiO y con capacidad de polimerizar. El grupo R puede representar grupos metilos, fenilos, vinil o trifluoro propil [127].

La presencia simultánea de grupos orgánicos (C-C) junto con estructuras inorgánicas (Si-O) ofrece a los elastómeros de silicona propiedades únicas. Dichas propiedades radican fundamentalmente en la deslocalización de electrones a través de la cadena central de Si y su gran versatilidad se debe a la naturaleza del sustituyente unido a la cadena polimérica y a la longitud de dicha cadena. Los enlaces Si-O presentan una energía de enlace significativamente superior a los enlaces simples C-C. Este hecho se traduce en una mayor estabilidad térmica de las siliconas y en su resistencia a factores diversos como oxidación térmica, radiación electromagnética comparado con otros polímeros con base carbonosa [127].

Su peculiar estructura y sus propiedades permiten su uso en campos de aplicación tan diversos como la industria aeroespacial (por su gran comportamiento a altas y bajas temperaturas), electrónica (como consecuencia de su alta resistividad eléctrica), biomedicina o en industrias de construcción.

Obtención de silicona

De manera general, los elastómeros de silicona se obtienen en una síntesis caracterizada por tres secuencias: i) síntesis de clorosilano, ii) hidrólisis de clorosilano y iii) polimerización y policondensación.

i) Síntesis de clorosilano

La obtención de silanos a escala industrial más empleada es mediante el proceso Rochow-Müller descrito en el año 1945 [128]. La reacción consiste en una reacción entre haluros de alquilo sobre silicio nativo catalizada por cobre. El catalizador y el silicio

forman estructuras intermedias de naturaleza metálica (Cu_3Si). Este intermedio facilita la formación de los enlaces Si-Cl y Si-Me. Aunque no está del todo claro cómo sucede, se ha propuesto que la proximidad de enlaces Si-Cl con el aducto Cu-Cl-Me favorece la formación de estructuras Me-SiCl que condensan formando Me_2SiCl_2 . Durante este proceso se produce la oxidación del cobre en la formación de los aductos y posteriormente, su reducción regenerando así el compuesto catalítico. Durante esta reacción (Figura 1.13) se producen otros silanos minoritarios (< 10 % de rendimiento) que son eliminados por destilación.



Figura 1.13. Obtención de clorosilanos

Los subproductos que se obtienen en menor proporción se pueden emplear como reactivos en la formación de silanos con distinta cadena carbonosa como grupos fenilos.

ii) Hidrólisis del clorosilano

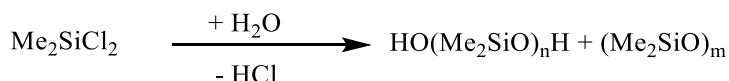


Figura 1.14. Hidrólisis de dimetildiclorosilano

La hidrólisis ácida (HCl) del dimetildiclorosilano da lugar a oligómeros de poli (dimetilsiloxanos) lineales o cíclicos que se pueden separar fácilmente de la fase acuosa para su posterior polimerización o policondensación (Figura 1.14) [127].

iii) Polimerización y policondensación

Con la finalidad de obtener cadenas poliméricas de mayor longitud se lleva a cabo el tratamiento de los oligómeros lineales y cíclicos obtenidos previamente. Este proceso puede llevarse a cabo empleando diferentes metodologías. La condensación lineal catalizada por ácidos o bases produce cadenas de gran longitud, aunque puede dar lugar a

estructuras cíclicas cuya mezcla produce un elastómero de silicona con gran desorden. Por su parte, la polimerización cíclica permite la apertura de oligómeros cíclicos con estructura $(R_2SiO)_m$ formando cadenas de gran tamaño disminuyendo el desorden en su estructura final. Dependiendo de la base empleada y de la cantidad de agua presente en el proceso es posible controlar el tamaño de las cadenas poliméricas. Estas estrategias presentan el inconveniente de que se obtienen subproductos que pueden perjudicar las propiedades finales del polímero. Por ello, el método de polimerización por adición, en que se emplean catalizadores de la familia de los peróxidos, constituye una alternativa. Este método se desarrolla en profundidad en el siguiente apartado.

Sustituyendo los grupos metilos de la estructura Me_2SiO_2 se obtienen los diversos elastómeros de silicona donde destacan el poli(metilfenilsiloxano) (PMQ), el poli(metilvinilsiloxano) (MVQ), poli(metilfenilvinilsiloxano) (PVMQ) y poli(fluorovinilmetilsiloxano) (FVMQ) [127].

Reacción de vulcanización de las siliconas

Los elastómeros de silicona, a excepción de aquellos que vulcanizan a temperatura ambiente, necesitan agentes de vulcanización de la familia de los peróxidos (benzoil peróxido, 2,4-diclorobenzoil peróxido, t-butil perbenzoato, peróxido de dicumilo y derivados alquil hidroperóxidos y dialquil peróxidos) para que las cadenas poliméricas se unan mediante enlaces covalentes, entrecruzándose entre sí generando una red tridimensional. Dicha red restringe la movilidad de las moléculas disminuyendo así la probabilidad de cristalizar y aumentando la elasticidad.

Como se ha comentado, los peróxidos son uno de los agentes más empleados para la vulcanización de las siliconas. Presenta la ventaja de que no requieren la presencia de dobles enlaces en la estructura elastomérica, por lo que pueden emplearse también en otro tipo de cauchos compuestos por carbonos alifáticos.

El mecanismo de reacción se lleva a cabo mediante reacciones radicalarias. La descomposición del peróxido por calentamiento da lugar a radicales libres que reaccionan violentamente sustrayendo un átomo de hidrógeno de la cadena polimérica, formando de esta manera un nuevo radical que provoca un proceso radicalario en cadena. Los radicales derivados del peróxido son tan reactivos que pueden generar diferentes tipos de

radicales, atacando a carbonos del grupo metilo o bien de otros grupos como vinilos con doble enlace.

Propiedades de la silicona

Como se ha comentado en los apartados anteriores, se puede modificar la estructura de las siliconas variando sus grupos funcionales y en consecuencia sus propiedades. En general las siliconas vulcanizadas presentan las siguientes propiedades [127]:

- Gran resistencia al calor: es una de las propiedades más relevantes asociada a su estructura singular con enlaces Si-O, puesto que presentan una mayor resistencia térmica frente a otros elastómeros formados por enlaces C-C. Mantiene sus propiedades sin variaciones significativas en un amplio intervalo de temperatura (-70 °C – 150 °C).
- Resistencia a la humedad: pueden absorber sólo un 1 % en peso de humedad tras estar expuestas durante largos periodos de tiempo a ambientes húmedos sin modificar sus propiedades mecánicas o de transporte.
- Excelente elasticidad: la reacción de vulcanización implica la formación de entrecruzamientos de un átomo cada 100-200 átomos de la cadena polimérica, lo que le confiere una gran elasticidad.
- Resistividad eléctrica: constituyen uno de los materiales con mayor resistividad térmica y eléctrica. Por ello, se han empleado ampliamente como adhesivos en dispositivos electrónicos.

1.2.2. Materiales compuestos de silicona/material grafénico

A pesar de estas propiedades algunas de las aplicaciones de los elastómeros de silicona están limitadas debido a la poca resistencia a la tracción que poseen [129]. Es por ello por lo que, en los últimos años, se ha investigado el empleo de refuerzos de diversa naturaleza para mejorar sus propiedades mecánicas y modificar algunas de sus propiedades como su elevada resistividad térmica y eléctrica para poder emplearlas en nuevas aplicaciones.

Numerosos autores han estudiado la influencia de la incorporación de nanomateriales inorgánicos como Al_2O_3 [130, 131], BN [93, 132-142], ZnO [129, 143, 144] sobre las propiedades de transporte y propiedades mecánicas de elastómeros de silicona. Otros nanomateriales muy empleados para mejorar las propiedades de la silicona son las nanopartículas de carbono [145] como negro de carbono [146-150] y nanotubos de carbono [151-153]. Recientemente, los materiales grafénicos han adquirido una gran importancia como material de refuerzo de elastómeros de silicona. En los siguientes apartados se comentan las propiedades más relevantes que presentan estos materiales.

Propiedades de los materiales compuestos silicona/material grafénico

Propiedades dieléctricas

Li y col. [154] encontraron una disminución en la resistividad eléctrica de cuatro órdenes de magnitud empleando óxido de grafeno reducido térmicamente (TRGO) a 220 °C (Figura 1.15a). Los autores atribuyeron este comportamiento a la disminución del contenido en oxígeno en la red aromática y a la buena dispersión del material grafénico en la matriz que, permitía la conducción electrónica a través de la silicona mediante efecto túnel. Este hecho está en consonancia con otros autores como Wang y col. [155] empleando materiales grafénicos similares.

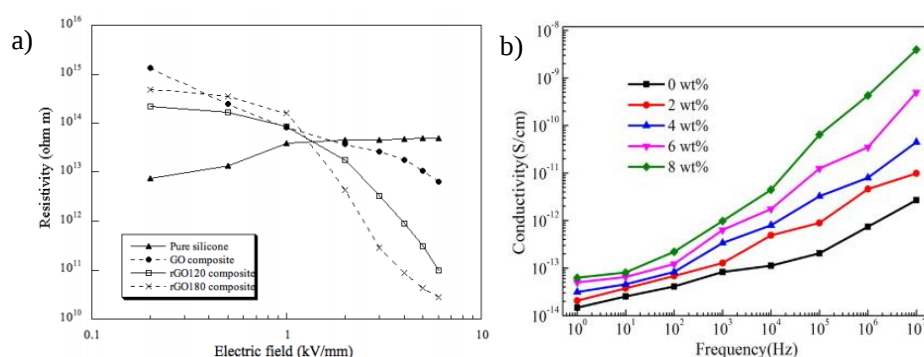


Figura 1.15. a) Comportamiento eléctrico de materiales compuestos reforzados con TRGO y b) conductividad AC de materiales compuestos reforzados con nanoláminas de grafeno (con permiso de IEEE [154], Copyright © 2016 y de Elsevier [156], Copyright © 2015)

Song y col. [156] emplearon láminas de grafeno muy restauradas y apiladas como material de refuerzo consiguiendo leves mejoras en la conductividad eléctrica, menores de un orden de magnitud a bajas frecuencias, empleando 8 pcc (partes por cien de caucho) de refuerzo (Figura 1.15b). Por su parte, Chen y col. [157] emplearon un grafeno similar en cuanto a composición química pero previamente funcionalizado con silanos, encontrando un aumento de la permitividad eléctrica a baja frecuencia en diez unidades utilizando únicamente 2 pcc, debido a una mejor interacción matriz-refuerzo en la interfase.

Zhao y col. [158] propusieron emplear mezclas híbridas de refuerzo grafeno/nanotubo de carbono (3 pcc) consiguiendo una disminución de la resistividad eléctrica de diez órdenes de magnitud. Los autores atribuyen este hecho a que los nanotubos de carbono actúan como inhibidores del apilamiento del material grafénico en la matriz favoreciendo así sus propiedades de transporte y compensando los defectos estructurales presentes en el material grafénico introducidos como consecuencia de su obtención química a partir de grafito.

Conductividad térmica

Al igual que en el caso de las resinas epoxi, la conductividad térmica de los materiales compuestos con base elastomérica está condiciona por factores como la dispersión del material de refuerzo en la matriz, el tamaño del refuerzo, los defectos cristalinos que puedan presentar y de la propia conductividad térmica intrínseca del material de refuerzo. Debido a la elevada conductividad térmica de los materiales grafénicos es de esperar que produzca cambios significativos en el transporte térmico.

Song y col. [156] reportaron incrementos de hasta un 53 % (Figura 1.16a) empleando 8 pcc de material grafénico con bajo contenido en oxígeno, con un tamaño medio de 15 μm y un espesor aproximado de 3 nm. Los autores asignaron este incremento a varios factores como i) la buena dispersión obtenida del MG en la matriz aumentando así el área de contacto entre el refuerzo y la silicona ii) la presencia de grupos funcionales que contribuyen a una mejor adhesión mediante interacciones de van der Waals y iii) al incremento de la cantidad empleada formando redes de transporte efectiva. Tian y col. [159] obtuvieron similares incrementos en la conductividad térmica realizando un pretratamiento al material grafénico con amino-silanos mejorando la

interacción con la matriz y disminuyendo la cantidad necesaria para inducir incrementos significativos de hasta un 45 % empleando 0.67 pcc. Chen y col. [160] han constatado este hecho empleando una funcionalización previa del material grafénico con poli (metacriloxipropilmetoxi silano). El efecto de la funcionalización se pone de manifiesto a concentraciones de refuerzo superiores a 2 pcc, probablemente debido a que a esa concentración se obtiene una red tridimensional capaz de transmitir los fonones a través de la matriz de silicona. Las diferencias entre ambos materiales (Figura 1.16b) se debe a la mejor interacción matriz-refuerzo.

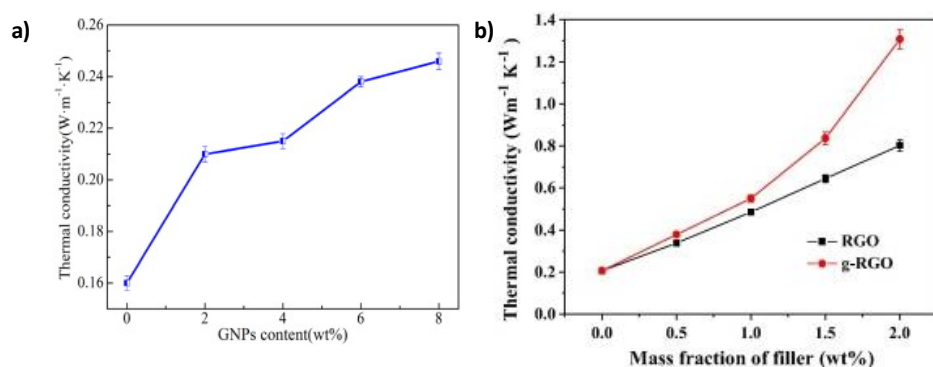


Figura 1.16. Conductividad térmica de silicona reforzada con a) nanoláminas de grafeno y b) óxido de grafeno reducido (RGO) y RGO funcionalizado con silanos (con permiso de Elsevier [156] [160], Copyright © 2015 y 2018)

Recientemente, Song y col. [161] han propuesto estructuras laminares obtenidas mediante el autoensamblaje del material grafénico sobre películas finas de silicona creando una estructura ordenada que otorga continuidad al sistema, incrementando la conductividad térmica en el plano en un 786 % empleando aproximadamente 3 pcc de material grafénico orientado.

De igual forma algunos autores proponen el empleo de mezclas híbridas junto con material grafénico para incrementar su potencial en el transporte de calor. Zhang y col. [162] emplearon alúmina (74 pcc – 89 pcc) junto con nanoláminas de grafeno (1 pcc) encontrando un aumento sinérgico de 693 % en la conductividad térmica respecto a la silicona con alúmina (89 pcc), y del 2000 % comparado con la silicona sin reforzar. Por último, varios autores han demostrado el efecto sinérgico de la adición de otro tipo de nanomateriales junto con los materiales grafénicos, como nanohilos de plata [163], o

nanotubos de carbono [158, 164, 165] encontrando aumentos significativos de la conductividad térmica pero empleando una gran cantidad de nanomaterial reforzante (> 10 pcc).

Propiedades mecánicas

La adición de materiales grafénicos a la matriz de silicona produce cambios significativos en sus propiedades mecánicas. Song y col. [156] encontraron un aumento de la resistencia a tracción y de la elongación final del material compuesto, del 143 % y 480 %, respectivamente al añadir 8 pcc de material grafénico. Los autores describen este comportamiento atendiendo a la buena dispersión obtenida y a la posibilidad de interacción entre los grupos funcionales oxigenados del material grafénico con la matriz polimérica. Guan y col. [166] también encontraron un aumento en la elongación de los materiales compuestos hasta 2 pcc de material grafénico, si bien a concentraciones superiores, la elongación disminuía un 40 % comparado con la silicona sin reforzar. De manera similar, Qiu y col. [167] observaron que empleando más de 1 pcc de óxido de grafeno reducido térmicamente la elongación a rotura comenzaba a disminuir ligeramente mientras la resistencia a tracción aumentaba hasta alcanzar valores de 0.57 MPa.

Con la finalidad de mejorar la interacción entre el material grafénico y la matriz, como se ha comentado anteriormente, Xu y col. [168] llevaron a cabo una funcionalización no covalente empleando tensoactivos que, además de mejorar sus propiedades de transporte, permitieron aumentar la resistencia a tracción de 0.30 MPa a 0.45 MPa empleando únicamente 0.2 pcc.

1.3. Conclusiones

En este capítulo se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica de los resultados más relevantes sobre materiales compuestos resina epoxi/material grafénico y silicona/material grafénico realizados hasta ahora.

La mejora de las propiedades de transporte y mecánicas de dichos materiales compuestos dependen de diversos factores como la dispersión del refuerzo en la matriz,

las propiedades intrínsecas de los materiales compuestos, grado de interacción entre refuerzo-polímero y modificación superficial del material grafénico.

Es posible modificar el carácter aislante de estos dos polímeros mediante la adición de material grafénico. Las propiedades dieléctricas de estos materiales compuestos vienen determinadas mayoritariamente por la dispersión y cantidad de material grafénico que permite la obtención de una red de percolación efectiva en la que las láminas o agregados estén interconectados o que la distancia entre ellos sea lo suficientemente pequeña para producir conducción vía túnel.

Las propiedades térmicas se pueden mejorar significativamente empleando no sólo material grafénico sino también combinaciones híbridas con otros materiales de carbono e inorgánicos. No obstante, es necesario incorporar grandes cantidades de material grafénico para conseguir mejoras significativas en la conductividad térmica del material. Su estructura bidimensional permite un mayor transporte de fonones comparado con otros materiales de carbono como nanotubos de carbono o negro de carbono. Diferentes autores ponen de manifiesto la importancia de obtener una red interconectada en la matriz polimérica para disminuir el número de interfases refuerzo-polímero y evitar así la dispersión de fonones durante el transporte.

Por último, las propiedades mecánicas de las resinas epoxi y de los elastómeros de silicona se pueden mejorar mediante la adición de material grafénico. En concreto, se han observado mejoras en el módulo de Young y en la resistencia máxima a tracción con la cantidad de refuerzo empleada. La funcionalización superficial de los materiales grafénicos permite mejorar la interacción y adhesión refuerzo-polímero incrementando así, las mejoras en dichas propiedades.

1.4. Bibliografía

- [1] P. Nikolaus, Oxydation ungesättigter verbindungen mittels organischer superoxyde, *Berichte der deutschen chemischen gesellschaft* 42(4) (1909) 4811-4815.
- [2] F.-L. Jin, X. Li, S.-J. Park, Synthesis and application of epoxy resins: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29 (2015) 1-11.
- [3] G. Tesoro, *Epoxy resins-chemistry and technology*, 2nd Edition ed.1988.
- [4] H. Wang, Y. Zhang, L. Zhu, Z. Du, B. Zhang, Y. Zhang, Curing behaviors and kinetics of epoxy resins with a series of biphenyl curing agents having different methylene units, *Thermochimica Acta* 521(1) (2011) 18-25.
- [5] J.A. Brydson, 26 - Epoxide Resins, in: J.A. Brydson (Ed.), *Plastics Materials* (Seventh Edition), Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999, pp. 744-777.
- [6] D.H. Lee, J.H. Jeon, N. Lee, S.W. Han, D.P. Kang, H.Y. Park, Effect of silica nanoparticles fabricated by sol-gel method on thermomechanical and electrical insulation properties of epoxy/alumina composites, *Science of Advanced Materials* 8(11) (2016) 2037-2044.
- [7] S. Sprenger, Improving mechanical properties of fiber-reinforced composites based on epoxy resins containing industrial surface-modified silica nanoparticles: review and outlook, *Journal of Composite Materials* 49(1) (2015) 53-63.
- [8] M. Zappalorto, A. Pontefisso, A. Fabrizi, M. Quaresimin, Mechanical behaviour of epoxy/silica nanocomposites: Experiments and modelling, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 72 (2015) 58-64.
- [9] P. Jiang, J. Yu, X. Huang, Influence of interface chemistry on dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposites, 2015 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), 2015, pp. 621-624.
- [10] C. Li, J. He, J. Hu, Surface morphology and electrical characteristics of direct fluorinated epoxy-resin/alumina composite, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 23(5) (2016) 3071-3077.
- [11] A.M. Amaro, L. Bernardo, D.G. Pinto, S. Lopes, J. Rodrigues, C.S. Louro, Effect of irregular shaped nanoalumina on the enhancement of mechanical properties of epoxy

resin nanocomposites using DDM as hardener, *Composites Part B: Engineering* 84 (2016) 17-24.

[12] T.S. Radoman, J.V. Džunuzović, K.B. Jeremić, B.N. Grgur, D.S. Miličević, I.G. Popović, E.S. Džunuzović, Improvement of epoxy resin properties by incorporation of TiO₂ nanoparticles surface modified with gallic acid esters, *Materials & Design* 62 (2014) 158-167.

[13] B. Bittmann, F. Hauptert, A.K. Schlarb, Preparation of TiO₂/epoxy nanocomposites by ultrasonic dispersion and their structure property relationship, *Ultrasonics Sonochemistry* 18(1) (2011) 120-126.

[14] L. Su, X. Zeng, H. He, Q. Tao, S. Komarneni, Preparation of functionalized kaolinite/epoxy resin nanocomposites with enhanced thermal properties, *Applied Clay Science* 148 (2017) 103-108.

[15] M. Behzadnasab, S.M. Mirabedini, K. Kabiri, S. Jamali, Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution, *Corrosion Science* 53(1) (2011) 89-98.

[16] I. Rafique, A. Kausar, Z. Anwar, B. Muhammad, Exploration of epoxy resins, hardening systems, and epoxy/carbon nanotube composite designed for high performance materials: a review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 55(3) (2016) 312-333.

[17] M.B. Jakubinek, B. Ashrafi, Y. Zhang, Y. Martinez-Rubi, C.T. Kingston, A. Johnston, B. Simard, Single-walled carbon nanotube–epoxy composites for structural and conductive aerospace adhesives, *Composites Part B: Engineering* 69 (2015) 87-93.

[18] T. Tsafack, J.M. Alred, K.E. Wise, B. Jensen, E. Siochi, B.I. Yakobson, Exploring the interface between single-walled carbon nanotubes and epoxy resin, *Carbon* 105 (2016) 600-606.

[19] A. Kumar, K. Sharma, P.K. Singh, V.K. Dwivedi, Mechanical characterization of vacancy defective single-walled carbon nanotube/epoxy composites, *Materials Today: Proceedings* 4(2) (2017) 4013-4021.

[20] N.K. Naik, K.S. Pandya, V.R. Kavala, W. Zhang, N.A. Koratkar, High-strain rate compressive behavior of multi-walled carbon nanotube dispersed thermoset epoxy resin, *Journal of Composite Materials* 49(8) (2015) 903-910.

- [21] A.P. Kharitonov, G.V. Simbirtseva, A.G. Tkachev, A.N. Blohin, T.P. Dyachkova, A.A. Maksimkin, D.I. Chukov, Reinforcement of epoxy resin composites with fluorinated carbon nanotubes, *Composites Science and Technology* 107 (2015) 162-168.
- [22] S. Harada, M. Kozako, M. Hikita, T. Igarashi, H. Kaji, Preparation of fullerene/epoxy resin composite with fine dispersion and its breakdown strength, 2017 International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM), 2017, pp. 654-656.
- [23] D.V. Pikhurov, V.V. Zuev, The effect of fullerene C60 on the dielectric behaviour of epoxy resin at low nanofiller loading, *Chemical Physics Letters* 601 (2014) 13-15.
- [24] Z.V. V., The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with fullerene C60, *Polymer Engineering & Science* 52(12) (2012) 2518-2522.
- [25] A. Ghasemi-Kahrizsangi, J. Neshati, H. Shariatpanahi, E. Akbarinezhad, Improving the UV degradation resistance of epoxy coatings using modified carbon black nanoparticles, *Progress in Organic Coatings* 85 (2015) 199-207.
- [26] A. Ghasemi-Kahrizsangi, H. Shariatpanahi, J. Neshati, E. Akbarinezhad, Degradation of modified carbon black/epoxy nanocomposite coatings under ultraviolet exposure, *Applied Surface Science* 353 (2015) 530-539.
- [27] M. Trihotri, U.K. Dwivedi, F.H. Khan, M.M. Malik, M.S. Qureshi, Effect of curing on activation energy and dielectric properties of carbon black-epoxy composites at different temperatures, *Journal of Non-Crystalline Solids* 421 (2015) 1-13.
- [28] S.I. Abdullah, M.N.M. Ansari, Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites, *Housing and Building National Research Center Journal* 11(2) (2015) 151-156.
- [29] M.R. Acocella, C.E. Corcione, A. Giuri, M. Maggio, A. Maffezzoli, G. Guerra, Graphene oxide as a catalyst for ring opening reactions in amine crosslinking of epoxy resins, *RSC Advances* 6(28) (2016) 23858-23865.
- [30] N.D. Alexopoulos, Z. Paragkamian, P. Poulin, S.K. Kourkoulis, Fracture related mechanical properties of low and high graphene reinforcement of epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology* 150 (2017) 194-204.

- [31] J. Kim, J. Kim, S. Song, S. Zhang, J. Cha, K. Kim, H. Yoon, Y. Jung, K.-W. Paik, S. Jeon, Strength dependence of epoxy composites on the average filler size of non-oxidized graphene flake, *Carbon* 113 (2017) 379-386.
- [32] M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M. Khayet, J.M.O. de Zarate, M. Essalhi, M.A. Lopez-Manchado, Thermal conductivity of carbon nanotubes and graphene in epoxy nanofluids and nanocomposites, *Nanoscale Research Letters* 6(1) (2011) 1-7.
- [33] M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, M. Sangermano, Epoxy-Graphene UV-cured nanocomposites, *Polymer* 52(21) (2011) 4664-4669.
- [34] M. Monti, M. Rallini, D. Puglia, L. Peponi, L. Torre, J.M. Kenny, Morphology and electrical properties of graphene-epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 46 (2013) 166-172.
- [35] R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, M.J. Sayagués, A. Ureña, Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods, *Composites Part B: Engineering* 72 (2015) 199-205.
- [36] C. Vallés, F. Beckert, L. Burk, R. Mülhaupt, R.J. Young, I.A. Kinloch, Effect of the C/O ratio in graphene oxide materials on the reinforcement of epoxy-based nanocomposites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 54(2) (2016) 281-291.
- [37] Y. Zhang, Y. Wang, J. Yu, L. Chen, J. Zhu, Z. Hu, Tuning the interface of graphene platelets/epoxy composites by the covalent grafting of polybenzimidazole, *Polymer* 55(19) (2014) 4990-5000.
- [38] M. Martin-Gallego, Development of epoxy nanocomposites based on carbon nanostructures, Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos, 2015.
- [39] D. Puglia, L. Valentini, J.M. Kenny, Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and Raman spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science* 88(2) (2003) 452-458.
- [40] M.A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, N. Koratkar, Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content, *ACS Nano* 3(12) (2009) 3884-3890.

- [41] S.-Y. Yang, W.-N. Lin, Y.-L. Huang, H.-W. Tien, J.-Y. Wang, C.-C.M. Ma, S.-M. Li, Y.-S. Wang, Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites, *Carbon* 49(3) (2011) 793-803.
- [42] R. Aradhana, S. Mohanty, S.K. Nayak, Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives, *Polymer* 141 (2018) 109-123.
- [43] L. Becu, M. Taha, A. Maazouz, G. Merle, Dispersion state and mechanical properties of core-shell particle modified epoxy networks, *Journal of Materials Science* 37(1) (2002) 41-49.
- [44] M. Martin-Gallego, M.M. Bernal, M. Hernandez, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites, *European Polymer Journal* 49(6) (2013) 1347-1353.
- [45] L. Chang, K. Friedrich, L. Ye, P. Toro, Evaluation and visualization of the percolating networks in multi-wall carbon nanotube/epoxy composites, *Journal of Materials Science* 44(15) (2009) 4003-4012.
- [46] Z.-K. Chen, J.-P. Yang, Q.-Q. Ni, S.-Y. Fu, Y.-G. Huang, Reinforcement of epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for enhancing cryogenic mechanical properties, *Polymer* 50(19) (2009) 4753-4759.
- [47] J.M. Vazquez-Moreno, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, L. Fernández-García, C. Blanco, R. Menéndez, Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites, *European Polymer Journal* 93 (2017) 1-7.
- [48] I. Gaztelumendi, M. Chapartegui, R. Seddon, S. Flórez, F. Pons, J. Cinquin, Enhancement of electrical conductivity of composite structures by integration of carbon nanotubes via bulk resin and/or buckypaper films, *Composites Part B: Engineering* 122 (2017) 31-40.
- [49] A. Bajpai, A.K. Alapati, B. Wetzel, Toughening and mechanical properties of epoxy modified with block co-polymers and MWCNTs, *Procedia Structural Integrity* 2 (2016) 104-111.

- [50] M. Martin-Gallego, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, Epoxy nanocomposites filled with carbon nanoparticles, *The Chemical Record* 18 (2018) 1-13.
- [51] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666-669.
- [52] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials* 6 (2007) 183–191.
- [53] I. Mutlay, L.B. Tudoran, Percolation behavior of electrically conductive graphene nanoplatelets/polymer nanocomposites: theory and experiment, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 22(5) (2014) 413-433.
- [54] S.G. Prolongo, R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, A. Ureña, Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins, *European Polymer Journal* 61 (2014) 206-214.
- [55] W. Yi, Y. Jinhong, D. Wen, S. Yingze, W. Dong, Z. Liming, J. Nan, Enhanced thermal and electrical properties of epoxy composites reinforced with graphene nanoplatelets, *Polymer Composites* 36(3) (2015) 556-565.
- [56] J. Liang, Y. Wang, Y. Huang, Y. Ma, Z. Liu, J. Cai, C. Zhang, H. Gao, Y. Chen, Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites, *Carbon* 47(3) (2009) 922-925.
- [57] R. Atif, I. Shyha, F. Inam, Mechanical, thermal, and electrical properties of graphene-epoxy nanocomposites—a review, *Polymers* 8(8) (2016) 281-290.
- [58] Y.-J. Wan, L.-C. Tang, L.-X. Gong, D. Yan, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, G.-Q. Lai, Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties, *Carbon* 69 (2014) 467-480.
- [59] U. Szeluga, B. Trzebicka, B. Kumanek, Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 73 (2015) 75-82.
- [60] L. Yue, G. Pircheraghi, S. Monemian, I. Manas-Zloczower, Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – dispersion and synergy effects, *Carbon* 78 (2014) 268–278.

- [61] Z. Ghaleb, M. Mariatti, Z. Ariff, Synergy effects of graphene and multiwalled carbon nanotubes hybrid system on properties of epoxy nanocomposites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 36(9) (2017) 685-695.
- [62] L. Guadagno, M. Raimondo, L. Vertuccio, M. Mauro, G. Guerra, K. Lafdi, B. De Vivo, P. Lamberti, G. Spinelli, V. Tucci, Optimization of graphene-based materials outperforming host epoxy matrices, *RSC Advances* 5(46) (2015) 36969-36978.
- [63] T.T. Tung, R. Karunagaran, D. Tran, B. Gao, S. Nag-Chowdhury, I. Pillin, M. Castro, J.-F. Feller, D. Losic, Engineering of graphene/epoxy nanocomposites with improved distribution of graphene nanosheets for advanced piezo-resistive mechanical sensing, *Journal of Materials Chemistry C* 4(16) (2016) 3422-3430.
- [64] S. Ganguli, A.K. Roy, D.P. Anderson, Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites, *Carbon* 46(5) (2008) 806-817.
- [65] N. Yousefi, X. Lin, Q. Zheng, X. Shen, J.R. Pothnis, J. Jia, E. Zussman, J.-K. Kim, Simultaneous in situ reduction, self-alignment and covalent bonding in graphene oxide/epoxy composites, *Carbon* 59 (2013) 406-417.
- [66] Z. Wang, X. Shen, N.M. Han, X. Liu, Y. Wu, W. Ye, J.-K. Kim, Ultralow electrical percolation in graphene aerogel/epoxy composites, *Chemistry of Materials* 28(18) (2016) 6731-6741.
- [67] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, D. Ruch, Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory, *Progress in Polymer Science* 61 (2016) 1-28.
- [68] J.J. Karippal, H.N. Narasimha Murthy, K.S. Rai, M. Krishna, M. Sreejith, Effect of amine functionalization of CNF on electrical, thermal, and mechanical properties of epoxy/CNF composites, *Polymer Bulletin* 65(8) (2010) 849-861.
- [69] A. Yu, M.E. Itkis, E. Bekyarova, R.C. Haddon, Effect of single-walled carbon nanotube purity on the thermal conductivity of carbon nanotube-based composites, *Applied Physics Letters* 89(13) (2006) 133102.
- [70] S.Y. Yang, C.C.M. Ma, C.C. Teng, Y.W. Huang, S.H. Liao, Y.L. Huang, H.W. Tien, T.M. Lee, K.C. Chiou, Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites, *Carbon* 48(3) (2010) 592-603.

- [71] M.B. Bryning, D.E. Milkie, M.F. Islam, J.M. Kikkawa, A.G. Yodh, Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites, *Applied Physics Letters* 87(16) (2005) 161909.
- [72] K. Yang, M. Gu, Y. Guo, X. Pan, G. Mu, Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites, *Carbon* 47(7) (2009) 1723-1737.
- [73] F. El-Tantawy, K. Kamada, H. Ohnabe, In situ network structure, electrical and thermal properties of conductive epoxy resin-carbon black composites for electrical heater applications, *Materials Letters* 56(1) (2002) 112-126.
- [74] N. Abdel-Aal, E.T. Farid, A. Al-Hajry, M. Bououdina, Epoxy resin/plasticized carbon black composites. Part I. Electrical and thermal properties and their applications, *Polymer Composites* 29(5) (2008) 511-517.
- [75] T.V. Kosmidou, A.S. Vatalis, C.G. Delides, E. Logakis, P. Pissis, G.C. Papanicolaou, Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites, *Express Polymer Letters* 2(5) (2008) 364-372.
- [76] A. Yu, P. Ramesh, M.E. Itkis, E. Bekyarova, R.C. Haddon, Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials, *The Journal of Physical Chemistry C* 111(21) (2007) 7565-7569.
- [77] Y.-X. Fu, Z.-X. He, D.-C. Mo, S.-S. Lu, Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives, *Applied Thermal Engineering* 66(1) (2014) 493-498.
- [78] K. Chu, W.-s. Li, H. Dong, Role of graphene waviness on the thermal conductivity of graphene composites, *Applied Physics A* 111(1) (2013) 221-225.
- [79] D. Zhu, Y. Qi, W. Yu, L. Chen, M. Wang, H. Xie, Enhanced thermal conductivity for graphene nanoplatelets/epoxy resin composites, *Journal of Thermal Science and Engineering Applications* 10(1) (2017) 011011-5.
- [80] Y. Sun, B. Tang, W. Huang, S. Wang, Z. Wang, X. Wang, Y. Zhu, C. Tao, Preparation of graphene modified epoxy resin with high thermal conductivity by optimizing the morphology of filler, *Applied Thermal Engineering* 103 (2016) 892-900.

- [81] B. Tang, G. Hu, H. Gao, L. Hai, Application of graphene as filler to improve thermal transport property of epoxy resin for thermal interface materials, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 85 (2015) 420-429.
- [82] L.M. Veca, J.M. Mohammed, W. Wei, W. Xin, L. Fushen, Z. Puyu, L. Yi, F. Robert, C.J. W., S. Ya-Ping, Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites with high thermal conductivity, *Advanced Materials* 21(20) (2009) 2088-2092.
- [83] C.-C. Teng, C.-C.M. Ma, C.-H. Lu, S.-Y. Yang, S.-H. Lee, M.-C. Hsiao, M.-Y. Yen, K.-C. Chiou, T.-M. Lee, Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites, *Carbon* 49(15) (2011) 5107-5116.
- [84] Z.-Y. Ong, Thickness-dependent Kapitza resistance in multilayered graphene and other two-dimensional crystals, *Physical Review B* 95(15) (2017) 155309.
- [85] S. Lu, A.J.H. McGaughey, Thermal conductance of superlattice junctions, *AIP Advances* 5(5) (2015) 053205.
- [86] F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, I.A. Kinloch, W. Bauhofer, A.H. Windle, K. Schulte, Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites, *Polymer* 47(6) (2006) 2036-2045.
- [87] A. Moisala, Q. Li, I.A. Kinloch, A.H. Windle, Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites, *Composites Science and Technology* 66(10) (2006) 1285-1288.
- [88] F. Wang, L.T. Drzal, Y. Qin, Z. Huang, Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites, *Journal of Materials Science* 50(3) (2015) 1082-1093.
- [89] M. Shtein, R. Nativ, M. Buzaglo, K. Kahil, O. Regev, Thermally conductive graphene-polymer composites: size, percolation, and synergy effects, *Chemistry of Materials* 27(6) (2015) 2100-2106.
- [90] S. Chandrasekaran, C. Seidel, K. Schulte, Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties, *European Polymer Journal* 49(12) (2013) 3878-3888.
- [91] J. Seo, J. Cha, S. Kim, Enhancement of the thermal conductivity of adhesives for wood flooring using xGNP, *Energy and Buildings* 51 (2012) 153-156.

- [92] S. Zhao, H. Chang, S. Chen, J. Cui, Y. Yan, High-performance and multifunctional epoxy composites filled with epoxide-functionalized graphene, *European Polymer Journal* 84 (2016) 300-312.
- [93] Y.K. C., L. H., Enhanced thermal conductivity of boron nitride epoxy-matrix composite through multi-modal particle size mixing, *Journal of Applied Polymer Science* 106(6) (2007) 3587-3591.
- [94] G. Junwei, Z. Qiuyu, D. Jing, X. Chao, Thermal conductivity epoxy resin composites filled with boron nitride, *Polymers for Advanced Technologies* 23(6) (2012) 1025-1028.
- [95] C. Yu, J. Zhang, Z. Li, W. Tian, L. Wang, J. Luo, Q. Li, X. Fan, Y. Yao, Enhanced through-plane thermal conductivity of boron nitride/epoxy composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 98 (2017) 25-31.
- [96] T. Huang, X. Zeng, Y. Yao, R. Sun, F. Meng, J. Xu, C. Wong, Boron nitride-graphene oxide hybrids for epoxy composites with enhanced thermal conductivity, *RSC Advances* 6(42) (2016) 35847-35854.
- [97] S.A. Kumar, P.B. Prasad, M. Smita, N.S. Kumar, G.M. Kumar, Synergistic effect of hybrid graphene and boron nitride on the cure kinetics and thermal conductivity of epoxy adhesives, *Polymers for Advanced Technologies* 28(12) (2017) 1851-1864.
- [98] D.R. Bortz, E.G. Heras, I. Martin-Gullon, Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites, *Macromolecules* 45(1) (2012) 238-245.
- [99] B. Qi, S.R. Lu, X.E. Xiao, L.L. Pan, F.Z. Tan, J.H. Yu, Enhanced thermal and mechanical properties of epoxy composites by mixing thermotropic liquid crystalline epoxy grafted graphene oxide, *Express Polymer Letters* 8(7) (2014) 467-479.
- [100] Q. Liu, X. Zhou, X. Fan, C. Zhu, X. Yao, Z. Liu, Mechanical and thermal properties of epoxy resin nanocomposites reinforced with graphene oxide, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 51(3) (2012) 251-256.
- [101] M.P. San Andrés, A.M. Díez-Pascual, S. Palencia, J.S. Torcuato, M. Valiente, S. Vera, Fluorescence quenching of α -tocopherol by graphene dispersed in aqueous surfactant solutions, *Journal of Luminescence* 187 (2017) 169-180.

- [102] B. Martín-García, M.M. Velázquez, F. Rossella, V. Bellani, E. Diez, J.L. García Fierro, J.A. Pérez-Hernández, J. Hernández-Toro, S. Claramunt, A. Cirera, Functionalization of reduced graphite oxide sheets with a zwitterionic surfactant, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* 13 (2012) 1-10.
- [103] C. Lin, M. Xu, W. Zhang, L. Yang, Z. Xiang, X.-y. Liu, Highly ordered and multiple-responsive graphene oxide/azoisimidazolium surfactant intercalation hybrids: a versatile control platform, *Langmuir* 33(12) (2017) 3099-3111.
- [104] S. Wang, X. Li, Y. Liu, C. Zhang, X. Tan, G. Zeng, B. Song, L. Jiang, Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: A review, *Journal of Hazardous Materials* 342 (2018) 177-191.
- [105] N. Parhizkar, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, A new approach for enhancement of the corrosion protection properties and interfacial adhesion bonds between the epoxy coating and steel substrate through surface treatment by covalently modified amino functionalized graphene oxide film, *Corrosion Science* 123 (2017) 55-75.
- [106] Q. Wang, S.-y. Li, S. Pan, Z.-w. Guo, Synthesis and properties of a silane and copolymer-modified graphene oxide for use as a water-reducing agent in cement pastes, *New Carbon Materials* 33(2) (2018) 131-139.
- [107] A.F. Faria, C. Liu, M. Xie, F. Perreault, L.D. Nghiem, J. Ma, M. Elimelech, Thin-film composite forward osmosis membranes functionalized with graphene oxide–silver nanocomposites for biofouling control, *Journal of Membrane Science* 525 (2017) 146-156.
- [108] H.-L. Shuai, K.-J. Huang, W.-J. Zhang, X. Cao, M.-P. Jia, Sandwich-type microRNA biosensor based on magnesium oxide nanoflower and graphene oxide–gold nanoparticles hybrids coupling with enzyme signal amplification, *Sensors and Actuators B: Chemical* 243 (2017) 403-411.
- [109] S.Z. Bas, M. Ozmen, S. Yildiz, Electrochemical H₂O₂ sensor based on graphene oxide-iron oxide nanoparticles composite, 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP), 2017, pp. 1-4.

- [110] A.I.A. Sherlala, A.A.A. Raman, M.M. Bello, A. Asghar, A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption, *Chemosphere* 193 (2018) 1004-1017.
- [111] N. Dalir, S. Javadian, J. Kakemam, A. Yousefi, Evolution of electro-chemical and electro-optical properties of nematic liquid crystal doped with graphene oxide, *Journal of Molecular Liquids* 265 (2018) 398-407.
- [112] Z. Li, R. Wang, R.J. Young, L. Deng, F. Yang, L. Hao, W. Jiao, W. Liu, Control of the functionality of graphene oxide for its application in epoxy nanocomposites, *Polymer* 54(23) (2013) 6437-6446.
- [113] S. Chhetri, C. Adak Nitai, P. Samanta, K. Mallisetty Phani, C. Murmu Naresh, T. Kuila, Interface engineering for the improvement of mechanical and thermal properties of covalent functionalized graphene/epoxy composites, *Journal of Applied Polymer Science* 135(15) (2017) 46124.
- [114] S. Chhetri, N.C. Adak, P. Samanta, N.C. Murmu, T. Kuila, Functionalized reduced graphene oxide/epoxy composites with enhanced mechanical properties and thermal stability, *Polymer Testing* 63 (2017) 1-11.
- [115] Y.-J. Wan, L.-X. Gong, L.-C. Tang, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 64 (2014) 79-89.
- [116] L.-C. Tang, Y.-J. Wan, D. Yan, Y.-B. Pei, L. Zhao, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, G.-Q. Lai, The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites, *Carbon* 60 (2013) 16-27.
- [117] A.R. Mohammed, R. Javad, S. Iti, W. Zhou, S. Huaihe, Y.Z. Zhen, K. Nikhil, Fracture and fatigue in graphene nanocomposites, *Small* 6(2) (2010) 179-183.
- [118] Y.-J. Wan, L.-C. Tang, D. Yan, L. Zhao, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, G.-Q. Lai, Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process, *Composites Science and Technology* 82 (2013) 60-68.
- [119] J. Wei, M.S. Saharudin, T. Vo, F. Inam, Effects of surfactants on the properties of epoxy/graphene nanocomposites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 0(0) (2018) 1-8.

- [120] Z. Izzuddin, K.H. Chiang, M. Qingshi, M. Andrew, K. Nobuyuki, P. Terry, Z. Liqun, G. Sherif, L. Lee, M. Jun, A facile approach to chemically modified graphene and its polymer nanocomposites, *Advanced Functional Materials* 22(13) (2012) 2735-2743.
- [121] X. Wang, W. Xing, P. Zhang, L. Song, H. Yang, Y. Hu, Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as a reinforcement in epoxy composites, *Composites Science and Technology* 72(6) (2012) 737-743.
- [122] G. Tang, Z.-G. Jiang, X. Li, H.-B. Zhang, S. Hong, Z.-Z. Yu, Electrically conductive rubbery epoxy/diamine-functionalized graphene nanocomposites with improved mechanical properties, *Composites Part B: Engineering* 67 (2014) 564-570.
- [123] Y. Wu, M. Chen, M. Chen, Z. Ran, C. Zhu, H. Liao, The reinforcing effect of polydopamine functionalized graphene nanoplatelets on the mechanical properties of epoxy resins at cryogenic temperature, *Polymer Testing* 58 (2017) 262-269.
- [124] L. Yue, G. Pircheraghi, S.A. Monemian, I. Manas-Zloczower, Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – dispersion and synergy effects, *Carbon* 78 (2014) 268-278.
- [125] S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N.H. Tai, L. Schlagenhauf, F.A. Nüesch, B.T.T. Chu, Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites, *Carbon* 50(15) (2012) 5380-5386.
- [126] F.S. Kipping, L.L. Lloyd, Organic derivatives of silicon. Triphenylsilicol and alkyloxysilicon chlorides, *Journal of the Chemical Society, Transactions* 79 (1901) 449-459.
- [127] S.C. Shit, P. Shah, A review on silicone rubber, *National Academy Science Letters* 36(4) (2013) 355-365.
- [128] E.G. Rochow, The direct synthesis of organosilicon compounds, *Journal of the American Chemical Society* 67(6) (1945) 963-965.
- [129] L.C. Sim, S.R. Ramanan, H. Ismail, K.N. Seetharamu, T.J. Goh, Thermal characterization of Al₂O₃ and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes, *Thermochimica Acta* 430(1) (2005) 155-165.

- [130] W. Zhou, D. Yu, C. Wang, Q. An, S. Qi, Effect of filler size distribution on the mechanical and physical properties of alumina-filled silicone rubber, *Polymer Engineering & Science* 48(7) (2008) 1381-1388.
- [131] J.-W. Zha, Y.-H. Zhu, W.-K. Li, J. Bai, Z.-M. Dang, Low dielectric permittivity and high thermal conductivity silicone rubber composites with micro-nano-sized particles, *Applied Physics Letters* 101(6) (2012) 062905.
- [132] S.M. Kong, M. Mariatti, J.J.C. Busfield, Effects of types of fillers and filler loading on the properties of silicone rubber composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30(13) (2011) 1087-1096.
- [133] J.-U. Ha, J. Hong, M. Kim, J. Choi, D.-W. Park, S. Eun Shim, Improvement of thermal conductivity of poly(dimethyl siloxane) composites filled with boron nitride and carbon nanotubes, *Polymer Korea* 37(6) (2013) 722-729.
- [134] Y. Lin, J.W. Connell, Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene, *Nanoscale* 4(22) (2012) 6908-6939.
- [135] W.Y. Zhou, S.H. Qi, H.Z. Zhao, N.L. Liu, Thermally conductive silicone rubber reinforced with boron nitride particle, *Polymer Composites* 28(1) (2007) 23-28.
- [136] S. Kemaloglu, G. Ozkoc, A. Aytac, Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites, *Thermochimica Acta* 499(1) (2010) 40-47.
- [137] Y. Lin, T.V. Williams, J.W. Connell, Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1(1) (2010) 277-283.
- [138] F. Lu, F. Wang, W. Gao, X. Huang, X. Zhang, Y. Li, Aqueous soluble boron nitride nanosheets via anionic compound-assisted exfoliation, *Materials Express* 3(2) (2013) 144-150.
- [139] D. Lee, H. Song Sung, J. Hwang, H. Jin Sung, H. Park Kwang, H. Kim Bo, H. Hong Soon, S. Jeon, Enhanced mechanical properties of epoxy nanocomposites by mixing noncovalently functionalized boron nitride nanoflakes, *Small* 9(15) (2013) 2602-2610.

- [140] Q. Lin, X. Zou, G. Zhou, R. Liu, J. Wu, J. Li, W. Duan, Adsorption of DNA/RNA nucleobases on hexagonal boron nitride sheet: an ab initio study, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13(26) (2011) 12225-12230.
- [141] W. Jin, L. Yuan, G. Liang, A. Gu, Multifunctional cyclotriphosphazene/hexagonal boron nitride hybrids and their flame retarding bismaleimide resins with high thermal conductivity and thermal stability, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6(17) (2014) 14931-14944.
- [142] K. Kim, J. Kim, Fabrication of thermally conductive composite with surface modified boron nitride by epoxy wetting method, *Ceramics International* 40(4) (2014) 5181-5189.
- [143] Z. Wang, Y. Lu, J. Liu, Z. Dang, L. Zhang, W. Wang, Preparation of nano-zinc oxide/EPDM composites with both good thermal conductivity and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science* 119(2) (2010) 1144-1155.
- [144] B. Lee, D. Gance, Influence of interfacial modification on the thermal conductivity of polymer composites, *Journal of Materials Science* 44(18) (2009) 4848-4855.
- [145] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi, Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites, *Journal of Carbon Research* 1(1) (2015) 77-94.
- [146] W. Yi, Y. Wang, G. Wang, X. Tao, Investigation of carbon black/silicone elastomer/dimethylsilicone oil composites for flexible strain sensors, *Polymer Testing* 31(5) (2012) 677-684.
- [147] G. Xiaohui, H. Ying, C. Xia, L. Caixia, L. Ping, Capacitive wearable tactile sensor based on smart textile substrate with carbon black /silicone rubber composite dielectric, *Measurement Science and Technology* 27(4) (2016) 045105.
- [148] H. Mei, C. Zhang, R. Wang, J. Feng, T. Zhang, Impedance characteristics of surface pressure-sensitive carbon black/silicone rubber composites, *Sensors and Actuators A: Physical* 233 (2015) 118-124.
- [149] H. Zhu, F. Wang, L. Wang, Y. Wang, Influences of compression cycles on piezocapacitive effect of carbon black filled silicone rubber composite, *Sensors and Actuators A: Physical* 271 (2018) 192-200.

- [150] Q. He, A. Li, Y. Zhang, S. Liu, Y. Guo, L. Kong, A study on mechanical and tribological properties of silicone rubber reinforced with white carbon black, *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces* 12(1) (2018) 9-16.
- [151] S.-E. Lee, S.S. Jee, H. Park, S.-H. Park, I. Han, S. Mizusaki, Large reduction in electrical contact resistance of flexible carbon nanotube/silicone rubber composites by trifluoroacetic acid treatment, *Composites Science and Technology* 143 (2017) 98-105.
- [152] W. Tang, J. Bai, X. Liao, W. Xiao, Y. Luo, Q. Yang, G. Li, Carbon nanotube-reinforced silicone rubber nanocomposites and the foaming behavior in supercritical carbon dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids* (2018) doi:10.1016/j.supflu.2018.01.001.
- [153] Z.-W. Li, Thermoelectric properties of carbon nanotube/silicone rubber composites, *Journal of Experimental Nanoscience* 12(1) (2017) 188-196.
- [154] W. Li, U.W. Gedde, H. Hillborg, Structure and electrical properties of silicone rubber filled with thermally reduced graphene oxide, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 23(2) (2016) 1156-1163.
- [155] W. Zepu, N.J. Keith, H. Henrik, Z. Su, S.L. S., Graphene oxide filled nanocomposite with novel electrical and dielectric properties, *Advanced Materials* 24(23) (2012) 3134-3137.
- [156] Y. Song, J. Yu, L. Yu, F.E. Alam, W. Dai, C. Li, N. Jiang, Enhancing the thermal, electrical, and mechanical properties of silicone rubber by addition of graphene nanoplatelets, *Materials & Design Supplement C* 88 (2015) 950-957.
- [157] T. Chen, B. Liu, A combination of silicone dielectric elastomer and graphene nanosheets for the preparation of bending flexible transducers, *Materials Letters* 211 (2018) 69-73.
- [158] Z. Shizhen, B. Lu, Z. Junping, Facile preparation of carbon nanotubes-graphene hybrids and the effect of aspect ratio of carbon nanotubes on electrical and thermal properties of silicone rubber based composites, *Materials Research Express* 5(1) (2018) 015301.
- [159] L. Tian, E. Jin, H. Mei, Q. Ke, Z. Li, H. Kui, Bio-inspired graphene-enhanced thermally conductive elastic silicone rubber as drag reduction material, *Journal of Bionic Engineering* 14(1) (2017) 130-140.

- [160] T. Chen, B. Liu, Improvement of thermal conductivities for silicone nanocomposite via incorporating poly(γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane) grafted graphene fillers, *Chemical Physics Letters* 693 (2018) 121-126.
- [161] J. Song, C. Chen, Y. Zhang, High thermal conductivity and stretchability of layer-by-layer assembled silicone rubber/graphene nanosheets multilayered films, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 105 (2018) 1-8.
- [162] Y. Zhang, W. Yu, L. Zhang, J. Yin, J. Wang, H. Xie, Thermal conductivity and mechanical properties of low-density silicone rubber filled with Al_2O_3 and graphene nanoplatelets, *Journal of Thermal Science and Engineering Applications* 10(1) (2017) 011014-011014-5.
- [163] S.-C. Lin, C.-C.M. Ma, W.-H. Liao, J.-A. Wang, S.-J. Zeng, S.-Y. Hsu, Y.-H. Chen, S.-T. Hsiao, T.-Y. Cheng, C.-W. Lin, P.-Y. Hsiao, Preparation of a graphene-silver nanowire hybrid/silicone rubber composite for thermal interface materials, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 68 (2016) 396-406.
- [164] P. Bratati, S.S. Kumar, Synergistic effect of three-dimensional multi-walled carbon nanotube-graphene nanofiller in enhancing the mechanical and thermal properties of high-performance silicone rubber, *Polymer International* 63(7) (2014) 1219-1228.
- [165] H. Hu, L. Zhao, J. Liu, Y. Liu, J. Cheng, J. Luo, Y. Liang, Y. Tao, X. Wang, J. Zhao, Enhanced dispersion of carbon nanotube in silicone rubber assisted by graphene, *Polymer* 53(15) (2012) 3378-3385.
- [166] L. Gan, S. Shang, C.W.M. Yuen, S.-x. Jiang, N.M. Luo, Facile preparation of graphene nanoribbon filled silicone rubber nanocomposite with improved thermal and mechanical properties, *Composites Part B: Engineering* 69 (2015) 237-242.
- [167] Q. Xingna, C. Hai, F. Xin, Z. Junping, The improved thermal oxidative stability of silicone rubber by incorporating reduced graphene oxide: Impact factors and action mechanism, *Polymer Composites* 39(4) (2018) 1105-1115.
- [168] Y. Xu, Q. Gao, H. Liang, K. Zheng, Effects of functional graphene oxide on the properties of phenyl silicone rubber composites, *Polymer Testing* 54 (2016) 168-175.

2

MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se detallan los materiales, métodos y técnicas experimentales que se han empleado en la preparación y caracterización tanto de los materiales grafénicos como de los diferentes materiales compuestos polímero/material grafénico estudiados en este trabajo.

Contenido

-
- | | |
|------|---|
| 2.1. | Materiales |
| 2.2. | Preparación de materiales compuestos polímero/material grafénico |
| 2.3. | Técnicas experimentales de caracterización |
| 2.4. | Bibliografía |
-

2.1. Materiales

2.1.1. Grafitos

Para la realización de este trabajo se han empleado cuatro grafitos, dos grafitos naturales (Natural Graphite Asbury Carbon 2012 y Graphite flake-Sigma Aldrich, denominados en este trabajo como Gr N1 y Gr N2, respectivamente) y dos sintéticos, uno comercial (Sigma Aldrich < 20 μ m Ref. 282863) y el otro sintetizado a partir de coque de aceite de antraceno, denominados Gr S1 y Gr S2, respectivamente.

El coque suministrado por Industrial Química del Nalón se molió en un molino de bolas Restsch S100 a 450 rpm durante 1h y se tamizó por debajo de un tamaño de partícula de 75 μ m. A continuación, se grafitizó en un horno Pyrox VI 150/25 bajo flujo de Ar a 2800 °C, manteniendo la temperatura durante 45 min, obteniéndose así el grafito correspondiente. Las velocidades de calentamiento empleadas fueron las siguientes:

- Etapa 1: de temperatura ambiente a 700 °C; 50 °C min⁻¹
- Etapa 2: de 700 a 1000 °C; 100 °C min⁻¹
- Etapa 3: de 1000 a 2000 °C; 25 °C min⁻¹
- Etapa 4: de 2000 a 2800 °C; 10 °C min⁻¹

2.1.2. Materiales poliméricos

Resinas epoxi

Se han empleado dos resinas termoestables epoxi bicomponentes. Para el estudio con materiales grafénicos obtenidos por reducción térmica a diferentes temperaturas (a partir de grafito sintético comercial, Gr S1) se empleó la resina poli(bisfenol A-co-epiclorhidrina), glycidyl end-capped (Sigma-Aldrich Ref. 405493) con un peso molecular promedio de $M_n \sim 377$. Como endurecedor se empleó dietilentriamina (Sigma-Aldrich Ref. D93856). La relación resina:endurecedor fue de 100:12 en peso. La estructura de ambos compuestos se muestra en la Figura 2.1. Las condiciones de curado de esta resina fueron 70 °C durante 60 min y una etapa de postcurado a 140 °C durante 90 min.

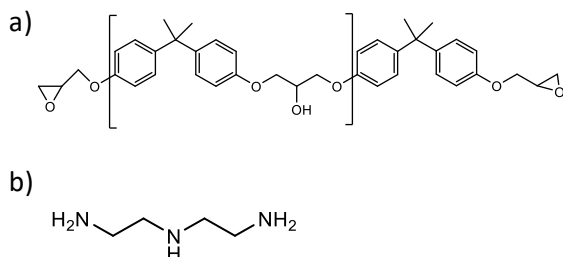


Figura 2.1. Estructura de a) poli (bisfenol A) y b) dietilentriamina (DETA)

Para el estudio de los materiales grafénicos obtenidos a partir de los diferentes grafitos se empleó el sistema formado por la resina epoxi de infusión RGS RIM 135 y los endurecedores RIMH 134 y RIMH 137 (Hexion Speciality Chemicals). La relación óptima de resina:endurecedor para alcanzar la reacción de curado ideal fue de 100:30 en peso, y la relación en peso de los endurecedores RIMH 134:RIMH 137 fue de 20:80. Siguiendo las recomendaciones del proveedor, la reacción de curado se llevó a cabo a 80 °C durante 120 min seguido por una reacción de post-curado a 130 °C durante 90 min.

Elastómero de Silicona

Para el estudio correspondiente a la influencia de los materiales grafénicos en las propiedades mecánicas y de transporte de un elastómero, se empleó una silicona de tipo MVQ denominada comercialmente BLUESIL MF 135U (Bluestar Silicones France S.A.S). Se empleó peróxido de dicumilo (DCP) como agente de vulcanización, al 0.6 % en peso con respecto a la silicona. La estructura de la silicona y del peróxido se representan en la Figura 2.2.

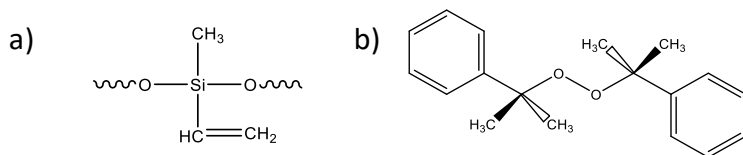


Figura 2.2. Estructura de a) silicona (MVQ) y b) peróxido de dicumilo (DCP)

2.2. Preparación de materiales compuestos polímero/material gráfénico

2.2.1. Materiales compuestos epoxi/MG

Se han evaluado dos técnicas, la calandra de tres rodillos y la punta de ultrasonidos, para dispersar los materiales gráfénicos en la resina epoxi líquida.

Calandra

La calandra consta de tres rodillos adyacentes girando en sentido opuesto y a diferentes velocidades que, junto a la pequeña separación de los rodillos permite conseguir una elevada cizalla (Figura 2.3.). Tanto la separación de los rodillos como la velocidad de giro puede ser modulada. Una de las ventajas que ofrece el mezclado en calandra frente a otras técnicas de dispersión (como agitación magnética o mecánica) es que la mezcla que se procesa pasa constantemente por los rodillos favoreciendo así el proceso de cizallamiento y proporcionando un mezclado homogéneo y continuo. Otra ventaja que presenta es que el mezclado se lleva a cabo en ausencia de disolventes orgánicos, lo que convierte a la calandra en un equipo ideal para la obtención de mezclas resina/material gráfénico a escala industrial.



Figura 2.3. Imagen de la calandra, Exakt 80E, empleada en la dispersión de los materiales gráfénicos en las resinas

Punta de sonicación

Con la finalidad de comparar dos técnicas de dispersión de materiales grafénicos en resina epoxi, se investigó también el método de ultrasonidos, ampliamente empleado en la dispersión de cargas de distinta naturaleza en resinas epoxi [1-4].



Figura 2.4. Imagen de la punta de sonicación empleada para dispersar los materiales grafénicos

Este equipo convierte la energía eléctrica en energía mecánica generando ondas ultrasónicas, con una frecuencia aproximada de 20 kHz. Dichas ondas producen vibraciones sobre el material en el que incide. En el caso de sonicación de líquidos se producen pequeñas burbujas que sufren procesos de expansión y colapso transmitiendo su energía al medio líquido y al material en suspensión. Este proceso es conocido como cavitación.

Se empleó un sonicador Vibracell 75043 (Figura 2.4) con una amplitud de 20% y un tiempo total de sonicación de 1 h en baño de agua a 0 °C para prevenir la evaporación del disolvente. Se emplearon distintos disolventes como medios de dispersión de los materiales grafénicos: dimetil formamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), ciclopentanona (CPO), orto-diclorobenceno (o-DCB), cloroformo (CHCl_3) y N-metil pirrolidona (NMP). Como se comentará en el capítulo 4 de esta memoria, se seleccionaron el TFH y CHCl_3 como los disolventes más adecuados para la dispersión de los diferentes materiales grafénicos. La suspensión de los materiales grafénicos se

adicionó con agitación suave en la resina polibisfenol A, y a continuación se evaporó el disolvente en una placa calefactora, a 150 °C con ayuda de agitación magnética. Para asegurar la evaporación total del disolvente se llevaron a cabo medidas del peso del nanofluido hasta llegar a peso constante.

Una vez preparado el nanofluido por ambas técnicas de dispersión, se añadió inmediatamente después el agente endurecedor, mediante agitación mecánica. En el caso de los nanofluidos con la resina polibisfenol A, la mezcla se desgasificó durante 10 min a temperatura ambiente en una cámara de vacío. En el caso de la resina RGS RIM 135, el nanofluido se desgasificó durante 60 min a temperatura ambiente en cámara de vacío.

Una vez desgasificada la mezcla, se vertió sobre los moldes de silicona para su posterior caracterización física y mecánica. Con la finalidad de facilitar el proceso de extracción de las probetas, los moldes se rociaron previamente con un desmoldeante con base de silicona. Los materiales se curaron en una estufa siguiendo las recomendaciones de los proveedores de las resinas, descritas previamente.

2.2.2. *Materiales compuestos silicona/TRGO*

La preparación de los materiales compuestos silicona/TRGO se realizó en un mezclador de rodillos (Comerio Ercole S.P.A-Italia) (Figura 2.5). Este sistema consta de dos cilindros metálicos (diámetro 15 cm y longitud 30 cm) dispuestos paralelamente que giran en sentido opuesto. La relación de velocidad de los rodillos es 1:1.15 aumentando la fricción y mejorando de esta manera el mezclado.



Figura 2.5. Imagen del mezclador de rodillos donde se llevó a cabo la dispersión de materiales grafénicos en silicona

En primer lugar, se adicionó la silicona hasta obtener una banda estable en los rodillos. A continuación, se incorporó el material grafénico, distribuyéndolo lentamente a lo ancho de toda la banda de elastómero para favorecer una dispersión homogénea. De manera simultánea, se realizaron cortes transversales para favorecer la dispersión y homogeneidad de la mezcla. Una vez incorporado el material grafénico, se añadió el agente de vulcanización, el peróxido de dicumilo (DCP). El tiempo de mezclado total fue de 50 minutos. Una vez realizada, la mezcla se dejó enfriar durante 12 horas para evitar efectos de pre-vulcanización.

La evaluación de las propiedades reológicas de los materiales compuestos de silicona se llevó a cabo en un analizador de procesos de cauchos (Alpha Technologies RPA2000) a 160 °C, con un disco oscilatorio con una amplitud de 1° durante un tiempo máximo de vulcanización de 45 min (Figura 2.6).

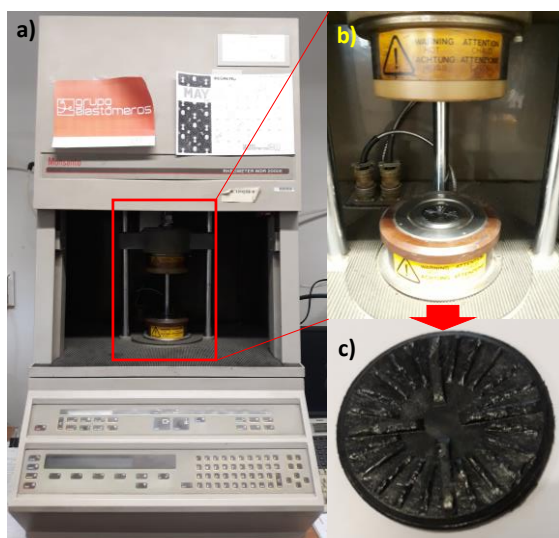


Figura 2.6. a) Imagen del reómetro empleado b) detalle del analizador y c) muestra de silicona/TRGO vulcanizada tras el ensayo reológico

A partir de la curva registrada (Figura 2.7) se pueden determinar los siguientes parámetros de vulcanización:

- Scorch Time (t_{s2}): tiempo requerido para aumentar el torque en dos unidades por encima del torque mínimo. Representa una medida de la prematura vulcanización de un caucho.
- Tiempo óptimo de vulcanizado (t_{90}): tiempo necesario para alcanzar el 90 % del torque máximo registrado. Es un parámetro determinante puesto que, por encima de este tiempo, como consecuencia del sobrecalentamiento puede provocar el aumento de la rigidez del sistema o bien un ablandamiento (proceso de reversión).
- Torque mínimo (S'_{min}): representa la viscosidad del caucho que está relacionado con la extensión de la masticación del material.
- Torque máximo ($S_{máx}$): es el valor más alto de entrecruzamiento a una determinada temperatura de vulcanización.
- Incremento del torque (ΔS): es la diferencia entre los valores de torque máximo y mínimo, y está directamente relacionado con la densidad de entrecruzamiento del caucho.

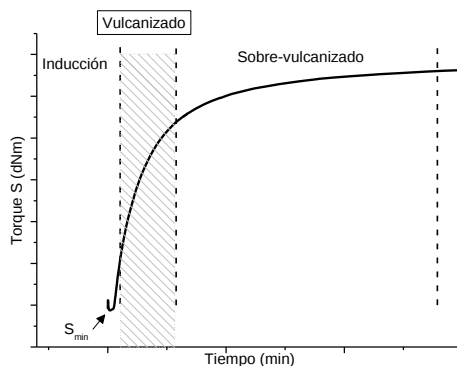


Figura 2.7. Representación esquemática de una curva de vulcanización característica de un elastómero de silicona

La reacción de vulcanización se llevó a cabo en una prensa hidráulica Gumix TP300/450/1 a 160 °C. Para evitar la formación de burbujas, se aplicó un proceso previo de degasificación de las muestras en la prensa aplicando un barrido de presiones desde 50 a 200 Pa durante unos segundos con tres repeticiones. Seguidamente, el material se

sometió a 200 Pa durante el tiempo óptimo de curado (t_{90}), previamente obtenido en el reómetro. Para facilitar el proceso de extracción de la pieza, los moldes se rociaron previamente con un desmoldeante.

En el proceso de vulcanización se forma una red tridimensional elástica como consecuencia de la unión de las cadenas poliméricas, denominada entrecruzamiento. Para la determinación de la densidad de entrecruzamiento de los materiales compuestos silicona/TRGO se realizaron medidas de hinchamiento en equilibrio. Para ello, se pesaron tres probetas cilíndricas ($\varnothing=10$ mm, $e=2$ mm) de cada muestra que se sumergieron durante 72 h en tolueno. Una vez transcurrido este tiempo, se volvieron a pesar y, a continuación, se sometieron a un tratamiento térmico a 70 °C en estufa para eliminar todo el tolueno absorbido por las muestras.

La densidad de entrecruzamiento se determinó mediante medidas de hinchamiento en disolvente (tolueno a 30 °C), aplicando la ecuación de Flory-Rehner (Ec. 2.1):

$$-[\ln(1 - \Phi_r) + \Phi_r + \chi\Phi_r^2] = V_0 n \left(\Phi_r^{1/3} - \frac{\Phi_r}{2} \right) \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde Φ_r es la fracción en volumen del polímero en la masa hinchada, χ es el parámetro de interacción de Flory polímero-disolvente (0.465 para silicona-tolueno), V_0 es el volumen molar del disolvente (106.2 mL mol⁻¹ para tolueno) y n es la densidad de entrecruzamiento del caucho. La fracción en volumen de caucho, Φ_r , se calculó de acuerdo a la Ec. 2.2.

$$\Phi_r = \frac{\frac{(w_d - f_{ins} w_i)}{\rho_r}}{\frac{(w_d - f_{ins} w_i)}{\rho_r} + \frac{w_o}{\rho_s}} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde w_d es el peso de la muestra seca, w_i es el peso inicial de la muestra, w_o es el peso del disolvente que está hinchado en la red (se calculó como la diferencia entre la muestra hinchada y la muestra seca), f_{ins} es la fracción en peso de los componentes insolubles y ρ_r y ρ_s densidad de la silicona y del disolvente (0.87 g cm⁻³) respectivamente.

2.3. Técnicas experimentales de caracterización

2.3.1. Análisis elemental

El contenido en carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno de los distintos materiales grafénicos obtenidos se cuantificó empleando un microanalizador *LECO CHNS-932* mediante la combustión de la muestra a 1050 °C. En la combustión se generan especies tales como CO_2 , H_2O y SO_2 que fueron detectadas y cuantificadas mediante espectroscopía infrarroja. Los compuestos NO_x (provenientes del N) se redujeron con Cu a nitrógeno elemental empleándose para su detección/cuantificación un detector de conductividad térmica (TDC) (Figura 2.8).



Figura 2.8. Equipo de análisis elemental para la cuantificación de C, N, H, S y O

La determinación del contenido en oxígeno se realizó directamente en un horno de grafito *LECO VTF-900*, mediante pirólisis a 1350 °C con un flujo de He de 225 mL min^{-1} y empleando CuO como agente oxidante, dando lugar a CO_2 que fue cuantificado posteriormente con un detector de conductividad térmica.

Estos análisis, se realizaron por triplicado (empleando aproximadamente ~10 mg de muestra) con la finalidad de obtener un valor promedio. El error obtenido en las medidas fue inferior al 0.5 % en todos los casos.

2.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) constituye una de las técnicas cuantitativas de análisis superficial más empleadas en la actualidad, ya que permite la determinación tanto de la estequiometría como del estado químico de los diferentes elementos presentes en un material, ofreciendo al mismo tiempo información relativa a los enlaces atómicos que forman.

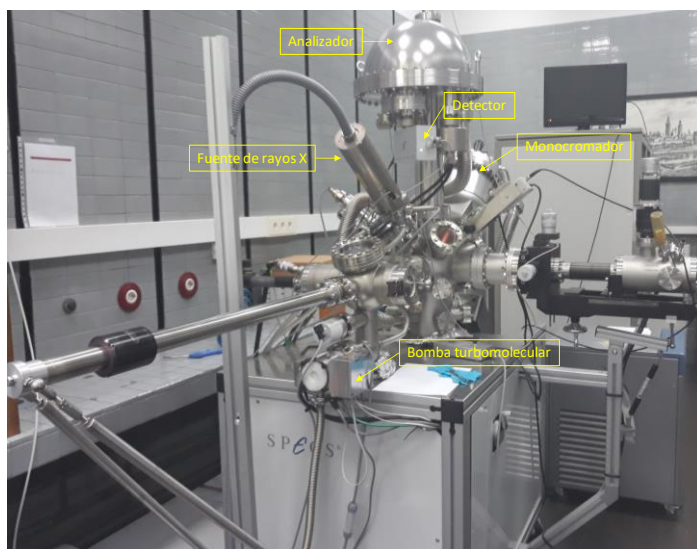


Figura 2.9. Imagen del equipo XPS empleado en el estudio de grupos funcionales de los diferentes materiales gráficos sintetizados

Esta técnica se fundamenta en el efecto fotoeléctrico, por el que la superficie de un material expuesta a una radiación electromagnética de una determinada frecuencia absorbe los fotones incidentes emitiendo electrones con diferentes energías cinéticas.

La energía de ligadura (E_B) correspondiente a los electrones eyectados es el resultado de la diferencia entre la energía de los fotones incidentes ($h\nu$) y la energía cinética del propio electrón (E_K):

$$E_B = h\nu - E_K \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Por tanto, esta técnica permite obtener información sobre los entornos atómicos de cada elemento. Debido a la baja energía que poseen estos electrones eyectados sólo

pueden ser detectados aquellos que hayan sido emitidos en la proximidad de la superficie de la muestra (aproximadamente 10 nm de profundidad).

Los espectros de los diferentes materiales gráfenicos se obtuvieron usando un equipo XPS de alta resolución, SPECS (Figura 2.9). Las muestras se secaron previamente al análisis en una estufa de vacío (40 – 100 °C, P=1 mBar) para evitar interferencias de H₂O y de CO₂ ambiental. Por otro lado, se emplearon una presión inferior a los 10⁻⁷ Pa y, como fuente de rayos X, la línea K_α del magnesio con una potencia de 100 W. Finalmente, los fotoelectrones emitidos por la muestra fueron analizados empleando un analizador de electrones semiesférico.

2.3.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman constituye una técnica de caracterización estructural de diversos materiales. En concreto, en este trabajo se ha empleado para la caracterización en profundidad de la estructura de los diferentes materiales gráfenicos [5-7].

Al irradiar el material con un haz monocromático de una determinada frecuencia, los fotones que inciden son absorbidos provocando la excitación de las moléculas hasta un estado excitado. Cuando este estado decae se produce la emisión de fotones, la gran mayoría de los cuales presentan la misma energía que los absorbidos (dispersión elástica o de Rayleigh). No obstante, parte de dichos fotones emitidos (aproximadamente uno de cada 10⁶-10⁸) presentan un cambio en su energía dando lugar al conocido *efecto Raman* [8]. La energía intercambiada produce tránsitos espectroscópicos entre estados de vibración molecular, por lo que los cambios en la frecuencia de la radiación dispersada respecto de la incidente son característicos del material.

Los átomos de carbono con hibridación sp² muestran una señal de primer orden centrada en 1575 cm⁻¹, denominada banda G, atribuida a fonones de simetría E_{2g}. Por otro lado, generan señales de segundo orden comprendidas entre 2400 y 3500 cm⁻¹, destacando la banda 2D centrada en 2690 cm⁻¹ ligada con el orden estructural [9-11]. Por otro lado, la existencia de defectos estructurales provoca la aparición de la denominada banda D (1350 cm⁻¹), asignada al punto K de fonones de simetría A_{1g}, presentando además un hombro a 1640 cm⁻¹, denominado D' [12, 13]. La relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) ofrece información sobre el orden estructural de

las muestras estudiadas. En muestras con alto orden estructural y aromaticidad, la relación I_D/I_G es próxima a cero, como es el caso del grafito [6].

Los espectros Raman de los distintos materiales grafénicos investigados se registraron en un espectrómetro Renishaw 2000 (Renishaw Instruments) acoplado a un microscopio confocal, en un rango espectral comprendido entre $800 - 3500 \text{ cm}^{-1}$. Como fuente de excitación se empleó un laser de Argon de 514.5 nm , modelo Specra-Physics 265 (Figura 2.10).

La realización de la medida es sencilla, puesto que se lleva a cabo directamente sobre la muestra, la cual es soportada en un portamuestras de vidrio sin pretratamiento alguno.

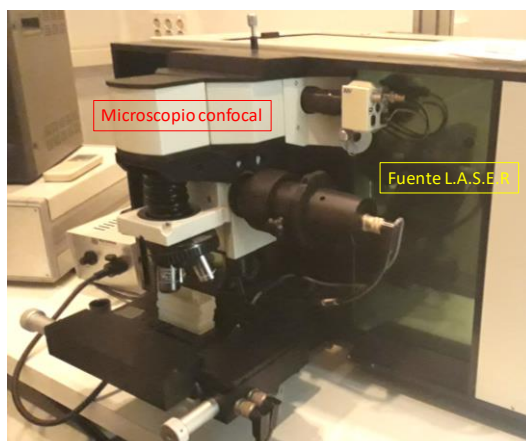


Figura 2.10. Espectrómetro Raman empleado en el análisis estructural de los materiales grafénicos

2.3.4. Difracción de rayos X (XRD)

Con el fin de profundizar en la caracterización estructural de los materiales grafénicos se empleó la cristalografía de rayos X, fundamentada a su vez en la difracción de rayos X que consiste en la interacción de un haz de rayos X con un material cristalino. Dicha interacción produce, la dispersión coherente del haz por parte del material, así como la interferencia constructiva de las ondas que están en fase. Dichas ondas son dispersadas en determinadas direcciones del espacio y detectadas originando el correspondiente patrón de difracción.

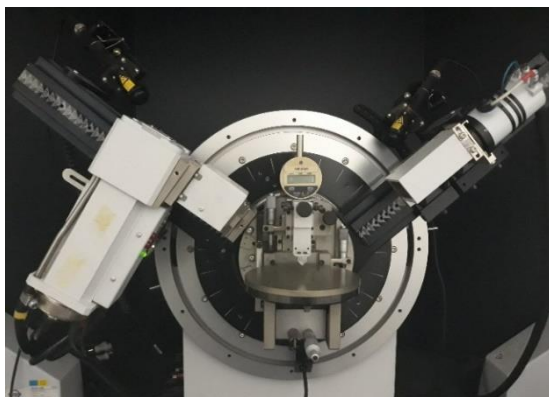


Figura 2.11. Detalle del difractómetro de rayos X empleado en la caracterización estructural de los materiales grafénicos

Las medidas de difracción de rayos X (XRD) de los materiales grafénicos sintetizados se llevaron a cabo en un difractómetro XRD D8 Advance Bruker (Figura 2.11). Se empleó radiación correspondiente con la línea K_{α} del cobre ($\lambda = 0.154184$ nm), utilizándose un filtro de níquel en un intervalo de ángulos (2θ) de 5° - 90° . El espaciado interplanar, $d_{00\ell}$, de la familia de planos (00ℓ) donde $\ell = 2$ para los materiales grafénicos, característico del orden tridimensional se calculó a partir de la posición del pico de difracción obtenido (Ec. 2.4). De igual forma, la altura en la dirección del eje c, L_c (00ℓ) y la anchura en la dirección del eje a, L_a (110) se calcularon según el procedimiento estándar [14] empleando la expresión de Debye-Scherrer (Ec. 2.4) modificada por Warren para los materiales de carbono [15]:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{00\ell}} \quad L_c = \frac{0.9\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta_{00\ell}} \quad L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta_{00\ell}} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde se diferencian los siguientes parámetros:

λ : longitud de onda de los rayos X.

θ : ángulo de difracción correspondiente al máximo de la señal.

$\beta_{1/2}$, la anchura a media altura de la reflexión correspondiente expresada en radianes y corregida para descontar el ensanchamiento propio del equipo corregido con un patrón de silicio (b) de acuerdo con la expresión:

$$\beta_{1/2} = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

El número de capas de material grafénico se calculó empleando la siguiente aproximación [16]:

$$n = \frac{L_c}{d_{00l}} + 1 \quad (\text{Ec. 2.6})$$

2.3.5. Adsorción física de gases

La caracterización textural de los materiales grafénicos se llevó a cabo mediante adsorción física de N_2 a 77 K en un sistema volumétrico *Micromeritics ASAP 2020* (Figura 2.12). Para cada ensayo se emplearon aproximadamente 100 mg de muestra, previamente desgasificada a 40 °C durante 50 h en el caso del GrO y TRGO-300 y a 360 °C durante 6 h para el resto de los materiales grafénicos, con el objetivo de eliminar la humedad y especies adsorbidas que pudiesen contener.

El área superficial específica de los distintos materiales se calculó a partir de la isoterma de adsorción correspondiente, aplicando la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (*BET*) [17]. Dicha ecuación, permite conocer la cantidad adsorbida de gas por gramo de sólido (a la presión de equilibrio) que recubre totalmente la superficie de la muestra con una monocapa de dicho gas. Para ello se empleó la expresión lineal de la ecuación BET clásica (ecuación 2.7).



Figura 2.12. Imagen del equipo empleado en la adsorción física de N_2 de los materiales grafénicos sintetizados

$$\frac{1}{n^a (1-X)} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{C_{BET}-1}{n_m^a} X \quad (\text{Ec. 2.7})$$

donde:

$X = \frac{P}{P^0}$: cantidad de gas adsorbido a una presión P .

n_m^a : cantidad de gas necesario para formar una monocapa en la superficie de la muestra (adsorbente) a la presión P .

P^0 : presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción.

C_{BET} : parámetro relacionado con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida, que está determinado por:

$$C_{BET} = \exp \left[\frac{E_1 - E_L}{RT} \right] \quad (\text{Ec. 2.8})$$

donde E_1 es la entalpía media de adsorción de la primera capa, E_L es la entalpía de licuefacción del adsorbato, R es la constante de los gases y T es la temperatura.

Representando gráficamente $X/n^a (1 - X)$ frente a X se obtiene, en un intervalo de presiones entre 0.05 y 0.3, una relación lineal que permite obtener la capacidad de la monocapa adsorbida. Establecida la relación lineal y conociendo el valor de la superficie ocupada por una molécula de N_2 adsorbida, se calculó el área superficial específica del material gráfénico aplicando la ecuación:

$$S_{BET} = n_m^a \sigma N_A \quad (\text{Ec. 2.9})$$

donde σ es el área ocupada por molécula de adsorbato en la superficie de la muestra sólida a la temperatura de adsorción (0.162 nm² para N_2 a 77 K) y N_A es el número de Avogadro.

2.3.6. Espectroscopía de infrarrojos: reflectancia difusa

La espectroscopía de infrarrojos se empleó para estudiar cualitativamente la evolución de los grupos funcionales oxigenados de los diferentes materiales gráfénicos

en función de la temperatura de obtención (300 °C, 400 °C, 500 °C, 700 °C, 1000 °C y 2000 °C).

En concreto en este trabajo se ha empleado la reflectancia difusa que consiste en la penetración de la radiación infrarroja incidente en las partículas de la muestra y su posterior dispersión a través de la misma. A continuación, el espejo de salida conduce la energía dispersada al detector del espectrómetro donde el haz de infrarrojos dispersado es empleado para generar un espectro. Si bien esta técnica es recomendable para caracterizaciones cualitativas de grupos funcionales, es preferible el empleo de técnicas de transmisión y/o reflectancia total atenuada (ATR) para la obtención de valores cuantitativos.

Se emplearon aproximadamente 5 mg de las muestras en polvo depositadas directamente en un espectrómetro *Nicolet 8700*, utilizando un accesorio colector de reflectancia difusa (*DRIFT*) y un detector *DTGS-TEC* (Deuterated Triglycine Sulfate) (Figura 2.13). La resolución seleccionada fue de 4 cm^{-1} registrándose 128 barridos por cada muestra en el intervalo espectral entre los números de onda 4000 y 700 cm^{-1} . Finalmente, los espectros se convirtieron a la función Kubelka–Munk, con el fin de eliminar la contribución del H_2O y el CO_2 de los mismos y sustrayendo a su vez la línea base correspondiente.



Figura 2.13. a) Espectrofotómetro con colector de reflectancia difusa y b) detalle del portamuestras

2.3.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con objeto de estudiar la morfología y la superficie externa de los materiales investigados se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) empleándose un equipo Merlin Zeiss (Carl Zeiss SMT) operando a 25 kV y alto vacío (Figura 2.14). Para la caracterización de los materiales grafénicos en polvo, las muestras se depositaron

sobre cinta de carbono. Sin embargo, en el estudio de la dispersión de dichos materiales en diferentes disolventes, las muestras se depositaron por *drop casting* sobre sustratos de silicio.

Para la caracterización de los materiales compuestos resina epoxi/MG y silicona/MG se determinó no metalizar la muestra con la finalidad de observar con detalle las dispersiones de los materiales grafénicos en las distintas matrices poliméricas, por lo que se operó a un voltaje menor (20 kV).



Figura 2.14. Imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM) empleado en la caracterización de materiales grafénicos y materiales compuestos

2.3.8. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permitió la caracterización estructural y morfológica tanto de los materiales grafénicos como de los materiales compuestos resina epoxi/MG y silicona/TRGO.

Las imágenes TEM de los materiales grafénicos se tomaron en un equipo JEOL 2000 EX – II (Figura 2.15a), trabajando con un voltaje de aceleración de electrones de 160 KV (poder de resolución 3.4 Å entre líneas). La preparación de la muestra se realizó depositando varias gotas de una suspensión del material grafénico en etanol a una

concentración de 0.1 mg mL^{-1} sobre una rejilla de cobre. Esta rejilla se dejó secar en condiciones ambientales. Este microscopio se empleó, además, para estudiar la dispersión de dichos materiales gráfenicos en los materiales compuestos resinas epoxi/MG.

En el caso de los materiales compuestos de silicona/TRGO se empleó un microscopio de alta resolución, JEOL JEM 2100-F (Figura 2.15b), operando a un voltaje de 200 kV, que permite alcanzar una resolución de 1.9 Å entre puntos y 1.0 Å entre líneas.

Para analizar las muestras de los materiales compuestos resina/MG y silicona/TRGO con ambos microscopios electrónicos de transmisión, éstas se cortaron con un ultracriomicrotomo (Leica EM FC6) en láminas de espesor inferior a los 100 nm, a temperatura ambiente en el caso de las resinas epoxi, y a -130 °C en el caso de las siliconas. A continuación, se depositaron sobre las rejillas de cobre que son empleadas como soporte para el microscopio.

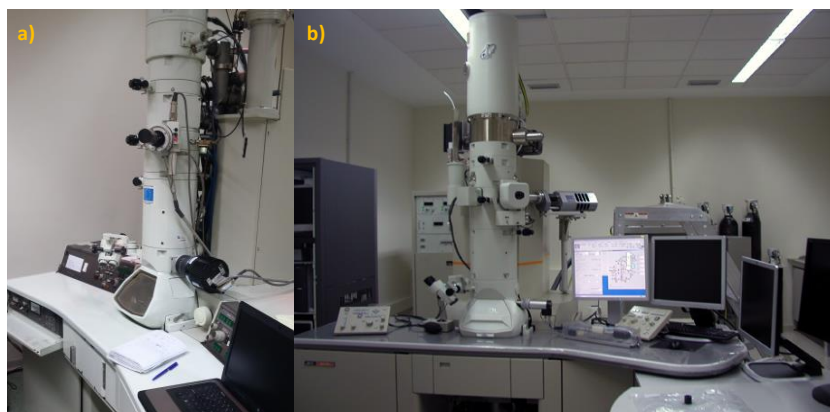


Figura 2.15. a) TEM JEOL 2000 EX – II y b) HR-TEM JEOL JEM 2100-F empleados en la caracterización tanto de materiales gráfenicos como de materiales compuestos sintetizados

2.3.9. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) constituye una de las técnicas de caracterización morfológica y topológica de materiales ultrafinos más empleadas en la actualidad [18-21] (Figura 2.16), permitiendo el estudio de muestras de diversos tamaños y naturaleza (orgánicas, inorgánicas, biológicas...), conductoras/aislantes sin provocar daños en las mismas.

De manera resumida, el microscopio se compone de un láser, un vástago con una punta y un fotodetector. El funcionamiento del equipo se basa en la detección de las fuerzas de interacción entre los átomos de la muestra y la punta del vástago. Dicha detección viene determinada por la variación del ángulo del laser que incide sobre el fotodetector. Estas variaciones registradas se traducen en cambios de voltaje que permiten realizar la medida topográfica de la muestra.

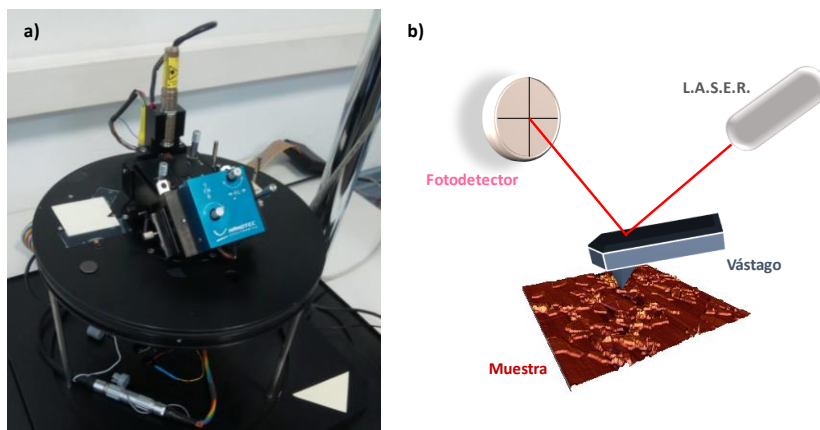


Figura 2.16. a) Equipo AFM-Nanotec y b) representación esquemática de los componentes de un microscopio de AFM y su funcionamiento

Teniendo en cuenta la dinámica del vástago y el tipo de interacción que se establece entre la punta y la muestra, es posible trabajar en dos modos: estático (DC) y dinámico (AC). En el primer caso, el extremo de la punta está en contacto continuo con la superficie de la muestra (repulsión estática) por lo que durante el barrido de la superficie y, al encontrarse con las variaciones topográficas, se produce la deflexión del vástago permitiendo la generación de la imagen correspondiente. Cabe destacar que el citado contacto punta/muestra puede dañar la superficie de la misma durante la medida. Por el

contrario, en el modo dinámico no existe dicho contacto, estando el vástago unido a un oscilador piezoeléctrico que se encuentra eléctricamente excitado a una frecuencia menor que la frecuencia de resonancia libre del vástago (10 – 500 kHz). La interacción entre la punta y la muestra produce variaciones en la oscilación del vástago. En este caso, son las variaciones en dicha oscilación las que se registran permitiendo generar la imagen topográfica.

Las medidas se han realizado en un equipo Cervantes AFM, Nanotec Electrónica, empleando un vástago de silicio de Nanosensor (PPP-NCH, Point probe) en modo dinámico. Las dispersiones de óxido de grafeno se depositaron sobre sustratos de mica por *drop-casting* que, posteriormente, se fijaron a un soporte de acero adaptado al equipo.

La adquisición de las imágenes y su posterior tratamiento se llevó a cabo mediante el software WsxM 6.1 [22]. Además, para estudiar el tamaño lateral de las láminas de óxido de grafeno se empleó el programa image J.

2.3.10. Microscopía óptica

Para evaluar la dispersión de los materiales grafénicos en las resinas epoxi en estado líquido, se empleó la microscopía óptica. Las imágenes se tomaron en un microscopio óptico Nikon Ds-Fi2. Se emplearon objetivos de 10, 20 y 40 aumentos en aire.

Para el cálculo de los agregados de material grafénico en los nanofluidos, se empleó el software Image J, con la finalidad de delimitar los bordes de los agregados y calcular su área. En la Figura 2.17 se muestran dos ejemplos de dispersiones empleadas en el cálculo del área de dichos agregados. Se emplearon fotografías a 20 y 40 aumentos para todas las muestras a menor concentración, tratando 6 imágenes por cada muestra.

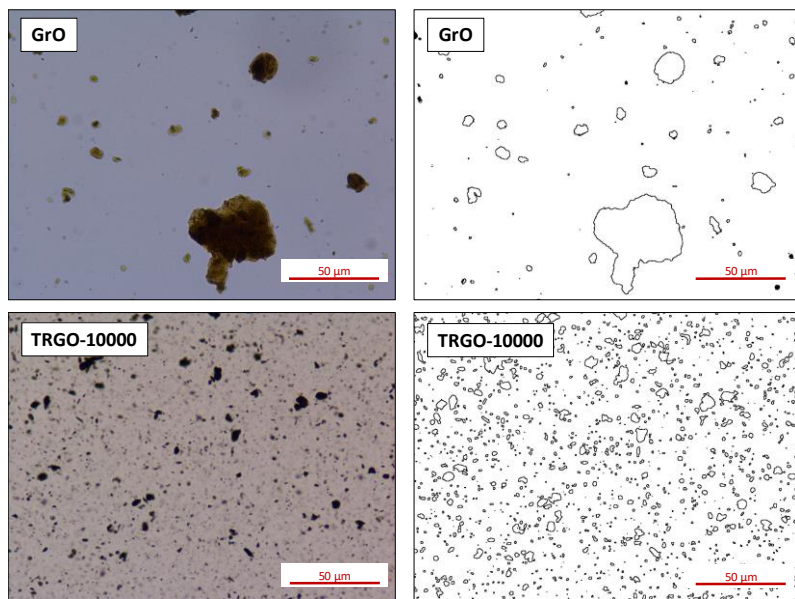


Figura 2.17. Micrografías de las dispersiones de material grafénico en resina epoxi (izquierda) y área de los agregados observados (derecha)

2.3.11. Impedancia dieléctrica

Las medidas de impedancia dieléctrica se realizaron en un analizador dieléctrico de alta resolución (Novocontrol Technologies GmbH) (Figura 2.18).

Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25 °C) en un rango de frecuencias de $10^{-1} < F/\text{Hz} < 10^7$ (siendo $F = \omega/2\pi$ la frecuencia de la corriente eléctrica aplicada y la correspondiente frecuencia angular).

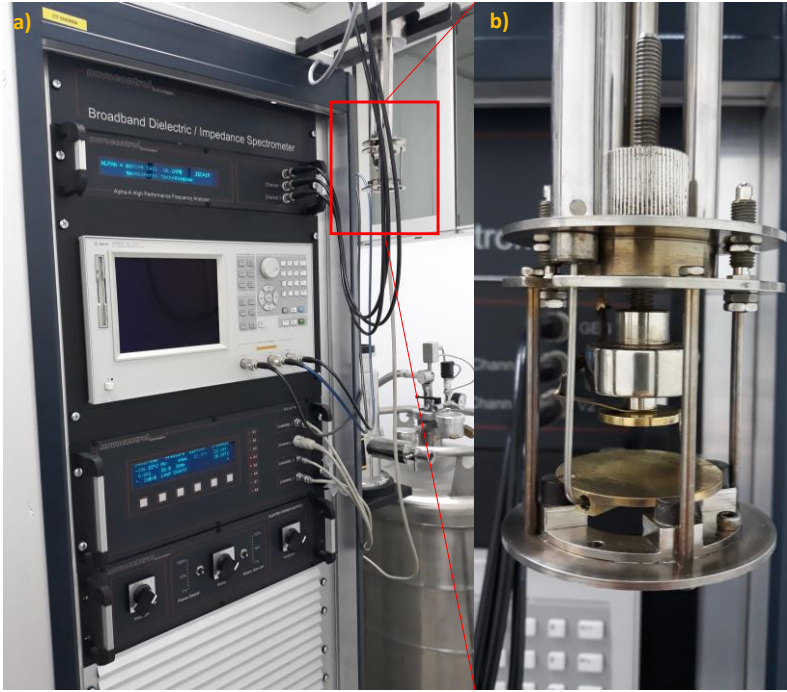


Figura 2.18. Imagen del analizador dieléctrico de alta resolución

Las muestras de los materiales compuestos resina/MG se prepararon en forma cilíndrica con un diámetro de 10 mm y un espesor aproximado de ~1.5 mm. Los materiales compuestos silicona/TRGO se prepararon en forma de película con un espesor aproximado de ~200 μm . Las muestras se colocaron en una celda dieléctrica entre dos electrodos plano-paralelos de oro.

La permitividad compleja de cada muestra se calculó a partir de las medidas de impedancia compleja Z^* :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Donde U^* e I^* son el voltaje y la corriente, respectivamente a través de la muestra a una determinada frecuencia angular. A partir de la medida de impedancia, la permitividad compleja (ϵ^*) se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)C_0} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Donde ε' y ε'' son la parte real e imaginaria, respectivamente de la permitividad dieléctrica compleja y C_0 es la capacidad de la celda vacía.

Los correspondientes análisis y ajustes matemáticos que se han realizado de las curvas de impedancia se describen en las secciones dedicadas a impedancia dieléctrica de los capítulos correspondientes a materiales compuestos.

2.3.12. Conductividad térmica

La conductividad térmica de los nanofluidos resina epoxi/MG se midió con un analizador térmico, KD2-Pro Thermal Analyser, a temperatura ambiente (25 °C) que calcula los valores de conductividad térmica (λ) y resistividad (R) monitorizando la disipación del calor aplicado con una sonda (Figura 2.19).

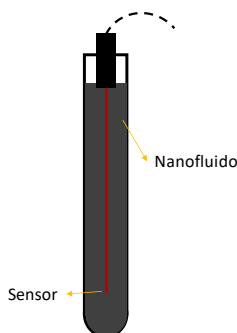


Figura 2.19. Representación esquemática del funcionamiento del equipo empleado para medir la conductividad térmica de nanofluidos resina epoxi/MG

Para realizar las medidas de conductividad térmica de los materiales compuestos de resina epoxi/MG y silicona/TRGO, se moldearon probetas de forma circular ($\phi=5\text{cm}$ y $h=8\text{mm}$) y cuadrada ($25 \times 25 \times 8 \text{ mm}$), respectivamente. Se empleó el equipo “Lasercomp Thermal Conductivity Instruments” modelo Fox 50 (Fox Heat Flow Meter), que permite medir la conductividad térmica según el método estándar descrito en las normas ASTM C518 e ISO 8301 (Figura 2.20). El software empleado WinTherm50v2 permite calcular la conductividad térmica a varias temperaturas. El equipo se calibró con el método de dos espesores y usando el programa de calibrado Vespel.

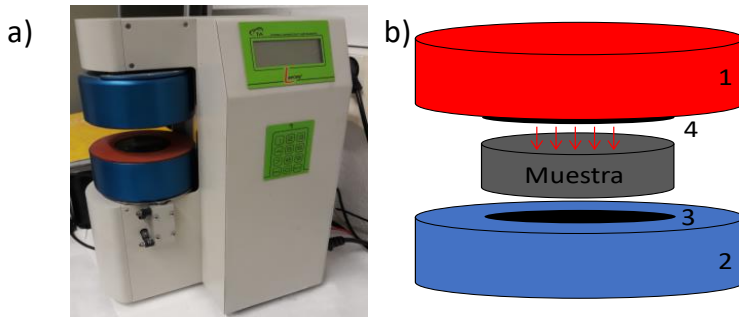


Figura 2.20. a) Equipo de medida de conductividad térmica y b) representación esquemática del analizador siendo 1-Plato isotérmico superior (T_u), 2- Plato isotérmico inferior (T_L), 3-Transductor inferior (Q_L) y 4-Transductor superior (Q_U)

Este equipo se basa en la determinación de la conductividad térmica en estado estacionario, lo que implica que las medidas de conductividad se llevan a cabo cuando el material investigado ha alcanzado el equilibrio. La conductividad térmica en estado estacionario viene dada por la siguiente expresión

$$\lambda = \frac{q \cdot d}{T_1 - T_2} \quad (W \, m^{-1} K^{-1}) \quad (\text{Ec. 2.12})$$

donde q es la cantidad de calor traspasado por unidad de área de la muestra y por unidad de tiempo a través de la muestra ($W \, m^{-2}$), d es la distancia entre los dos platos de la muestra (m), T_1 la temperatura del plato caliente (K) y T_2 la temperatura del plato frío (K).

La cantidad de calor transferido q viene dada por el cociente $q=Q/A$ ($W \, m^{-2}$) donde Q es la cantidad de calor que ha pasado a través de la muestra (W) y A es el área de la muestra (m^2).

2.3.13. Difusividad térmica

La difusividad térmica (α) es una propiedad característica de cada material relacionada con su rapidez para reaccionar frente a un cambio de temperatura. La difusividad térmica de las muestras de resina epoxi/MG se midieron en un analizador

térmico laser flash (NETZSCH-LFA 447 Microflash, Alemania) (Figura 2.21.a). Se ensayaron muestras con dimensiones de 10 x 10 x 2 mm.

La medida consiste en irradiar una cara de la muestra con un haz laser (Figura 2.22.b) midiéndose con un detector infrarrojo la variación de temperatura que se produce en la cara opuesta de dicha muestra. El valor de la difusividad térmica (α) se calcula a partir del espesor de la muestra y del tiempo requerido para alcanzar en la cara no expuesta un porcentaje del valor máximo de temperatura. En la Figura 2.21.c se muestra un ejemplo de respuesta en la que se observa el aumento de la temperatura y el tiempo $t_{1/2}$ necesario para calcular la difusividad térmica.

Puesto que la medida se lleva a cabo con un detector infrarrojo, las muestras con gran transmitancia, como es el caso de la resina sin reforzar, fueron grafitizadas para asegurar la correcta respuesta de dicho detector. Se llevaron a cabo tres medidas de cada formulación a temperatura ambiente (25 °C).

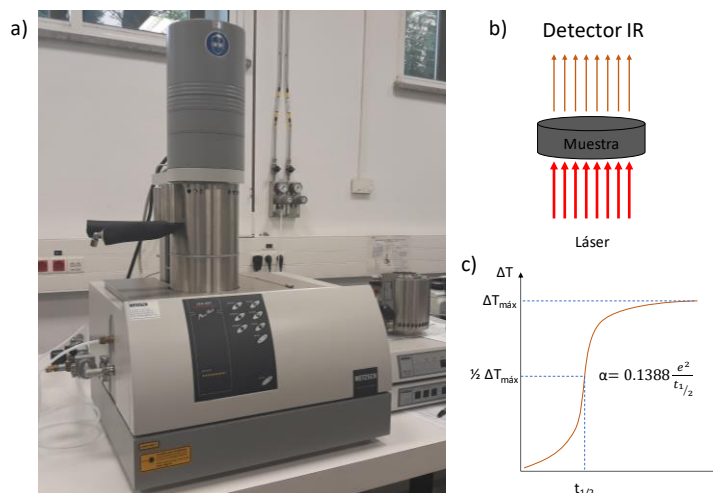


Figura 2.21. a) Imagen del equipo b) representación esquemática del funcionamiento de la técnica y c) determinación gráfica del valor de la difusividad térmica

2.3.14. Ensayos mecánicos

Los ensayos mecánicos de los materiales compuestos resina epoxi/MG se desarrollaron en colaboración con el Departamento de Ciencia de los Materiales de la

Universidad de Oviedo. Se realizaron de acuerdo con las especificaciones recogidas en la norma ASTM D 3379-75. Se llevaron a cabo en un dinamómetro MTS uniaxial (Figura 2.22a) a temperatura ambiente con una velocidad de 0.5 mm min^{-1} . Se ensayaron al menos 6 probetas de tipo halterio de cada formulación con objeto de obtener un valor medio representativo. En estos ensayos se empleó un extensómetro con la finalidad de medir la deformación del material durante el ensayo.

Los ensayos mecánicos de los materiales compuestos silicona/MG se llevaron a cabo en un dinamómetro de ensayo universal, Instron 2204 (Figura 2.22b), de acuerdo con la norma ASTM D412, con una velocidad de carga de 500 mm min^{-1} y una célula de carga de 100 N. Las probetas tipo halterio con 2 mm de espesor se prepararon con una troqueladora Ceast. Se ensayaron al menos 6 probetas de cada material para asegurar la reproducibilidad de los resultados. El ensayo permitió obtener la resistencia a tracción a distintas deformaciones entre el 50 % - 500 %, además de la resistencia y la deformación máxima a rotura.

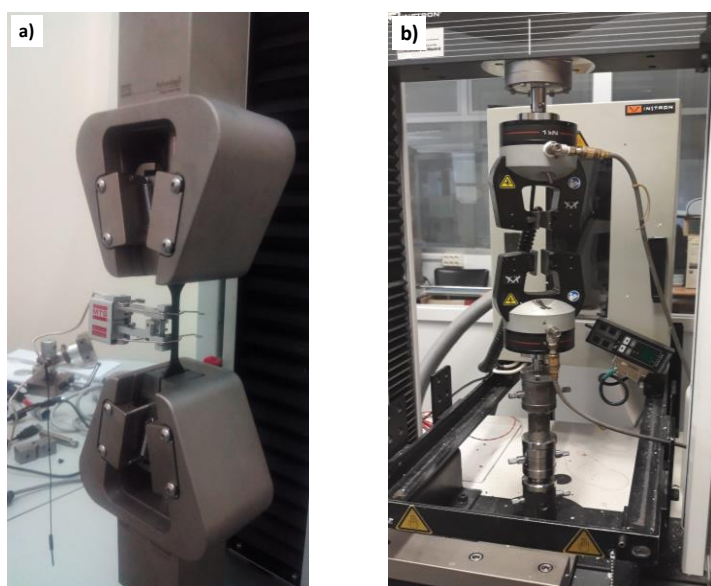


Figura 2.22. Imágenes de los dinamómetros empleados en los ensayos mecánicos de a) resinas epoxi y b) elastómeros de silicona

2.4. Bibliografía

- [1] J.-L. Phua, P.-L. Teh, S.A. Ghani, C.-K. Yeoh, Effect of heat assisted bath sonication on the mechanical and thermal deformation behaviours of graphene nanoplatelets filled epoxy polymer composites, *International Journal of Polymer Science* 2016 (2016) 1-8.
- [2] J. Wei, R. Atif, T. Vo, F. Inam, Graphene nanoplatelets in epoxy system: dispersion, reaggregation, and mechanical properties of nanocomposites, *Journal of Nanomaterials* 2015 (2015) 1-12.
- [3] R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, M.J. Sayagués, A. Ureña, Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods, *Composites Part B: Engineering* 72 (2015) 199-205.
- [4] M. Monti, M. Rallini, D. Puglia, L. Peponi, L. Torre, J.M. Kenny, Morphology and electrical properties of graphene-epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 46 (2013) 166-172.
- [5] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical Review Letters* 97 (2006) 1-5.
- [6] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications* 143(1-2) (2007) 47-57.
- [7] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nature Nanotechnology* 8(4) (2013) 235-246.
- [8] V.S. Letokhov, Laser spectroscopy: 5. Raman spectroscopy, *Optics & Laser Technology* 10(3) (1978) 129-137.
- [9] R.J. Nemanich, S.A. Solin, First- and second-order raman scattering from finite-size crystals of graphite, *Physical Review B* 20 (1979) 392-401.
- [10] S. Reich, C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite, *Philosophical Transactions of The Royal Society A* 362 (2004) 2271-2288.

- [11] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical Review Letters* 97(18) (2006) 1-5.
- [12] T. Mohiuddin, A. Lombardo, R.R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D.M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Gruneisen parameters, and sample orientation, *Physical Review B* 79(20) (2009) 205433-205441.
- [13] S. Claramunt, A. Varea, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, A. Cornet, A. Cirera, The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide, *The Journal of Physical Chemistry C* 119(18) (2015) 10123-10129.
- [14] N. Iwashita, C.R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, M. Inagaki, Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials, *Carbon* 42(4) (2004) 701-714.
- [15] J. Biscoe, B.E. Warren, An X-ray study of carbon black, *Journal of Applied Physics* 13(6) (1942) 364-371.
- [16] B.K. Saikia, R.K. Boruah, P.K. Gogoi, A X-ray diffraction analysis on graphene layers of Assam coal, *Journal of Chemical Sciences* 121(1) (2009) 103-106.
- [17] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* 60(2) (1938) 309-319.
- [18] R.S. Hidalgo, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, Graphene oxide thin films: influence of chemical structure and deposition methodology, *Langmuir* 31(9) (2015) 2697-2705.
- [19] B. Martín-García, M.M. Velázquez, F. Rossella, V. Bellani, E. Diez, J.L. García Fierro, J.A. Pérez-Hernández, J. Hernández-Toro, S. Claramunt, A. Cirera, Functionalization of reduced graphite oxide sheets with a zwitterionic surfactant, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* 13 (2012) 1-10.
- [20] L.J. Cote, F. Kim, J. Huang, Langmuir–Blodgett assembly of graphite oxide single layers, *Journal of the American Chemical Society* 131(3) (2009) 1043-1049.
- [21] X. Cheng, K.W. Putz, C.D. Wood, L.C. Brinson, Characterization of local elastic modulus in confined polymer films via AFM indentation, *Macromolecular Rapid Communications* 36(4) (2015) 391-397.

[22] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Review of Scientific Instruments* 78(1) (2007) 1-8.

3

MATERIALES GRAFÉNICOS CON PROPIEDADES CONTROLADAS

En este capítulo se detalla la síntesis y caracterización de materiales grafénicos con propiedades controladas que se han empleado como refuerzos para la preparación de materiales compuestos de resinas epoxi y de un elastómero de silicona.

Contenido

- 3.1. **Introducción**
 - 3.2. **Materiales grafénicos: efecto de la temperatura de reducción del óxido de grafeno**
 - 3.3. **Efecto de la estructura cristalina del grafito en las propiedades de los materiales grafénicos**
 - 3.4. **Conclusiones**
 - 3.5. **Bibliografía**
-

3.1. Introducción

El grafeno se define como una lámina monoatómica bidimensional de átomos de carbono sp^2 dispuestos en una estructura hexagonal [1-3] (Figura 3.1). Este material posee extraordinarias propiedades entre las que destacan, su elevado módulo de Young ($E \sim 1.1$ TPa) [4], alta conductividad térmica ($\lambda \sim 5$ kW m⁻¹ K⁻¹) [5, 6], excelente conductividad eléctrica ($\sigma \sim 6000$ S cm⁻¹) [7] y buena movilidad iónica ($\Lambda \sim 2 \cdot 10^5$ cm² V⁻¹ s⁻¹) [5], además de presentar una gran superficie específica (2630 m² g⁻¹) [8].

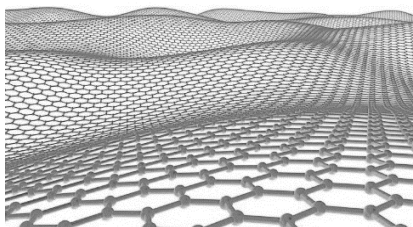


Figura 3.1. Representación de la estructura del grafeno

Las primeras investigaciones relacionadas con grafeno aparecieron publicadas en los años ochenta cuando se descubrieron compuestos de intercalación basados en grafito que presentaban una conductividad en el plano muy superior a la del grafito de partida [9]. Debido a la dificultad de obtención de láminas monoatómicas, la investigación en grafeno apenas se desarrolló durante el siglo XX.

En el año 2004 Andre Geim y Konstantin Novoselov consiguieron aislar por primera vez una única lámina individual de este material mediante exfoliación mecánica a partir de grafito altamente orientado utilizando cinta adhesiva. El estudio en profundidad de las propiedades electrónicas de estas láminas, con áreas del orden de las micras cuadradas y elevada calidad, les otorgó el premio Nobel de Física en 2010 [10].

Desde ese momento la investigación sobre este material ha crecido exponencialmente, centrándose en el control del número de láminas, así como en la funcionalización y exploración de sus aplicaciones en diversos campos como almacenamiento de energía, dispositivos electrónicos, industria aeroespacial, medicina y fabricación de materiales compuestos.

3.1.1. Propiedades del grafeno

Como consecuencia de su estructura, las láminas de grafeno (un átomo de espesor y libres de defectos estructurales a lo largo del plano basal) presentan propiedades físicas excepcionales. La elevada conductividad eléctrica que presenta el grafeno se debe tanto a su estructura planar como a la baja densidad de defectos en dicha estructura. Además, la disposición perpendicular de los orbitales p_z de los átomos de carbono con hibridación sp^2 , que forman la red aromática del grafeno, es responsable de que exista una gran atracción entre sus láminas (interacciones π - π) produciendo el apilamiento de las láminas [3].

Los posibles defectos en la estructura del grafeno actúan como puntos de dispersión inhibiendo así el transporte de carga. Su característica estructura en bandas muestra dos regiones que se cortan en dos puntos, K y K', equivalentes [6] (Figura 3.2). En la región más próxima a estos puntos, la dispersión electrónica es similar a la de los fermiones de Dirac. Por ello, K y K' se conocen como *Puntos de Dirac*, estando las bandas de valencia y de conducción degeneradas, convirtiendo así al grafeno en un material semiconductor de banda prohibida cero [2].

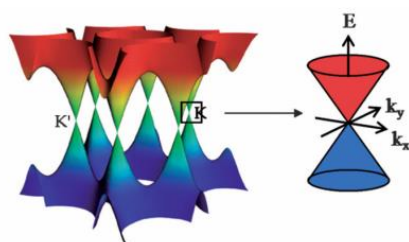


Figura 3.2. Representación de la estructura electrónica en bandas de la lámina de grafeno (con permiso de American Chemical Society [3], Copyright © 2009)

El grafeno muestra un comportamiento *ambipolar* puesto que, en función de la polaridad a la que se le someta, es capaz de conducir a través de su estructura tanto cargas positivas como negativas. Aplicando una polaridad negativa el nivel de Fermi cae por debajo del punto de Dirac, por lo que se crea una gran población de huecos en la banda de valencia. Sin embargo, si es sometido a una polaridad positiva, el nivel de Fermi se eleva por encima del punto de Dirac generando así una gran población de electrones en la banda de conducción (Figura 3.3) [2].

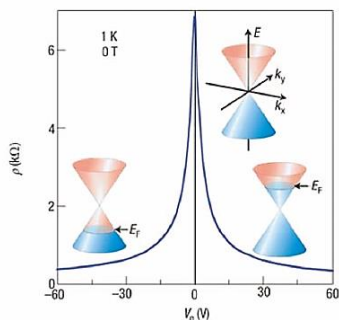


Figura 3.3. Representación esquemática del comportamiento ambipolar del grafeno (con permiso de American Chemical Society [2] Copyright © 2010)

Uno de los aspectos más relevantes de las propiedades electrónicas del grafeno es el comportamiento inusual de los electrones a lo largo del plano basal puesto que se comportan como si se tratasen de partículas sin masa, partículas relativistas conocidas como fermiones de Dirac. Los fermiones de Dirac se comportan de manera diferente a los electrones cuando son sometidos a un campo magnético mostrando un efecto Hall cuántico anómalo.

Otra de las extraordinarias propiedades que presenta el grafeno es su elevada conductividad térmica (λ) pudiendo alcanzar valores próximos a $5 \text{ kW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, los cuales resultan ser muy superiores a los correspondientes a otros materiales de carbono como los nanotubos de carbono o el diamante ($3.5 \text{ kW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a temperatura ambiente [6]. Este elevado valor hace del grafeno un material susceptible de ser empleado como componente en la fabricación de dispositivos electrónicos para favorecer la disipación del calor que se genera durante el funcionamiento de los mismos.

Por otro lado, el grafeno exhibe propiedades mecánicas excelentes mostrando una resistencia máxima de 130 GPa [4] y un módulo de Young de 1 TPa, ambos valores muy superiores al de otros materiales como el acero (0.2 TPa) y el silicio (0.15 TPa) [4]. Además, los valores experimentales de la constante elástica muestran que el grafeno puede deformarse hasta un 10 % de manera reversible frente a otros sólidos que no alcanzan el 3 %.

El grafeno presenta una elevada transparencia puesto que es capaz de transmitir un 97.4 % de la luz incidente en un margen muy amplio de longitud de onda [2].

Es importante remarcar que la presencia de defectos en las láminas de grafeno, tanto en sus bordes como en el interior del plano debido a la funcionalización con grupos oxigenados y/o nitrogenados, produce una drástica disminución de todas las propiedades enunciadas.

Todas estas propiedades hacen del grafeno un material de gran interés en numerosos campos de aplicaciones:

- **Electrónica:** empleo de grafeno de elevada conductividad eléctrica en la fabricación de tintas conductoras para la impresión de circuitos y la fabricación de antenas de identificación por radiofrecuencia. Además, se emplea como contacto eléctrico en pantallas flexibles y transparentes [11, 12].
- **Energía:** en la actualidad se está realizando una gran investigación para emplear el grafeno como material activo de electrodo en sistemas electroquímicos como supercondensadores [13] y baterías de ion-litio [14]. Además, debido a su elevada conductividad eléctrica se pretende usar en celdas solares en busca de un mayor rendimiento energético [15].
- **Medicina:** debido a su carácter biocompatible y bactericida [16], el grafeno puede aplicarse, bien sólo o formando un material compuesto, en prótesis [17], biosensores [18] y en la liberación controlada de fármacos, además de diversos usos en el campo de la oftalmología [19].
- **Materiales compuestos:** debido a su versatilidad, el grafeno se puede emplear como material de refuerzo mejorando tanto las propiedades de transporte como el comportamiento mecánico de matrices cerámicas [20], metálicas [21] y poliméricas [22-24].

Por ello, el gran reto al que nos enfrentamos es el desarrollo de métodos de producción económicos que permitan la obtención de este material a gran escala y a un precio competitivo.

3.1.2. Métodos de obtención de grafeno

Existen distintos procedimientos de obtención de grafeno que se pueden agrupar en dos grandes familias: *métodos físicos*, en los que se obtiene a partir de la exfoliación de grafito o bien a partir de precursores moleculares, y *métodos químicos*, en los que se

emplean reactivos químicos para producir la exfoliación del grafito utilizado como precursor.

3.1.2.1. Métodos físicos

Dentro de los métodos físicos el más sencillo es la microexfoliación mecánica, empleada por los científicos Geim y Novoselov en sus primeros trabajos [10]. Este método consiste en emplear una cinta adhesiva para separar sucesivamente las diferentes capas del grafito empleado como material de partida (exfoliación). Una vez realizado este procedimiento varias veces, se depositan las láminas de grafeno sobre un sustrato de silicio presionando la cinta adhesiva. Se pueden conseguir láminas de grafeno del orden de $100\ \mu\text{m}^2$ de área y con pocos defectos estructurales. Sin embargo, puesto que se trata de un procedimiento tedioso y con un bajo rendimiento, no representa una alternativa viable para su producción a gran escala.

Otro método físico ampliamente utilizado es el depósito químico en fase vapor (CVD) que consiste en la descomposición de un hidrocarburo en fase gaseosa (precursor) a elevada temperatura ($1000\ ^\circ\text{C}$) y presiones muy bajas (10^{-3} torr) formándose las láminas de grafeno sobre el sustrato seleccionado (Ni o Cu). Dependiendo de la presión empleada, de la temperatura de depósito, de la naturaleza del gas empleado, así como del sustrato, se obtienen láminas de grafeno con distintas propiedades [6].

Una de las primeras síntesis realizadas con éxito empleando esta metodología se llevó a cabo en el año 2006 empleando como precursor alcanfor y níquel como sustrato, dando lugar a grafeno con pocas capas. A partir de ese momento, se han desarrollado diferentes estrategias con la finalidad de optimizar diferentes parámetros de esta técnica como el control del número de capas, la disminución del plegamiento de las mismas, así como el bajo rendimiento y el elevado coste del procedimiento [6, 25].

3.1.2.2. Métodos químicos

Los métodos físicos comentados en el apartado anterior producen láminas de grafeno de gran tamaño y con pocos defectos estructurales en el plano basal. Sin embargo, constituyen técnicas de elevado coste (CVD) debido a la gran pureza de los compuestos empleados y a la complejidad de las metodologías implicadas y con rendimientos de producción muy bajos (exfoliación micromecánica).

Por estos motivos, los métodos químicos ofrecen una alternativa con producciones en grandes cantidades a menor coste. Estos métodos se basan en la obtención de óxido de grafito (GrO) a partir de grafito (Gr) mediante el uso de reactivos químicos, seguido de la exfoliación del GrO mediante un tratamiento térmico y posterior reducción térmica o química del óxido de grafeno.

Se han desarrollado distintos métodos para la oxidación del grafito. El primero de ellos, lo desarrolló el investigador británico B.C. Brodie [26]. Este método se basa en la adición de clorato potásico (KClO_3) a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante (HNO_3).

Años más tarde, en 1889, Staudenmaier [27] llevó a cabo una mejora de dicho método empleando los mismos reactivos pero realizando repetidas adiciones en forma de alícuotas de KClO_3 obteniendo una relación C:O de 2:1 similar a la obtenida por Brodie pero reduciendo el número de reacciones implicadas en el proceso.

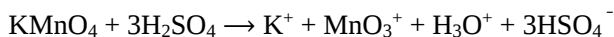
Sesenta años después de la mejora de Staudenmaier, William S. Hummers y Richard E. Offeman utilizaron otro método alternativo para obtener GrO [28], basado en el empleo de una mezcla de NaNO_3 y KMnO_4 en ácido sulfúrico concentrado, con el que se consigue aumentar ligeramente el grado de oxidación de las láminas de grafito.

El grupo de Tour recientemente ha desarrollado una modificación en la que se sustituye el HNO_3 por H_3PO_4 evitando de esta manera la generación de gases tóxicos como NO_2 y N_2O_4 . Además, observaron que con esta modificación las láminas de GrO presentaban menor número de defectos comparándolas con las obtenidas por otros métodos de oxidación [29].

En un trabajo reciente de nuestro grupo de investigación, se han comparado los dos métodos de oxidación más ampliamente empleados, Brodie vs Hummers [30]. Mientras que el método de Brodie introduce una menor cantidad de oxígeno que el de Hummers, el primero favorece la formación de grupos epoxi e hidroxilo conjugados que, a temperaturas moderadas permiten la incorporación de oxígeno en forma de grupos éter en el plano basal y de grupos carboxilo en los bordes. Además, al mantener una estructura más aromática los grupos funcionales introducidos son más estables térmicamente. Mediante espectroscopía Raman se demostró que con el método de Hummers, a pesar de introducir más oxígeno en el GrO inicial, se consiguen materiales grafénicos con mayor restauración aromática a altas temperaturas (1000 °C y 2000 °C).

Además, se observó que el empleo de estos dos métodos afecta también a la morfología de los materiales grafénicos. Así, los óxidos de grafeno reducidos térmicamente (TRGOs) obtenidos a partir del método Hummers presentan láminas exfoliadas desordenadas mientras que con el método Brodie observaron estructuras menos expandidas dando lugar a materiales grafénicos con elevadas áreas superficiales específicas.

Dentro de los métodos químicos, el más empleado en la actualidad para la obtención de GrO es el propuesto por Hummers [28]. El permanganato en medio ácido genera la especie oxidante heptóxido de dimanganeso (Mn_2O_7) que presenta una mayor reactividad que el propio KMnO_4 [31]:



La reacción se lleva a cabo a 0 °C evitándose así alcanzar temperaturas superiores a los 35 °C, puesto que a valores superiores puede producirse una explosión de este compuesto.

La estructura del óxido de grafeno continúa actualmente siendo objeto de estudio debido a la complejidad de su determinación experimental. Estudios recientes mediante resonancia magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C) [32, 33], proponen que las láminas de óxido de grafeno contienen grupos hidroxilo y epóxido (1,2-éter) mayoritariamente en el plano basal y una pequeña cantidad de grupos carbonilo y ácido carboxílico en el borde de las láminas. Estos resultados corroboran la estructura propuesta por Lerf-Klinowski [1] (Figura 3.4), quienes demostraron además que los éteres presentan una configuración 1,2 y no 1,3 como se proponía inicialmente.

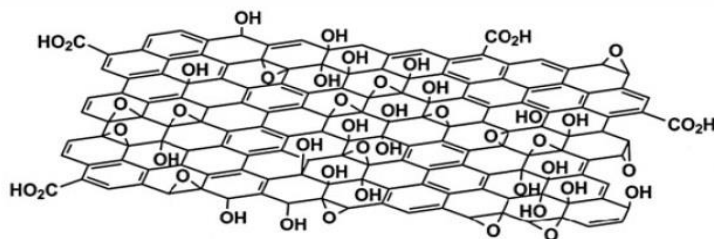


Figura 3.4. Representación de la estructura de las láminas de óxido de grafeno (GO)
(con permiso de Elsevier [1], Copyright © 1998)

Una vez obtenido el óxido de grafito (GrO), éste se somete a un proceso de exfoliación para obtener el óxido de grafeno (GO). Dicha exfoliación puede ser por vía líquida mediante aplicación de ultrasonidos (GO) o por vía térmica (TRGO). En el último caso va acompañado de una reducción parcial del óxido de grafeno. En cualquier caso, se requiere un segundo paso de reducción química o térmica del óxido de grafeno.

Existen numerosos agentes químicos que pueden ser empleados como reductores en la obtención de *materiales grafénicos* [34]. Algunos de los más empleados son los siguientes: dimetilhidracina [35], hidroquinona [36], hidracina [37], borohidruro sódico [38], vitamina C [39], glucosa [40], etilendiamina [41], citrato sódico [42], hierro [43] y zinc [44]. No obstante, el reductor químico más empleado en la actualidad continúa siendo la hidracina [37], que produce la apertura de los grupos epóxidos dando lugar a hidracinoalcoholes y que mediante la eliminación de agua generan un ciclo aminoaziridino. Posteriormente, la eliminación térmica de la diimida da lugar al doble enlace. Uno de los inconvenientes de la reducción con hidracina es la incorporación de átomos de nitrógeno unidos a carbono. Estos grupos funcionales introducen defectos en el plano basal de la lámina de grafeno, disminuyendo, por ejemplo, su conductividad eléctrica [39].

Otro de los inconvenientes que presenta la hidracina es que es un compuesto tóxico. Por ello, en los últimos años se ha extendido el uso de otros reactivos menos tóxicos con los que se obtienen grados de reducción similares. Uno de los firmes candidatos propuestos a sustituir a la hidracina es el ácido ascórbico (vitamina C) [39, 45].

Como se ha comentado anteriormente, las reducciones químicas presentan inconvenientes como por ejemplo que no consigue eliminar completamente los grupos oxigenados y que, además, puede dar lugar a la introducción de heteroátomos en la estructura grafénica.

Una alternativa a la reducción química es la exfoliación/reducción de las láminas de óxido de grafito mediante un tratamiento térmico [46, 47]. De acuerdo con estudios previos, a una temperatura de 1000 °C, se consigue eliminar los grupos funcionales oxigenados en forma de dióxido de carbono [48]. Estos gases generados producen presiones muy elevadas entre las láminas capaces de superar las fuerzas de Van der Waals que las mantienen unidas, produciéndose así la exfoliación del óxido de grafito. Empleando esta metodología es posible obtener grandes cantidades de óxido de grafeno reducido térmicamente (TRGO) de pocas láminas de espesor.

Sin embargo, presenta el inconveniente de que, como consecuencia de la expansión abrupta de las láminas y la pérdida de hasta un 30 % de la masa, se producen una gran cantidad de defectos estructurales en el plano basal de las mismas que pueden disminuir sus propiedades de transporte. Sin embargo, la presencia de estos defectos puede suponer una ventaja en cuanto a las múltiples posibilidades que ofrecen para modificar superficialmente su estructura y adaptarlo a las aplicaciones en las que se quiera emplear.

La diversidad de métodos que existen para la obtención de láminas de grafeno y las diferencias encontradas en la composición química, morfología y estructura de los materiales que se obtienen hace que en la actualidad se emplee el término *grafeno* para referirse a la lámina monoatómica sin defectos estructurales y el término *materiales grafénicos* para la gran variedad de materiales derivados de grafeno que se obtienen variando la metodología. Por ello, usaremos el término material grafénico para hacer referencia a todos los materiales grafénicos utilizados a lo largo de esta memoria.

Para facilitar la lectura de la memoria, a continuación, se detallan las nomenclaturas utilizadas para designar cada uno de los materiales utilizados:

- Gr: Grafito
- GrO: Óxido de grafito (se obtiene por la oxidación química del grafito)
- GO: Óxido de grafeno (se obtiene por la exfoliación del GrO por ultrasonidos)
- TRGO-300: Óxido de grafeno parcialmente reducido (se obtiene por exfoliación/reducción parcial del GrO a 300 °C)
- TRGO-T: Óxido de grafeno reducido térmicamente (se obtiene por reducción térmica del TRGO-300 a distintas temperaturas, 400, 500, 700, 1000 y 2000 °C).

3.2. Materiales grafénicos: efecto de la temperatura de reducción del óxido de grafeno

En el apartado anterior se han comentado los métodos físicos y químicos más relevantes para la obtención de grafeno. Cada método da lugar a materiales grafénicos con propiedades diferentes. Además, se pueden obtener materiales grafénicos con propiedades específicas variando el método de oxidación del grafito [30], el precursor [49-51] así como variando la temperatura de reducción del óxido de grafeno o la temperatura de exfoliación/reducción del óxido de grafito [46, 47].

En este apartado se muestra la síntesis y caracterización de los materiales grafénicos obtenidos mediante oxidación química y exfoliación/reducción térmica, que se han empleado como refuerzo de matrices poliméricas (resina epoxi y elastómero de silicona), con la finalidad de evaluar su efecto en las propiedades mecánicas y de transporte de los nanocompuestos poliméricos.

3.2.1. Síntesis de óxido de grafito

Los óxidos de grafito (GrOs) empleados en este trabajo se han obtenido mediante la oxidación de los diferentes grafitos siguiendo el método de Hummers modificado [30]. Sobre 7.5 g de grafito se adicionan 7.5 g de NaNO_3 y 260 mL de H_2SO_4 bajo agitación mecánica constante y en un baño de hielo. A continuación, se adicionan lentamente 45 g de KMnO_4 evitando que la muestra alcance temperaturas superiores a 20 °C. Seguidamente, se calienta la mezcla de reacción a 35 °C manteniendo la agitación mecánica durante 3 h. Transcurrido este tiempo, se añaden 1.5 L de H_2O_2 (3 % v/v) lentamente y se mantiene la agitación 1 h. Se observa cómo la temperatura aumenta bruscamente hasta los 80 - 90 °C produciéndose efervescencia. Transcurrido el tiempo necesario para parar la reacción se lleva a cabo el proceso de lavado del óxido de grafito. Para ello, la dispersión en medio ácido correspondiente se centrifugó a 4000 rpm (6000 g) desechando el sobrenadante. El precipitado se lavó sucesivas veces con agua desionizada (600 mL) hasta que el pH del sobrenadante era neutro. Por último, y con objeto de eliminar restos de sales se lavó con agua miliQ (500 mL).

El precipitado obtenido, GrO se llevó a sequedad con ayuda de un rotavapor (40 °C a vacío). Una vez seco se molió en un molino de bolas (Retsch S100) durante 30 min y se tamizó por debajo de 400 μm .

3.2.2. Obtención de óxidos de grafeno reducidos térmicamente (TRGOs)

Los óxidos de grafeno reducidos térmicamente se obtuvieron a través de un proceso de dos etapas (Figura 3.5). En una primera etapa, se realizó una exfoliación/reducción parcial del óxido de grafeno en un reactor vertical (Figura 3.6) a 300 °C en atmósfera inerte de N_2 , obteniéndose óxido de grafeno parcialmente reducido (TRGO-300). En la segunda etapa, se aplicaron tratamientos térmicos a distintas temperaturas, 400 °C, 500 °C, 700 °C y 1000 °C, a partir del TRGO-300 obtenido previamente, en un horno eléctrico horizontal dotado de un tubo cerámico, en atmósfera de N_2 con una velocidad de calentamiento de 5 °C min^{-1} y con un tiempo de residencia de 1 h. De esta forma, se obtuvieron los materiales grafénicos denominados como TRGO-400, TRGO-500, TRGO-700 y TRGO-1000.

Para el tratamiento térmico por encima de 1000 °C se empleó un horno de grafitización (Pyrox VI 150/125) en atmosfera de Ar (3 L min^{-1}) con una velocidad de calentamiento de 5 °C min^{-1} hasta 800 °C, y 10 °C min^{-1} hasta la temperatura final seleccionada. El tiempo de residencia a dicha temperatura fue de 1 h. De esta forma se obtuvo el material grafénico denominado TRGO-2000 (Figura 3.7).

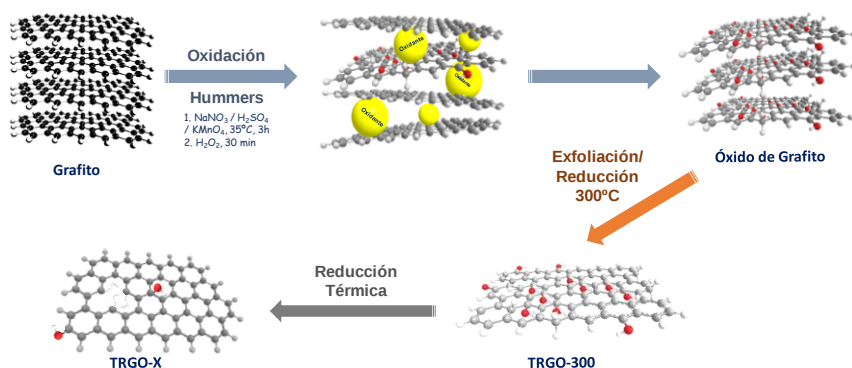


Figura 3.5. Representación de las etapas en la obtención de los materiales grafénicos

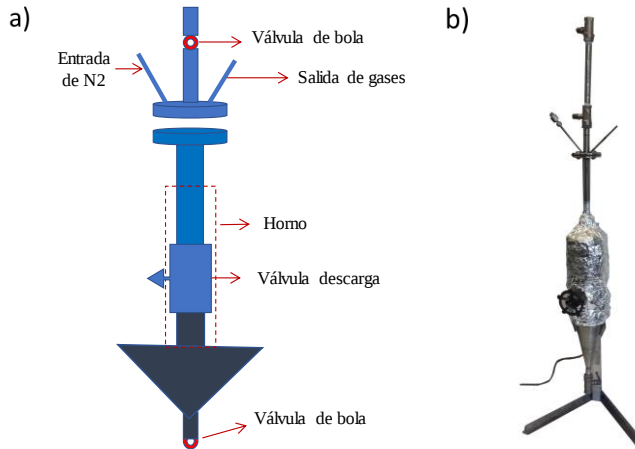


Figura 3.6. Representación esquemática (a) e imagen del reactor (b) diseñado para la exfoliación/reducción térmica de los óxidos de grafito



Figura 3.7. Imagen del horno de grafitización empleado en la obtención de materiales grafénicos reducidos a alta temperatura

3.2.3. Caracterización de los materiales grafénicos

Con objeto de estudiar las características químicas, estructurales y morfológicas de los diferentes materiales grafénicos empleados en este trabajo se llevó a cabo una profunda caracterización empleando técnicas de análisis elemental, así como técnicas espectroscópicas y microscópicas.

Para conocer la composición química de los diferentes materiales grafénicos se realizó el análisis elemental de las muestras. Como puede observarse en la Tabla 3.1, el método de Hummers empleado para la oxidación del grafito introduce una gran cantidad de oxígeno, próxima al 49 % en peso. La etapa de exfoliación/reducción a 300 °C conlleva una disminución de la cantidad de oxígeno hasta un 31 % en peso, obteniéndose un óxido de grafeno parcialmente reducido (TRGO-300). Los tratamientos térmicos posteriores llevan asociados descensos progresivos en el contenido de grupos funcionales oxigenados, siendo prácticamente nulo para el TRGO-2000.

Tabla 3.1. Composición elemental de los diferentes materiales grafénicos (% en peso)

<i>Muestra</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>
GrO	48.2	49.3	2.1	0.1	0.3
TRGO-300	66.7	30.8	1.5	0.3	0.8
TRGO-400	79.1	18.8	1.5	0.2	0.4
TRGO-500	81.0	17.4	1.1	0.2	0.3
TRGO-700	91.0	8.0	0.7	0.3	0.0
TRGO-1000	98.6	1.0	0.4	0.0	0.0
TRGO-2000	99.7	0.2	0.1	0.0	0.0

El tipo y cantidad de grupos funcionales oxigenados presentes en los materiales grafénicos se determinaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) desconvolucionando el pico correspondiente a C1s en siete picos pseudo-Voigt (80%

Gausiano y 20% Lorentziano) (Figura 3.8) [52]. La energía de ligadura de los electrones depende del enlace al que están asociados, de manera que la banda centrada a 284.5 eV se asocia a enlaces C=C con hibridación sp^2 , a 285 eV a enlaces C-C con hibridación sp^3 , a 286 eV a enlaces C-O de alcoholes, a 286.5 eV a enlaces C-O de epóxidos, a 287.5 eV a enlaces C=O de aldehídos y/o cetonas, a 289 eV con enlaces C(O)OH y, por último, la banda centrada a 290 eV se asocia a transiciones $\pi-\pi^*$ [53, 54].

El espectro del GrO muestra una distribución bimodal en la que se observa que la mayoría de los átomos de carbono presentan hibridación sp^3 debido a enlaces covalentes con átomos de carbono formados durante el proceso de oxidación. La mayoría de los grupos funcionales presentes se asocian con epóxidos, carbonilos y carboxilos, de acuerdo con resultados previos encontrados en la bibliografía [54-56].

El proceso de exfoliación/reducción térmica a 300 °C provoca un aumento significativo de la cantidad de carbono con hibridación sp^2 como consecuencia de la eliminación de los grupos oxigenados más lábiles [57-59] como epóxidos, carbonilos y carboxílicos disminuyendo un 58 %, 60 % y 50 %, respectivamente (Tabla 3.2). A partir de esta temperatura se observa la disminución progresiva de estos grupos funcionales hasta observarse la desaparición de grupos epóxidos y carboxílicos a 1000 °C. A esta temperatura el oxígeno remanente se encuentra mayoritariamente en forma de hidroxilo [46, 53, 60]. Como consecuencia de la restauración aromática aparece una banda muy débil centrada a 290.5 eV que está asociada con transiciones $\pi-\pi^*$.

En el caso del material grafénico obtenido por reducción térmica a una temperatura superior, 2000 °C, la banda asimétrica del C1s se puede desconvolucionar en cuatro bandas, una muy intensa centrada en 284.5 eV correspondiente a carbono con hibridación sp^2 y otras tres menos intensas correspondientes con carbono con hibridación sp^3 , grupos hidroxilos remanentes en la superficie y a transiciones $\pi-\pi^*$, centradas en 285.5 eV, 286.5 eV y 290 eV, respectivamente [46, 53].

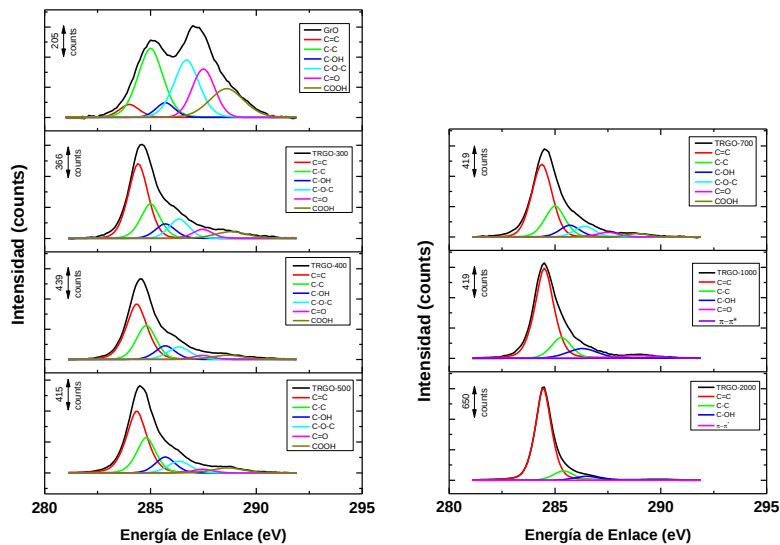


Figura 3.8. Espectros XPS correspondientes a las energías de enlace de los orbitales 1s del carbono de los materiales grafénicos

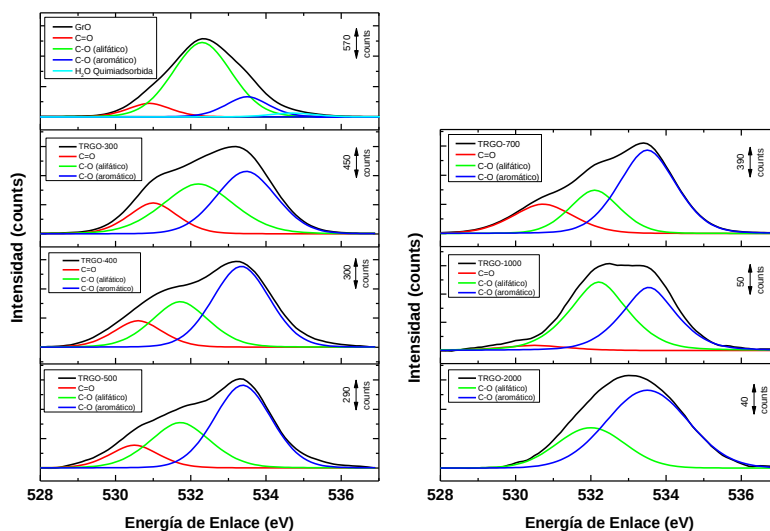


Figura 3.9. Espectros XPS correspondientes a las energías de enlace de los orbitales 1s del oxígeno de los materiales grafénicos

Tabla 3.2. Contribución de cada grupo funcional (%) obtenido de la desconvolución de la banda C1s correspondiente a las energías de enlace de los orbitales 1s del carbono de los materiales grafénicos

<i>Muestra</i>	<i>Csp²</i>	<i>Csp³</i>	<i>C-OH</i>	<i>C-O-C</i>	<i>>C=O</i>	<i>C(O)OH</i>	<i>π-π[*]</i>
GrO	6.0	35.8	6.1	27.7	11.5	13.0	0.0
TRGO-300	43.3	24.5	10.3	11.6	3.9	6.4	0.0
TRGO-400	44.9	25.9	10.1	10.5	3.0	5.5	0.0
TRGO-500	46.9	24.1	11.1	9.7	2.5	5.6	0.0
TRGO-700	53.9	18.5	10.8	8.8	4.8	3.2	0.0
TRGO-1000	67.8	15.1	11.7	0.0	4.2	0.0	1.2
TRGO-2000	82.7	10.1	5.9	0.0	0.0	0.0	1.3

De igual forma se estudió el tipo de grupos funcionales oxigenados atendiendo al espectro O1s correspondientes a cada una de las muestras (Figura 3.9). La energía de enlace de los electrones depende del enlace al que están asociados, de manera que se puede desconvolucionar en tres bandas asociadas con grupos C=O unidos a carbono aromático, C-O unidos a carbono alifático y C-O unido a carbono aromático centradas a 531.1 eV, 532.0 eV y 533.5 eV, respectivamente. Además, se ha incluido una cuarta banda centrada en 534.7 eV para el GrO asociada a agua quimiadsorbida en la estructura [53].

La banda correspondiente a O1s del GrO presenta una distribución simétrica donde la mayor contribución corresponde a grupos C-O (asignados a grupos hidroxilo y epóxido) unidos a carbono alifático corroborando la desconvolución del espectro C1s correspondiente, donde se aprecia una mayor contribución de carbono alifático y de grupos hidroxilo y epóxido (Tabla 3.3). En el caso del TRGO-300 se observa una banda asimétrica donde se aprecia un aumento significativo de la contribución de C=O y C-O unidos a estructuras aromáticas como consecuencia de la reducción parcial que se produce a esa temperatura. A medida que se incrementa la temperatura de reducción, aumenta la contribución de grupos C-O unidos a carbono aromático hasta llegar a 1000 °C donde se aprecia una banda ligeramente asimétrica. Dicha banda puede desconvolucionarse en tres bandas, la primera muy débil centrada en torno a 531 eV que corresponde a C=O (confirmando la desconvolución de la banda C1s donde han sido eliminados la mayoría de grupos carbonilo y carboxilo) y dos bandas muy intensas correspondientes a grupos C-O aromáticos y alifáticos como consecuencia de la restauración parcial alcanzada y la presencia de bordes Csp^2 - Csp^3 [46]. A altas temperaturas de reducción, el oxígeno presente (0.2 % en peso) muestra una banda ancha y de baja intensidad en la que predomina la forma de hidroxilo anclado mayoritariamente a carbono aromático.

Tabla 3.3. Contribución de los diferentes grupos funcionales oxigenados (%) calculados a partir de la desconvolución de la banda O1s correspondientes a las energías de enlace de los orbitales 1s del oxígeno de los materiales grafénicos analizados

<i>Muestra</i>	<i>C=O</i>	<i>C-O (Alifático)</i>	<i>C-O (Aromático)</i>	<i>H₂O</i>
GrO	4.6	65.2	24.7	5.6
TRGO-300	18.2	39.8	41.9	0.0
TRGO-400	14.0	34.7	53.3	0.0
TRGO-500	12.0	31.7	54.9	0.0
TRGO-700	15.4	24.6	60.0	0.0
TRGO-1000	11.0	44.9	44.1	0.0
TRGO-2000	0.0	30.2	69.8	0.0

La evolución de los diferentes grupos oxigenados en función de la temperatura de reducción se estudió también mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa. Como se observa en la Figura 3.10, el GrO presenta una banda muy intensa centrada en torno a 3500 cm^{-1} asociada a vibraciones de grupos O-H debido mayoritariamente al agua presente (carácter higroscópico de este material). Se observa que tanto al efectuarse el calentamiento rápido a 300 °C y las subsiguientes reducciones, la intensidad de dicha banda disminuye significativamente pudiendo asociarse únicamente con la presencia de humedad en la superficie de los diferentes TRGOs.

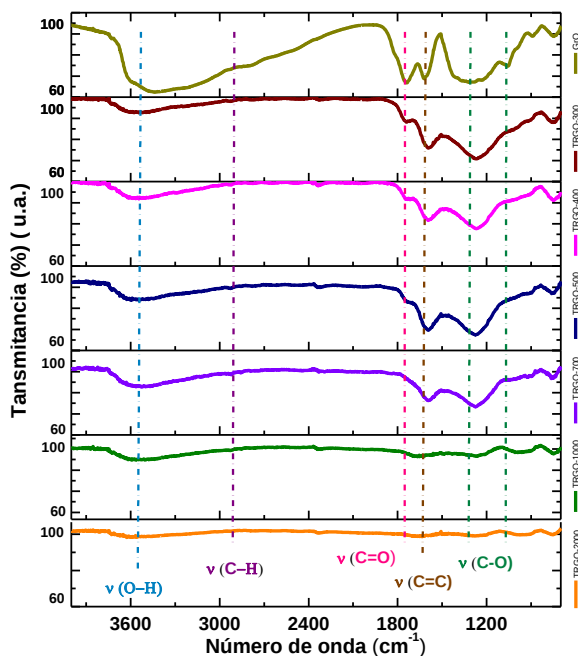


Figura 3.10. Espectros FTIR de los materiales grafénicos mostrando la posición de los grupos funcionales oxigenados más relevantes

Por otro lado, en torno a 1720 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a las vibraciones de los grupos C=O asociada a grupos carbonilo y carboxilo. Con la primera etapa de exfoliación/reducción (TRGO-300) se observa una disminución significativa de esta banda a consecuencia de la eliminación de los grupos más lábiles como carboxilos, de acuerdo con los resultados previamente observados por XPS. Las bandas centradas en torno a 1380 y 1080 cm^{-1} se asignan a vibraciones de enlaces C-O de grupos hidroxilo y epóxido, respectivamente. A medida que aumenta la temperatura de reducción, las bandas disminuyen significativamente como consecuencia de la eliminación progresiva de dichos grupos, llegando a ser prácticamente despreciables a partir de 700 °C .

Es importante señalar que, a pesar de producirse la restauración de la red aromática paulatinamente, la banda C=C disminuye progresivamente al aumentar la temperatura de reducción mostrando espectros planos. Este hecho se atribuye al aumento de la opacidad

de las muestras que impide transmitir el IR. Además, a altas temperaturas, la estructura aromática es muy rígida y su vibración no es activa en el IR.

El orden estructural de los materiales grafénicos investigados se estudió a partir de sus patrones de difracción de rayos X, que aparecen recogidos en la Figura 3.11, y cuyos parámetros cristalinos más representativos están resumidos en la Tabla 3.4. El grafito (Gr) presenta una señal de difracción de gran intensidad correspondiente al plano (002) centrado en $\sim 26.5^\circ$, con una distancia interlaminar, d_{002} , de 0.336 nm. El óxido de grafito, con una estructura tipo AB [61] presenta un difractograma característico con una señal de gran intensidad (001) centrado a 10° , asociado a una distancia interlaminar de 0.852 nm. El proceso de exfoliación térmica al que es sometido el GrO produce agregados de láminas desordenadas observándose diferencias significativas entre los difractogramas de los diferentes TRGOs. Así, se observa la desaparición de la señal (001) y la aparición de la señal (002) centrada entre 23° - 26° dependiendo de la temperatura de reducción.

El TRGO-300 presenta una señal (002) con un ensanchamiento pronunciado como consecuencia del calentamiento rápido que favorece la eliminación tanto de las moléculas de agua ocluidas en la red como de los grupos oxigenados más lábiles como epóxido, hidroxilo y carboxilo [59], como se ha comprobado por XPS. Estos resultados son similares a los observados en la bibliografía [59], donde no se observan señales entre 10 - 15° (características de óxidos de grafito) lo que indica que el proceso de exfoliación se ha realizado correctamente. La distancia interlaminar, d_{002} , disminuye desde los 0.852 nm del GrO hasta los 0.371 nm para el TRGO-300. Además, el valor L_c calculado para el TRGO-300 ($L_c=1.18$ nm) es significativamente menor comparado con el GrO ($L_c=9.60$ nm), lo que indica una disminución en la periodicidad en el eje c como resultado del calentamiento rápido, es decir, un menor número de láminas de material grafénico.

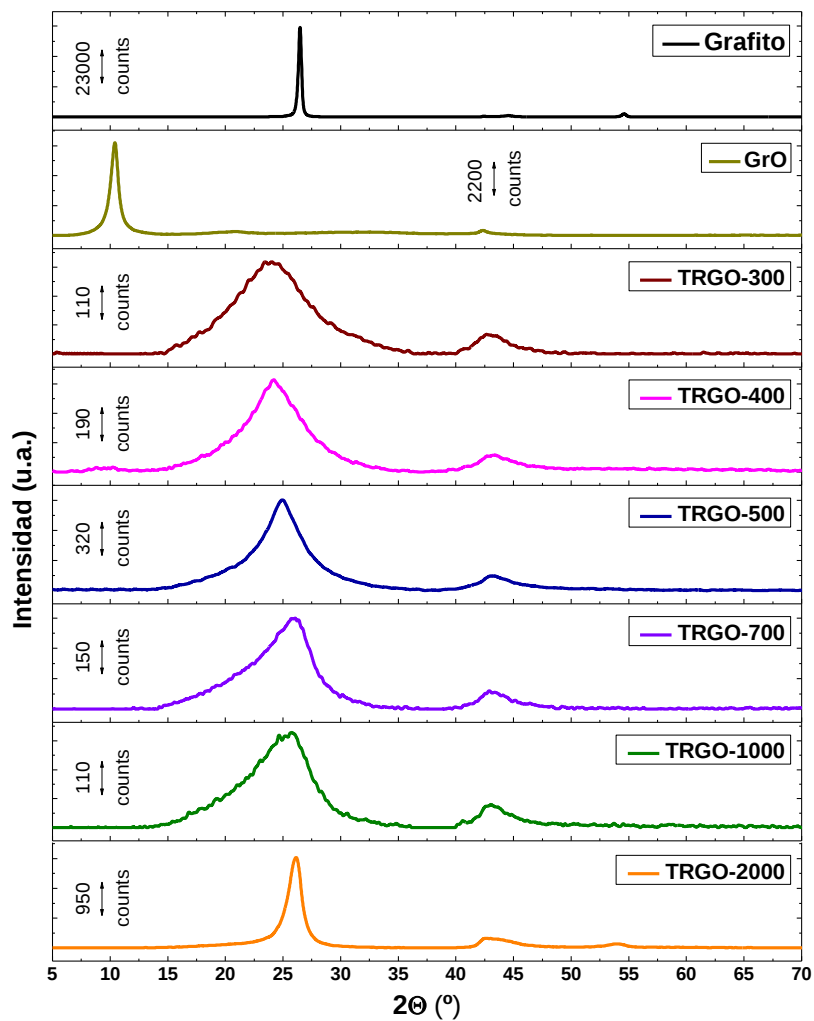


Figura 3.11. Difractogramas de los materiales grafénicos

Tabla 3.4. Parámetros cristalinos de los materiales grafénicos calculados a partir del patrón de difracción obtenido por XRD

<i>Muestra</i>	<i>d₀₀₂ (nm)^a</i>	<i>L_c (nm)^b</i>	<i>L_a (nm)^c</i>	<i>n^d</i>
Gr	0.336	29.40	47.80	89
GrO	0.852	9.60	26.20	12
TRGO-300	0.371	1.18	7.31	4
TRGO-400	0.357	1.50	7.31	4
TRGO-500	0.357	1.75	7.31	4
TRGO-700	0.347	1.57	7.83	4
TRGO-1000	0.360	1.39	8.43	5
TRGO-2000	0.341	6.10	11.56	19

^a Distancia interlaminar

^b Altura en la dirección del eje c

^c Anchura en la dirección del eje a

^d Número de capas calculado a partir de L_c

Es importante también resaltar el ensanchamiento de la señal (002) a bajos ángulos relacionado con la relajación de la estructura debido a la formación de vacantes atómicas cuando se eliminan los grupos oxigenados. Además, esta contribución está relacionada con estructuras amorfas de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 [59]. Este efecto parece ligeramente más acentuado en el caso del TRGO-1000 debido a la eliminación de la mayoría de los grupos oxigenados y a la presencia de estructuras híbridas sp^2 - sp^3 como consecuencia de la parcial restauración aromática alcanzada. A partir de esta temperatura, a consecuencia de la mayor restauración aromática que se produce, la señal del difractograma del TRGO-2000, es más estrecha e intensa. Este aumento del orden estructural está de acuerdo con el aumento de los valores de L_c y L_a , por lo que el número de capas estimado pasa de 4-5 para el TRGO-1000 a un máximo de 19 para el TRGO-2000.

De acuerdo con los datos de XRD, en función de la temperatura utilizada en la exfoliación del GrO, los materiales grafénicos sufren cambios estructurales significativos que condicionan su morfología y empaquetamiento. Por ello se llevó a cabo la caracterización de los mismos mediante adsorción física de gases (N_2 , 77 K) para conocer su área superficial específica y textura porosa, parámetros determinantes en su aplicación como refuerzos en materiales compuestos.

En la Figura 3.12 se muestra la variación del área superficial con la temperatura de tratamiento a la que se han obtenido los distintos TRGOs, incluyéndose el GrO de partida con fines comparativos.

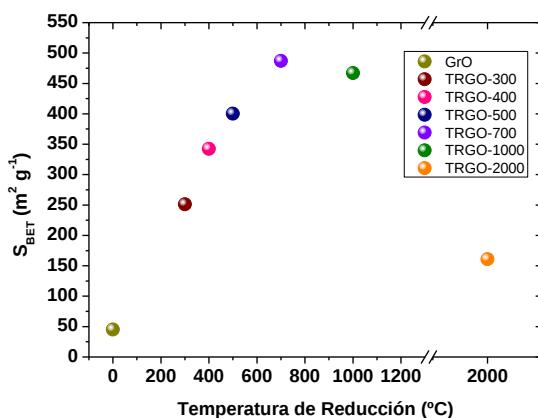


Figura 3.12. Variación del área superficial específica de los materiales grafénicos en función de la temperatura de reducción

El proceso de exfoliación/reducción a 300 °C produce un aumento de más de un 450 % del área superficial comparado con el GrO de partida. Esto se debe a la abrupta exfoliación de las capas que genera una mayor área superficial disponible. Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico se observa un aumento paulatino de la S_{BET} hasta alcanzar un valor máximo de $487 m^2 g^{-1}$ para el TRGO-700. A partir de esta temperatura, la S_{BET} desciende gradualmente, llegando a valores de $161 m^2 g^{-1}$ para los materiales obtenidos a 2000 °C (TRGO-2000). Estas variaciones se pueden relacionar con los cambios químicos y estructurales anteriormente descritos. Así entre 300-700 °C se observa un aumento del área superficial debido a los huecos que se generan tras la

eliminación de los grupos funcionales oxigenados. Sin embargo, a partir de esta temperatura, comienza a producirse una fuerte restauración aromática que provoca el apilamiento de las láminas como consecuencia de interacciones π - π , disminuyendo así el área superficial disponible.

Las diferencias encontradas en la estructura interna de los materiales grafénicos se confirmaron por espectroscopía Raman (Figura 3.13). El espectro Raman de primer orden muestra una banda intensa centrada en 1580 cm^{-1} denominada banda G, asociada a vibraciones de los dominios aromáticos en el plano basal de fonones con simetría E_g [62]. Por su parte, la banda centrada en 1360 cm^{-1} , denominada banda D, se atribuye a la simetría A_{1g} de los fonones [63], mientras que la banda centrada a 1615 cm^{-1} , denominada D', se atribuye al desorden producido tanto por defectos cristalinos como vacantes atómicas y defectos de borde [64-67]. Además, pueden introducirse dos bandas adicionales en la desconvolución de dicho espectro: la banda I, centrada a 1200 cm^{-1} , relacionada con el desorden generado en la red grafénica debido a enlaces sp^2 - sp^3 en los bordes de la red [65], y la banda D'' centrada a 1500 cm^{-1} , relacionada con estructuras amorfas en materiales de carbono [68]. Las bandas observadas en el espectro de segundo orden pueden ofrecer información acerca del orden estructural, así como del número de capas. La banda que aparece centrada a 2470 cm^{-1} corresponde con la combinación de los sobretonos asociados con la banda D y D' y se conoce como (D+D'). La banda centrada en 2690 cm^{-1} está relacionada con el segundo orden de la banda D que ofrece información sobre el número de capas del material hasta un límite de cinco láminas, a partir de un número superior de láminas no es posible discernir con la banda 2D del grafito [63]. La banda que aparece centrada en 2900 cm^{-1} corresponde a la combinación de los sobretonos de las bandas D y D', y se denomina (D+D'). Por último, la banda centrada a 3200 cm^{-1} está relacionada con el segundo orden de la banda D' [69].

La relación de intensidad de las bandas D y G (I_D/I_G) proporciona información sobre la cristalinidad de los materiales y el desorden en el plano basal [70]. El espectro del GrO muestra una banda D ancha y de gran intensidad debido a la presencia de grandes cantidades de grupos funcionales oxigenados, así como vacantes atómicas ($I_D/I_G=1.12$). Esta relación de intensidades aumenta con el proceso de exfoliación térmica, alcanzando un valor máximo para el TRGO-1000 ($I_D/I_G=1.48$). A esta temperatura, la mayoría de los grupos oxigenados (principalmente epóxidos y carboxilos) han sido eliminados, sin embargo, como consecuencia de la ruptura de enlaces C=O/C-O

se produce la pérdida simultánea de los grupos C=C adyacentes dando lugar a un mayor número de dominios aromáticos de menor tamaño, aumentando así los defectos de borde debido a estructuras híbridas sp^2 - sp^3 . Además, se observa una disminución significativa del pico D'' confirmando un incremento en paralelo de la cristalinidad del material como consecuencia de la restauración aromática parcial en el plano basal. A partir de esta temperatura, como se observa en el caso del TRGO-2000, se produce una restauración aromática significativa, por lo que la relación I_D/I_G disminuye hasta 0.18 acercándose a valores similares correspondientes al grafito [70-72]. Además, la desaparición de las bandas I y D'' y la disminución significativa de la banda D' , sugiere la eliminación de defectos de borde producidos por enlaces sp^2 - sp^3 como consecuencia del tratamiento térmico llevado a cabo.

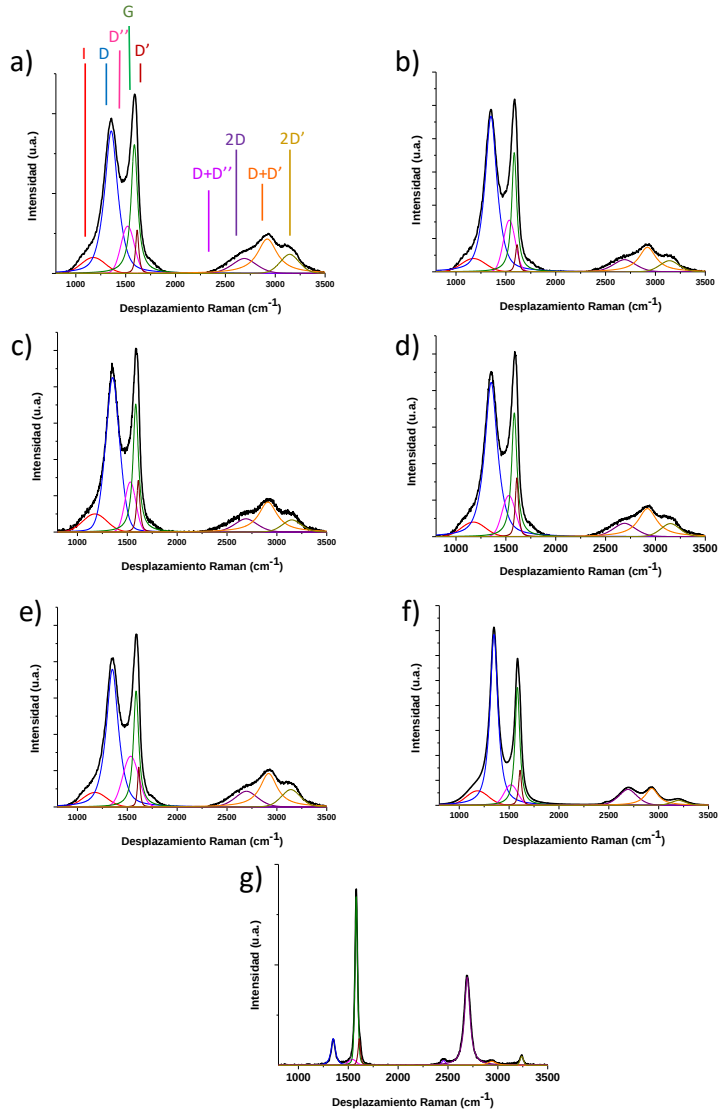


Figura 3.13. Espectros Raman representativos con sus correspondientes desconvoluciones para a) GrO b) TRGO-300 c) TRGO-400 d) TRGO-500 e) TRGO-700 f) TRGO-1000 y g) TRGO-2000

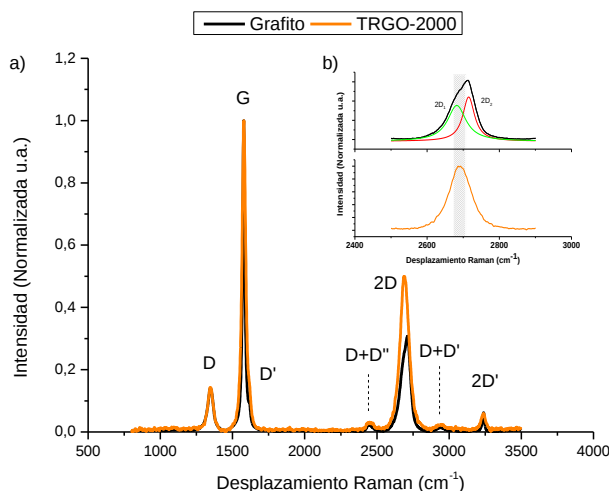


Figura 3.14. Espectros Raman representativos de a) TRGO-2000 y su grafito de partida y b) detalle de la banda 2D para grafito (superior) y TRGO-2000 (inferior)

Atendiendo a las bandas que aparecen en el segundo orden, no se observan variaciones significativas con el tratamiento térmico, hasta los 1000 °C, donde se aprecia una ligera disminución de los sobretonos 2D', corroborando de esta manera que la mayoría de los defectos estructurales observados en ese material corresponden a defectos de borde debido a enlaces sp^2 - sp^3 . En el caso del TRGO-2000 se observa una banda simétrica de gran intensidad correspondiente al sobretono de la banda D [73], que está relacionada con el aumento del número de capas como consecuencia de la gran restauración aromática alcanzada. Para comparar el grado de apilamiento, en la Figura 3.14, se representa la banda 2D para el TRGO-2000 y su grafito de partida. Se pueden observar diferencias significativas tanto en la forma como en la intensidad de las bandas. La banda 2D del grafito presenta asimetría y se puede descomponer en dos bandas 2D₁ y 2D₂, cuya intensidad es $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ de la altura de la banda G, respectivamente [73]. Por el contrario, la banda 2D del TRGO-2000 es de gran intensidad y muy aguda. Las diferencias entre estas bandas indica que, a pesar de la gran restauración aromática alcanzada a 2000 °C, no se alcanza el orden estructural del grafito como consecuencia del tratamiento oxidativo previo a la reducción que altera significativamente la red cristalina.

Con objeto de completar la información estructural/morfológica, los distintos materiales grafénicos se analizaron por microscopía electrónica tanto de barrido (SEM)

como de transmisión (TEM). Las imágenes de SEM mostradas en la Figura 3.15 ponen de manifiesto el cambio morfológico al pasar del GrO (estructuras compactas) a los distintos TRGOs (estructuras expandidas con apariencia rugosa y una asociación aleatoria de láminas).

Puesto que las imágenes SEM de los distintos TRGOs no ofrecen diferencias significativas, se llevó a cabo el análisis TEM de los mismos para conocer el efecto de la temperatura del tratamiento térmico sobre la morfología del material (Figura 3.16). Esta técnica nos permite estudiar con detalle la rugosidad del material grafénico. Se observa que, como consecuencia de la exfoliación por calentamiento rápido a 300 °C, se obtiene un material arrugado y desordenado. La rugosidad del material aumenta gradualmente con la temperatura, hasta alcanzar los 1000 °C donde se aprecia el mayor grado de rugosidad. A partir de esta temperatura, debido a la gran restauración aromática alcanzada, aumenta la planaridad de las láminas como se observa a 2000 °C.

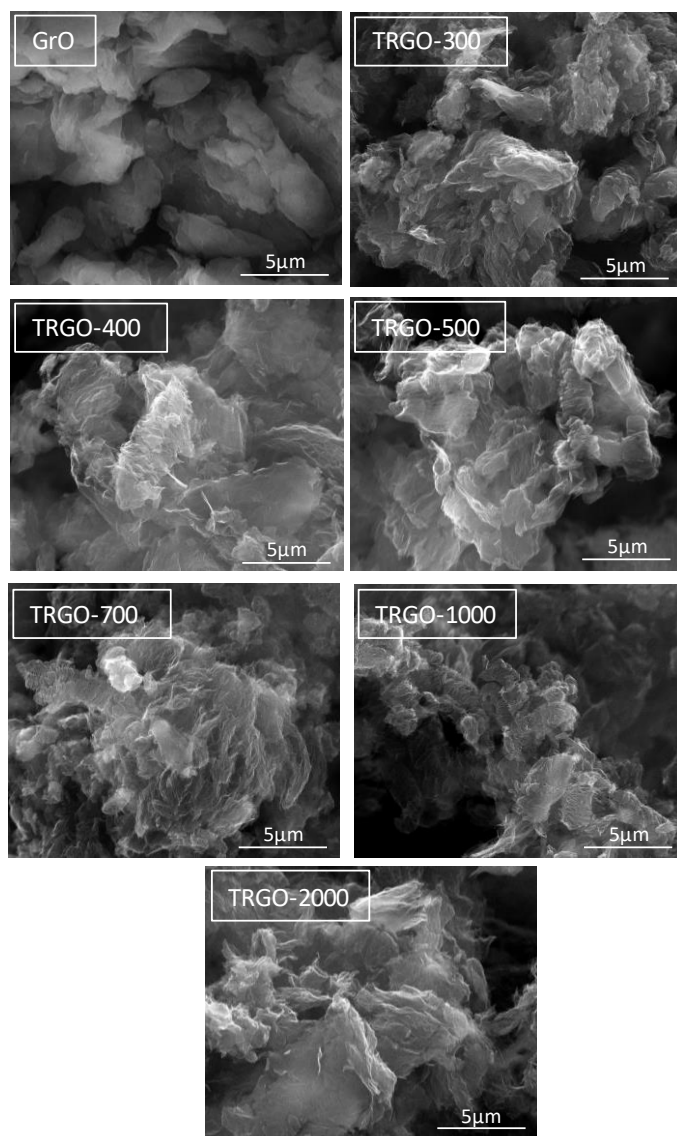


Figura 3.15. Imágenes SEM del óxido de grafito (GrO) y los diferentes materiales grafénicos obtenidos por reducción térmica a distintas temperaturas

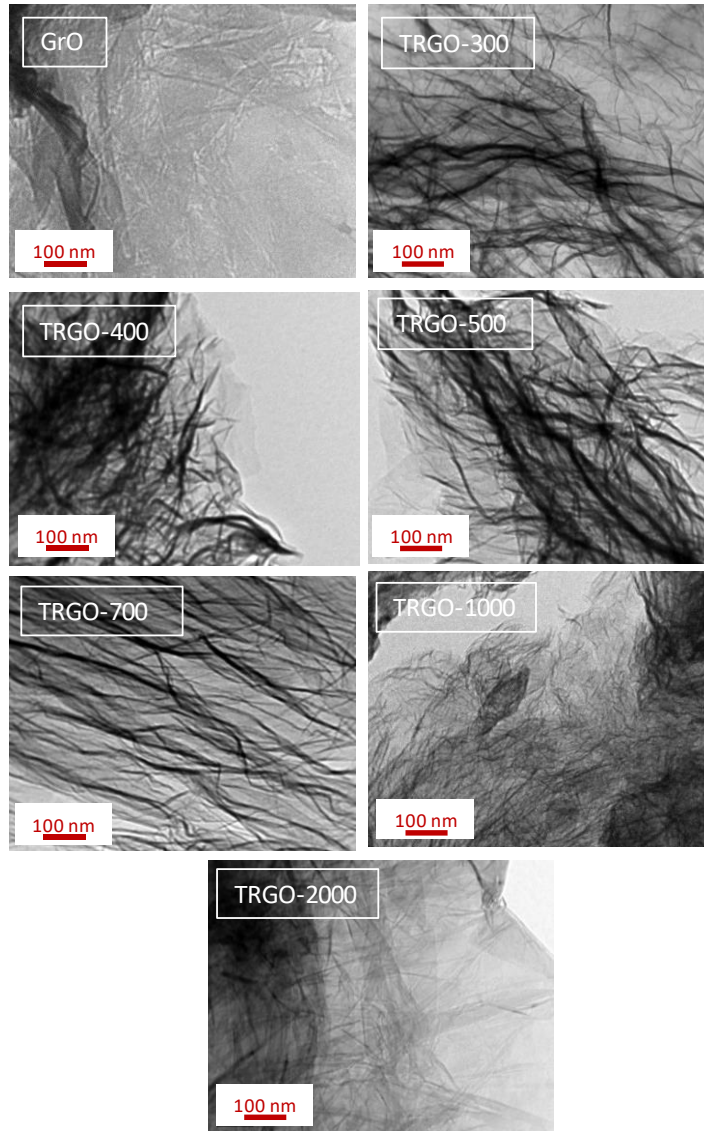


Figura 3.16. Imágenes TEM del óxido de grafito (GrO) y los diferentes materiales grafénicos obtenidos por reducción térmica a distintas temperaturas (*con permiso de Elsevier [77], Copyright © 2018*)

3.3. Efecto de la estructura cristalina del grafito en las propiedades de los materiales grafénicos

Experiencias previas han demostrado que la estructura cristalina del grafito de partida influye de manera significativa en las características del óxido de grafeno obtenido mediante el método de Hummers. En concreto, el tamaño de lámina del óxido de grafeno (GO) y el tipo y distribución de grupos funcionales oxigenados vienen determinados por el grado de cristalinidad del grafito [49].

Es por ello que en el presente capítulo se seleccionaron cuatro grafitos con diferente estructura cristalina con el objetivo de obtener materiales grafénicos con características diferenciadas, los cuales, posteriormente, se emplearon como material de refuerzo de una resina epoxi (RGS RIM 135, Hexion Speciality Chemicals).

El efecto del precursor en la estructura de los materiales grafénicos obtenidos se determinó a partir de la caracterización detallada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), análisis elemental, difracción de rayos X, adsorción física de gases y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

3.3.1. Composición y estructura microcristalina de los grafitos de partida

Se utilizaron tres grafitos comerciales: Gr N1 (Natural graphite, <100 μ m, Asbury Carbon,) Gr N2 (Graphite flake, <500 μ m, Sigma Aldrich) y Gr S1 (grafito sintético, <20 μ m, Sigma Aldrich), y un último grafito sintetizado en el laboratorio a partir de coque carboquímico (Gr S2) (el desarrollo experimental de obtención de este grafito se describió en el capítulo 2). La caracterización de todos los grafitos investigados se llevó a cabo mediante análisis elemental, difracción de rayos X, microscopía óptica y espectroscopía Raman.

Los resultados del análisis elemental se muestran en la Tabla 3.5. De acuerdo con los datos obtenidos, todos los grafitos empleados contienen un alto contenido en carbono, lo que indica que no presentan impurezas en su composición.

Tabla 3.5. Composición elemental (% en peso) de los grafitos empleados

<i>Muestra</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>
Gr N1	99.8	0.2	0.0	0.0	0.0
Gr N2	99.8	0.2	0.0	0.0	0.0
Gr S1	99.6	0.4	0.0	0.0	0.0
Gr S2	99.9	0.1	0.0	0.0	0.0

Los parámetros cristalinos determinados a partir de los difractogramas de rayos X correspondientes (Tabla 3.6) muestran grandes similitudes en cuanto a la posición de la señal de difracción centrada en 26.5° - 26.6° asociada a distancias interlaminares de 0.355 - 0.336 nm. Sin embargo, muestran diferencias significativas en cuanto a la periodicidad tanto en el eje c como en el eje a, es decir, en el tamaño en el eje Z y en el plano XY, respectivamente. Así, el Gr N2 resultó ser el grafito con mayor tamaño de cristal, mientras que el Gr S1 presentó el menor tamaño. Por otro lado, las diferencias en la periodicidad en el eje Z (L_c) también se traducen en un distinto número de capas estimado (n) (Tabla 3.6).

Adicionalmente, se empleó la señal de difracción (110) para estimar el tamaño de cristal en el plano XY (L_a). Mediante este procedimiento también se determinaron diferentes tamaños de cristal (L_a) siendo de nuevo el Gr N2 el de mayor dimensión, seguido del otro grafito natural, Gr N1. Los que presentaron menor tamaño fueron, de nuevo, los grafitos sintéticos (en particular el GR S1). De acuerdo con lo expuesto anteriormente, debido a estas diferencias cristalográficas, cabe esperar que se obtengan materiales grafénicos con características estructurales y dimensionales diferenciadas [49, 74].

Tabla 3.6. Parámetros cristalinos determinados a partir de los difractogramas de los diferentes grafitos

<i>Muestra</i>	$2\theta^a$ (°)	d_{002}^b (nm)	L_c^c (nm)	L_a^d (nm)	n^e
Gr N1	26.6	0.335	33.8	89.8	102
Gr N2	26.6	0.335	115.5	171.6	350
Gr S1	26.5	0.336	29.4	52.4	89
Gr S2	26.5	0.336	43.5	61.3	130

^a Ángulo de difracción

^b Distancia interlaminar

^c Altura en la dirección del eje c

^d Anchura en la dirección del eje a

^e Número de capas calculado a partir de L_c

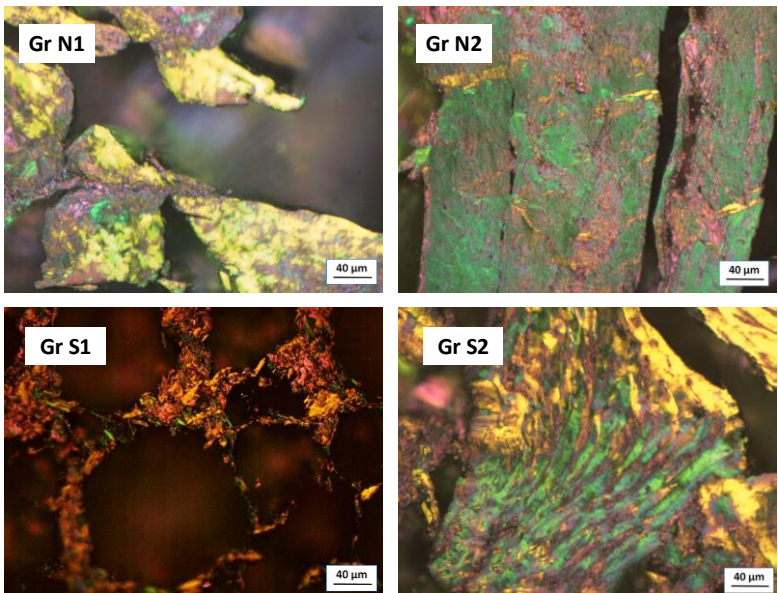


Figura 3. 17. Imágenes de microscopía óptica de los grafitos empleados

Se analizó la textura de los diferentes grafitos mediante microscopía óptica (Figura 3.17). Se observó que los grafitos naturales presentan dominios de gran tamaño mientras que el grafito sintético comercial (Gr S1) presenta los dominios más pequeños. Por su parte, el grafito sintético de fabricación propia (Gr S2) presenta una textura óptica con un mayor grado de orientación, denominada dominio fluido [75].

Con la finalidad de estudiar diferencias estructurales se llevó a cabo su caracterización por espectroscopia Raman (Figura 3.18). Como se comentó en el apartado 3.2, la relación de intensidades I_D/I_G aporta información sobre la cristalinidad de los materiales y el desorden de los mismos en el plano basal [70]. De acuerdo con los datos calculados, el grafito que presenta un mayor valor y, por tanto, mayor desorden en su estructura es el Gr S1. De forma complementaria, se analizó la banda D', centrada a $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$, relacionada con la existencia de defectos cristalinos tales como vacantes atómicas y defectos de borde [64-67]. En esta ocasión también es el grafito sintético comercial Gr S1 el que presenta un mayor número de este tipo de defectos estructurales.

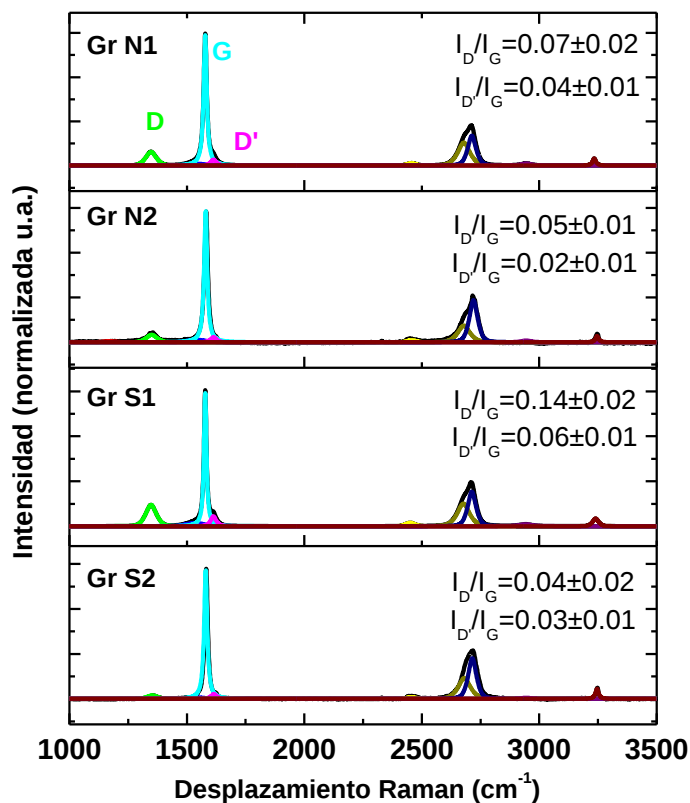


Figura 3.18. Espectros Raman (primer y segundo orden) de los diferentes grafitos empleados con sus correspondientes desconvoluciones

3.3.2. Caracterización de los materiales grafénicos obtenidos a partir de los distintos grafitos

La oxidación de los grafitos dio lugar a los correspondientes óxidos de grafito denominados GrO N1, GrO N2, GrO S1 y GrO S2. Cabe destacar que los rendimientos del método Hummers fueron de ~200 % para los Gr N1, Gr S1 y Gr S2 siendo significativamente menor, ~100 %, para el Gr N2. Estas significativas diferencias se pueden explicar atendiendo al diferente tamaño de partícula del grafito de partida. Mientras que los Gr N1, Gr S1 y Gr S2 presentan apariencia pulverulenta con tamaños de partícula comprendidos entre 20-100 μm , el Gr N2 se presenta en escamas de grafito con tamaños inferiores a 500 μm . Así y, tras la oxidación química llevada a cabo, en el caso del grafito Gr N2, aún existían partículas de gran tamaño sin oxidar que fueron filtradas en mallas de 250 μm para separarlas del GrO correspondiente.

En la Tabla 3.7 se muestran los resultados del análisis elemental de los diferentes GrOs. Como cabía esperar, todos ellos presentan un alto contenido en oxígeno (entre 43 y 52 % en peso) el cual ha sido incorporado como consecuencia del proceso de oxidación química. Mediante la caracterización de estos óxidos de grafito por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), se llevó a cabo un estudio más detallado de los diferentes tipos de grupos funcionales oxigenados, así como de la distribución de los mismos (Tabla 3.8).

La energía de ligadura de los electrones depende del enlace al que están asociados, de manera que la banda centrada en 284.5 eV se asocia a enlaces C=C con hibridación sp^2 , en 285 eV a enlaces C-C con hibridación sp^3 , en 286 eV a enlaces C-O de alcoholes, en 286.5 eV a enlaces C-O de epóxidos, en 287.5 eV a enlaces C=O de aldehídos y/o cetonas y, por último, la centrada en 289 eV con enlaces C(O)OH [53, 54].

La desconvolución del espectro C1s muestra diferencias en la distribución de los grupos funcionales oxigenados, así como la contribución de Csp^3 y Csp^2 en su estructura (Figura 3.19). Todos los GrOs poseen un elevado contenido de Csp^3 que oscila entre el 30.5 % - 36.3 %, frente al bajo contenido en Csp^2 que oscila entre el 5.9 % - y 10.1 %, siendo mayor la correspondiente al GrO N2, lo que está de acuerdo con el mayor tamaño de cristal del grafito correspondiente.

En cuanto a la distribución de grupos oxigenados, todos los GrO presentan un alto contenido de grupos epóxidos, localizados mayoritariamente en el plano basal [56], que influyen de manera directa en la posterior exfoliación del material.

Tabla 3.7. Composición elemental (% en peso) de los diferentes óxidos de grafito

<i>Muestra</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>
GrO N1	52.4	43.2	2.5	0.0	1.9
GrO N2	51.3	44.4	2.7	0.1	1.6
GrO S1	48.2	49.3	2.1	0.1	0.3
GrO S2	47.4	48.3	2.5	0.0	1.8

Tabla 3.8. Contribución de cada grupo funcional (%) determinados a partir de la desconvolución de la banda C1s de los distintos GrOs

<i>Muestra</i>	<i>Csp²</i>	<i>Csp³</i>	<i>C-OH</i>	<i>C-O-C</i>	<i>>C=O</i>	<i>C(O)OH</i>
GrO N1	8.1	36.3	12.1	28.3	6.1	9.1
GrO N2	10.1	32.4	17.8	18.0	6.4	15.2
GrO S1	6.0	35.8	6.1	27.7	11.5	13.0
GrO S2	5.9	30.5	7.9	23.1	20.3	12.2

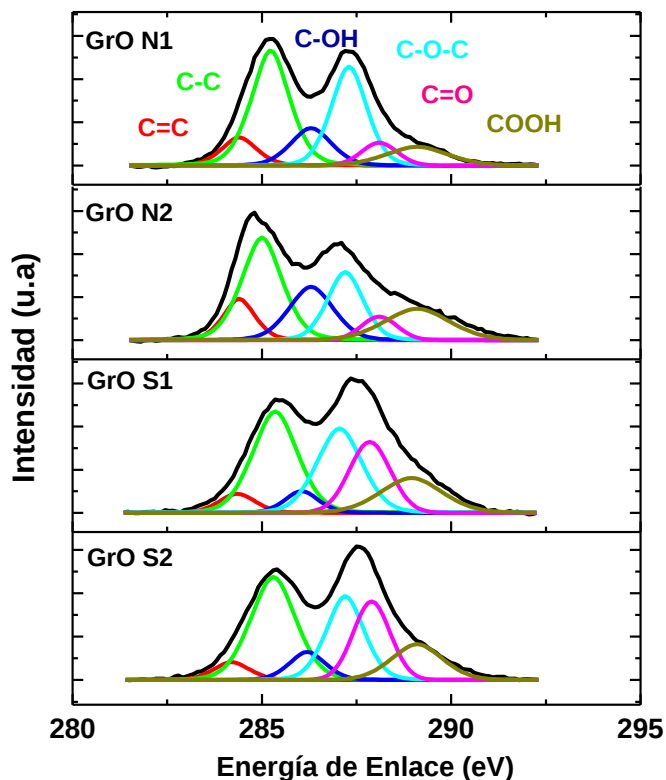


Figura 3.19. Desconvolución de los espectros XPS correspondientes a energías de enlace de orbitales 1s de carbono de los diferentes GrOs

Con la finalidad de estudiar posibles diferencias en el tamaño de lámina de los materiales grafénicos, se llevó a cabo la caracterización de los diferentes óxidos de grafeno (GOs) mediante AFM. Para ello, las suspensiones de los GrOs en agua se sonicaron durante 2 h en un baño de ultrasonidos. A continuación, las suspensiones se centrifugaron a 3500 rpm (4596 g) durante 30 min separando el precipitado.

Es importante destacar que el tamaño de láminas medido, únicamente ofrece información acerca de la influencia del grafito de partida en dicho parámetro y no sobre el tamaño de los óxidos de grafeno reducidos térmicamente (TRGOs) finales, puesto que en el proceso de centrifugación llevado a cabo, se separa el precipitado donde, como

consecuencia de la menor polaridad, quedan las láminas de mayor tamaño y menos oxidas [76].

Los perfiles de tamaños laterales obtenidos a partir del tratamiento de las imágenes generadas por AFM (Figura 3.20) muestran ligeras diferencias entre los GOs investigados. Los óxidos de grafeno provenientes del grafito natural Gr N2, presentan la distribución de tamaños más heterogénea, obteniéndose láminas de hasta 8 μm , con un tamaño lateral medio (TLM) de 1.62 μm . Por su parte, GO N1 muestra una mayor homogeneidad, con láminas de hasta 3 μm y un valor medio inferior a la micra (0.95 μm) El óxido de grafeno proveniente del Gr S2, presenta tamaños de lámina similares al GO N1 (0.89 μm). Por último, los óxidos de grafeno obtenidos a partir del grafito sintético comercial Gr S1 presentan la distribución de tamaños más homogénea con un valor medio de 0.56 μm . Estos resultados vienen a corroborar los datos previos calculados mediante XRD de cada uno de los grafitos empleados. Así pues, se observa una relación directa entre el tamaño del cristal, L_a y el tamaño lateral de las láminas de GOs, confirmando así estudios previos llevados a cabo con diferentes precursores grafiticos en la obtención de óxidos de grafeno [49].

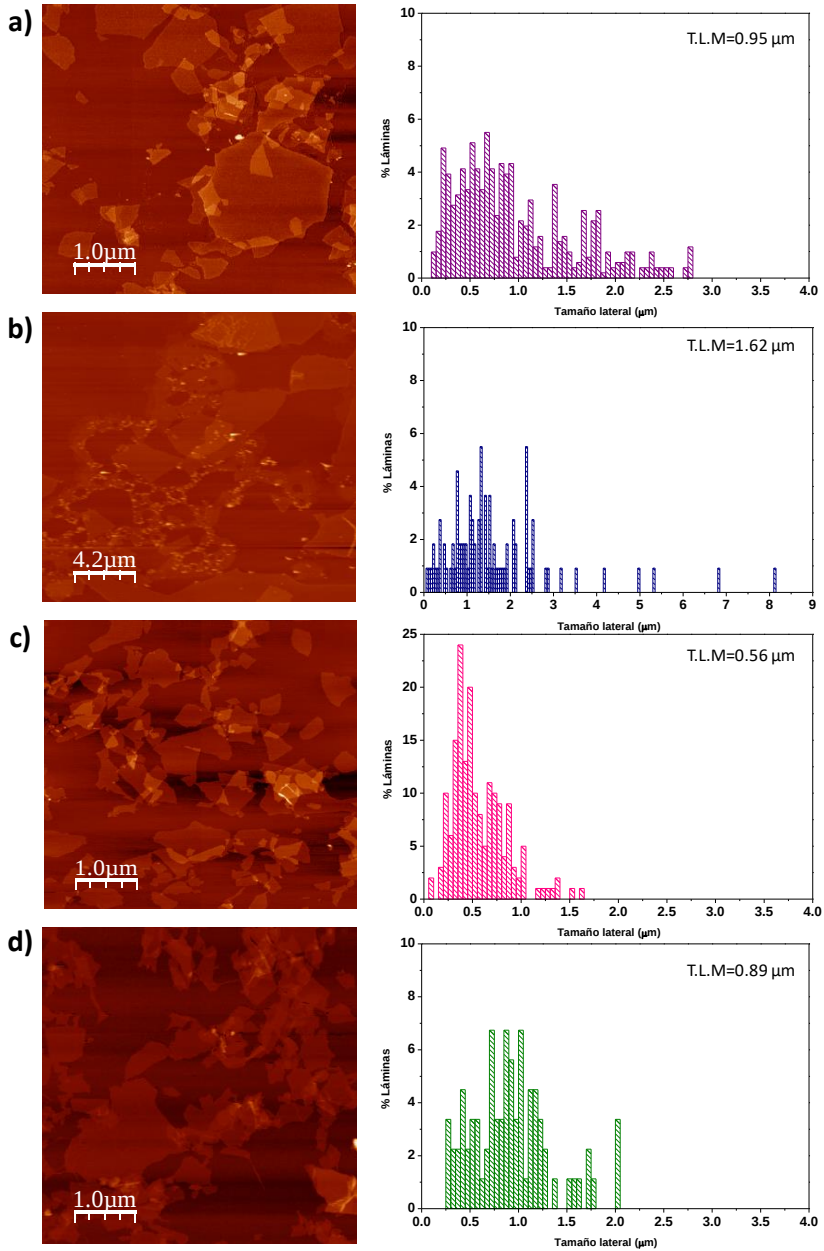


Figura 3.20. Imágenes topográficas de los óxidos de grafeno obtenidas mediante AFM y su correspondiente tamaño lateral medio (TLM)

En un paso posterior, los distintos óxidos de grafito (GrOs) se exfoliaron por calentamiento rápido a 300 °C y posteriormente se trataron a 1000 °C, dando lugar a la serie de óxidos de grafeno reducidos térmicamente, denominados como TRGO-1000 TX, donde T indica la naturaleza del grafito y X el número de grafito.

En la Tabla 3.9 se muestran los resultados del análisis elemental de los diferentes TRGOs estudiados. El contenido en carbono elemental se encuentra en torno al 98 % en peso para todos los materiales excepto para el TRGO-1000 N2, que es de aproximadamente del 96 %. Este material, además, presenta un contenido en oxígeno del 3 % en peso, ligeramente superior al resto (entre 1.0 % - 1.8 %). Como se observó por XPS, el GrO-N2 posee mayor contribución de carbono aromático, además de presentar una gran cantidad de grupos hidroxilo en su plano basal. En estudios previos, se ha observado que los grupos hidroxilo son más estables cuando mayor es la aromaticidad del material de partida [30], es decir, debido a su entorno aromático es necesario un mayor aporte energético para su eliminación.

Con la finalidad de estudiar el tipo y distribución de los grupos funcionales oxigenados residuales de los diferentes TRGOs-1000, se llevó a cabo su caracterización por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la Figura 3.21 se muestran los espectros de alta resolución de C1s para cada muestra, mientras que en la Tabla 3.10 se recogen los resultados de las respectivas desconvoluciones.

Tabla 3.9. Composición elemental (% en peso) de los diferentes TRGOs-1000

<i>Muestra</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	
TRGO-1000	N1	98.5	1.0	0.3	0.0	0.2
	N2	96.0	3.0	0.2	0.4	0.5
	S1	98.6	1.0	0.4	0.0	0.0
	S2	97.7	1.8	0.2	0.0	0.3

Tabla 3.10. Contribución de cada grupo funcional (%) determinado a partir de la desconvolución de la banda C1s de los diferentes TRGO-1000

<i>Muestra</i>		<i>Csp²</i>	<i>Csp³</i>	<i>C-OH</i>	<i>>C=O</i>	<i>π-π[*]</i>
TRGO-1000	N1	75.9	10.1	10.1	2.4	1.5
	N2	77.3	8.5	9.5	2.0	2.6
	S1	67.8	15.1	11.7	4.2	1.2
	S2	75.1	12.2	8.3	3.2	1.2

Como cabría esperar, todos los TRGOs-1000 presentan una gran contribución de Csp², siendo la mayor la correspondiente al TRGO-1000 N2 (77.3 %) y la menor al TRGO-1000 S1 (67.8 %), lo cual está de acuerdo con los diferentes tamaños de cristal de los grafitos de partida, calculados previamente. El resto de TRGOs muestran un contenido en carbono con hibridación sp² entre 75.1 % - 75.9 %. El oxígeno presente en estos materiales se encuentra mayoritariamente en la forma de grupos hidroxilo, corroborando estudios encontrados en la bibliografía para estas temperaturas de reducción [53, 60]. Además, puede apreciarse una banda de menor intensidad centrada en 290 eV atribuida a transiciones π-π*, siendo de nuevo, el TRGO-1000 N2 el que presenta una mayor contribución.

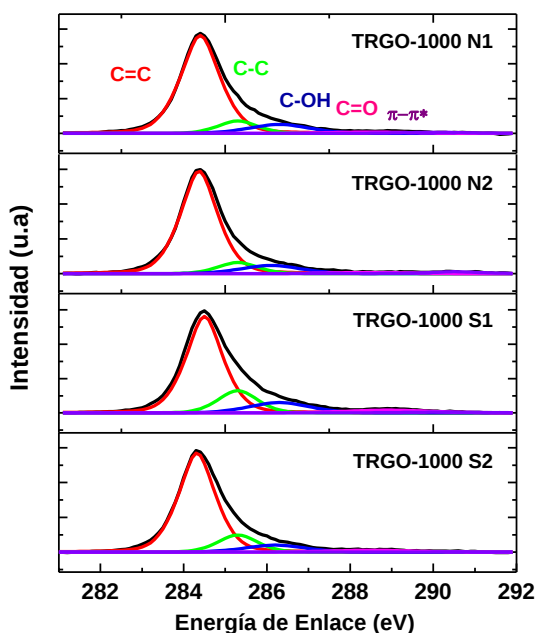


Figura 3.21. Desconvolución de los espectros XPS correspondientes a las energías de enlace de orbitales 1s de carbono de los diferentes TRGOs-1000

Se llevó a cabo, además, la caracterización de todos los materiales gráfenicos mediante adsorción física de gases (N_2 , 77 K) con la finalidad de conocer tanto su área superficial específica como la textura porosa de los mismos. Las áreas superficiales BET, S_{BET} , calculadas a partir de la ec. 2.7, se muestran en la Tabla 3.11. Puesto que los GrOs empleados como producto de partida en la exfoliación/reducción térmica presentaban contenidos de oxígeno similares en su estructura, se estudió la relación entre los grupos funcionales oxigenados y el área BET de los TRGOs obtenidos. Los grupos oxigenados más lábiles y que, por lo tanto, se desprenden con mayor facilidad a la temperatura de exfoliación (300 °C) son los carboxilos y epoxi [53, 59]. Debido a que los primeros se sitúan preferencialmente en los bordes del plano como consecuencia de su gran volumen [51], se prestó mayor atención al contenido en grupos epoxi, localizados mayoritariamente, en el plano basal del GrO y que, por lo tanto, juegan un papel decisivo en el proceso de exfoliación de las láminas. En la Figura 3.22 se representa la relación

entre el contenido de grupos epoxi en el GrO de partida y la S_{BET} del TRGO-1000, observándose que a mayor cantidad de grupos oxigenados epóxidos se obtiene mayor valor del área superficial. Así pues, el GrO-N1 que posee mayor contenido de grupos epóxidos (28.3 %), da lugar al TRGO con mayor área superficial, $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mientras que el GrO-N2, con menor proporción de grupos epóxidos (17.8 %), da lugar al TRGO con menor valor de área superficial, $218 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

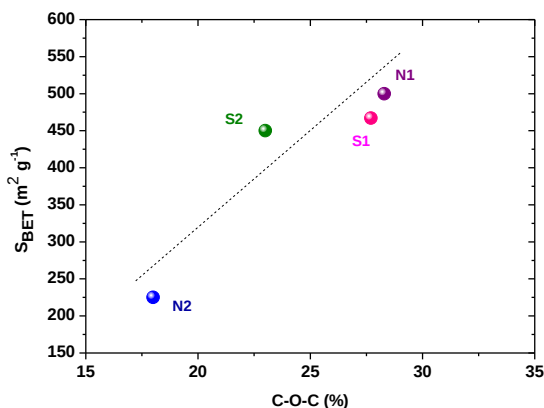


Figura 3.22. Relación entre el contenido en grupos epóxido del GrO de partida y el área superficial específica BET de los TRGOs resultantes del proceso de exfoliación/reducción

La cristalinidad de los materiales grafénicos investigados se determinó mediante el estudio de sus patrones de difracción (Figura 3.23). Los materiales grafénicos presentan una señal de gran intensidad correspondiente al plano (002) centrado en $25.1^\circ - 26.1^\circ$, correspondientes a distancias interlaminares, d_{002} , de $0.355 \text{ nm} - 0.341 \text{ nm}$ (Tabla 3.11). Cuanto más desplazada esté dicha señal hacia ángulos mayores mayor orden estructural presenta el material grafénico. Así pues, el TRGO que presenta menor orden estructural es el correspondiente al TRGO-S1 frente al TRGO-N2 cuya señal de difracción aparece centrada en 26.1° .

Tabla 3.11. Parámetros cristalinos (a-f) y área superficial específica (g) de los diferentes TRGOs

	<i>Muestra</i>	2θ (°) ^a	d_{002} ^b (nm)	L_c ^c (nm)	L_a ^d (nm)	n ^e	R_π ^f	S_{BET} ^g (m ² g ⁻¹)
TRGO-1000	N1	25.9	0.344	1.94	8.76	7	3.91	500
	N2	26.1	0.341	2.14	10.78	8	4.20	218
	S1	25.1	0.355	1.70	8.43	5	3.00	467
	S2	26.0	0.342	1.70	8.56	5	3.46	450

^a Ángulo de difracción

^b Distancia interlaminar

^c Altura en la dirección del eje c

^d Anchura en la dirección del eje a

^e Número de capas calculado a partir de L_c

^f Rango aromático

^g Área superficial específica BET

Puesto que las señales de difracción para materiales grafénicos obtenidos por reducción térmica por debajo de 2000 °C presentan un gran ensanchamiento [77] se llevó a cabo la desconvolución en dos bandas, la banda γ , centrada en $\sim 20^\circ$ y asociada a estructuras alifáticas con mayor desorden, y la banda π , centrada en torno a 25.5° - 26.1° relacionada con un alto orden estructural característica de materiales gráfiticos. Considerando la altura de las bandas, se puede calcular una relación denominada de aromaticidad (R_π) que ofrece información acerca de la restauración aromática en el plano basal [78]. El material grafénico con mayor R_π es el TRGO-1000 N2 seguido de TRGO-1000 N1, TRGO-1000 S2 y TRGO-1000 S1. Este parámetro calculado a partir de los difractogramas corrobora los resultados obtenidos por XPS, donde el TRGO-1000 N2 presenta una mayor contribución de carbono con hibridación sp^2 (Tabla 3.10).

La anchura de la señal 002 se empleó para el cálculo de la periodicidad en el eje Z (L_c). Este valor ofrece información acerca del apilamiento de las láminas en el material grafénico resultante. Se observa que este empaquetamiento es ligeramente superior en los TRGOs obtenidos a partir de grafitos naturales, frente a los grafitos sintéticos, como consecuencia de su mayor aromaticidad [46].

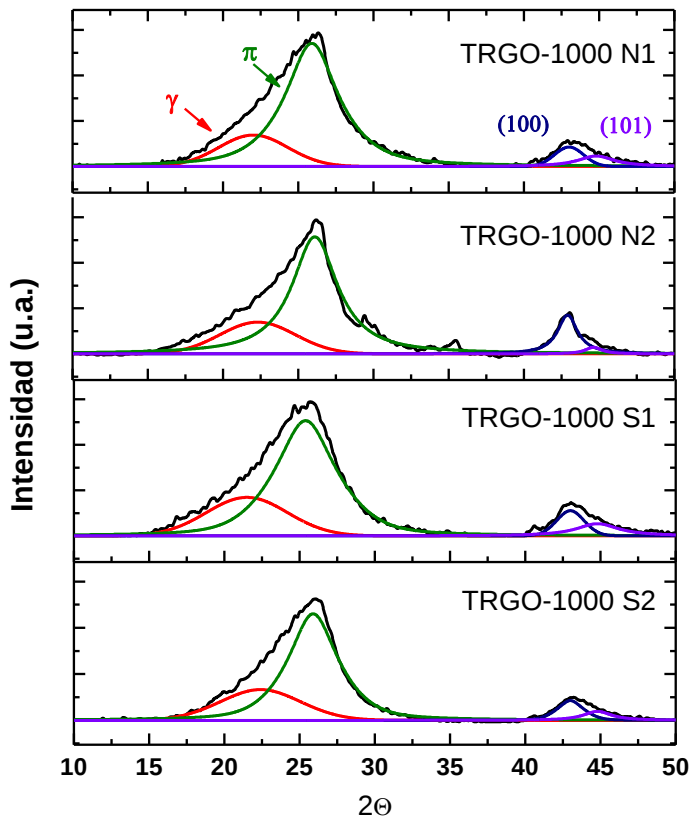


Figura 3.23. Difractogramas de los diferentes TRGOs con sus correspondientes desconvoluciones

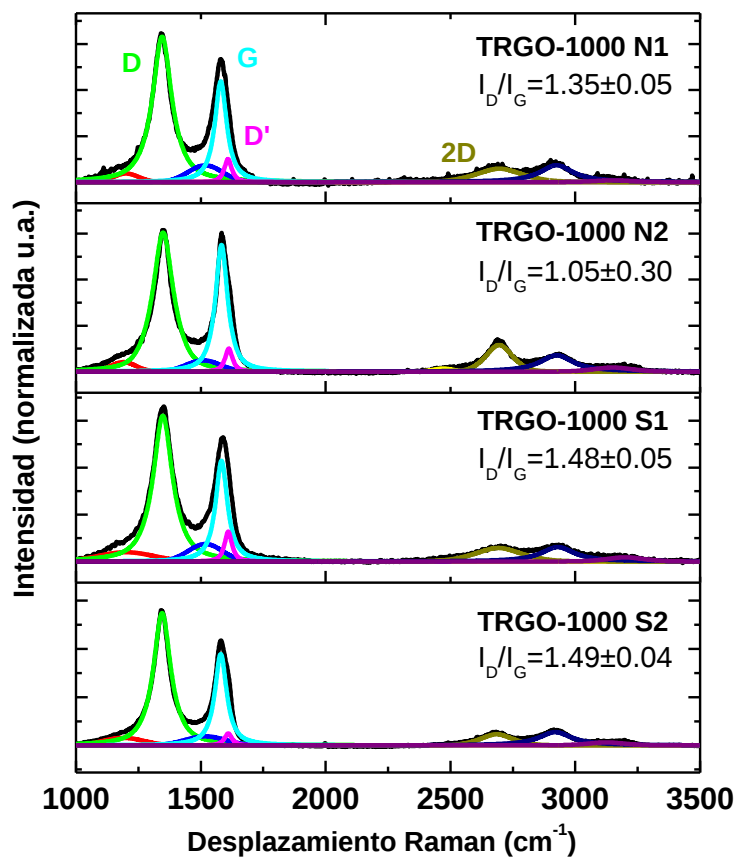


Figura 3.24. Espectros Raman de los diferentes TRGOs con sus correspondientes desconvoluciones

Las diferencias observadas por difracción de rayos X parecen confirmarse mediante espectroscopia Raman. Todos los materiales presentan una banda muy intensa en torno a 1350 cm^{-1} , conocida como banda D, asignada al desorden estructural (Figura 3.24) [46, 77].

Los TRGOs obtenidos desde un grafito de partida sintético, TRGOs-1000 S1 y S2, muestran una relación de intensidades, I_D/I_G , mayores que los obtenidos desde un grafito natural, siendo el TRGO-1000 N2 el que presenta un menor valor, de 1.06. Es decir, el TRGO-1000 N2 posee una estructura con un menor número de defectos estructurales en el plano basal. Además, en el espectro Raman de segundo orden, el TRGO-1000 N2 presenta una banda centrada en torno a 2700 cm^{-1} conocida como banda 2D, característica del orden estructural [62]. Esta caracterización corrobora la mayor restauración de los dominios aromáticos en el TRGO-1000 N2 observada previamente por XPS [63, 73].

Además, se llevó a cabo el análisis morfológico de los TRGOs-1000 por SEM (Figura 3.25) y TEM (Figura 3.26). De acuerdo con las correspondientes imágenes todos los materiales grafénicos obtenidos presentan una exfoliación adecuada, dando lugar a estructuras corrugadas. Por otra parte, la microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite observar con detalle la rugosidad del material grafénico (Figura 3.26). Como se comentó en el apartado anterior, dicha rugosidad se puede explicar atendiendo a la temperatura seleccionada para la reducción térmica de los materiales ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Comparando los diferentes TRGOs, aquellos provenientes de grafitos sintéticos presentan mayor rugosidad que los derivados de los naturales ya que, como se ha mencionado, éstos últimos presentan un menor número de defectos estructurales, con una restauración ligeramente superior de la aromaticidad que favorece la obtención de láminas más planas.

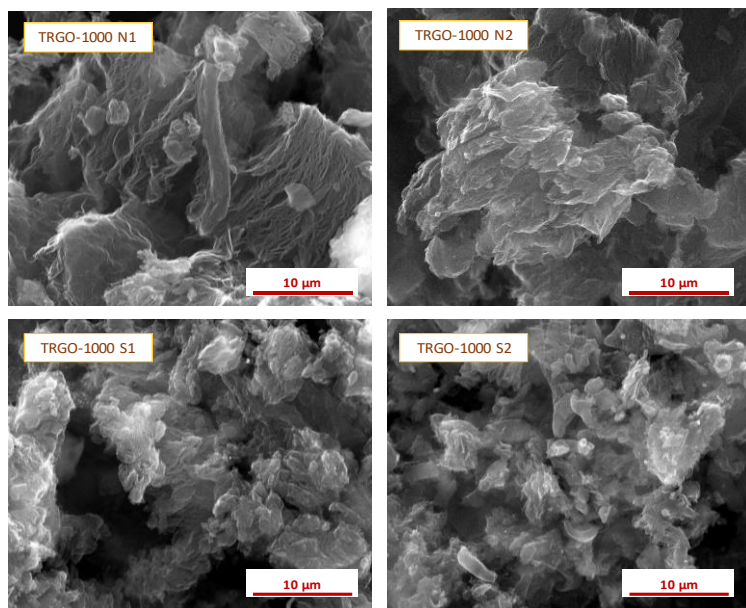


Figura 3.25. Imágenes SEM de los diferentes TRGOs-1000

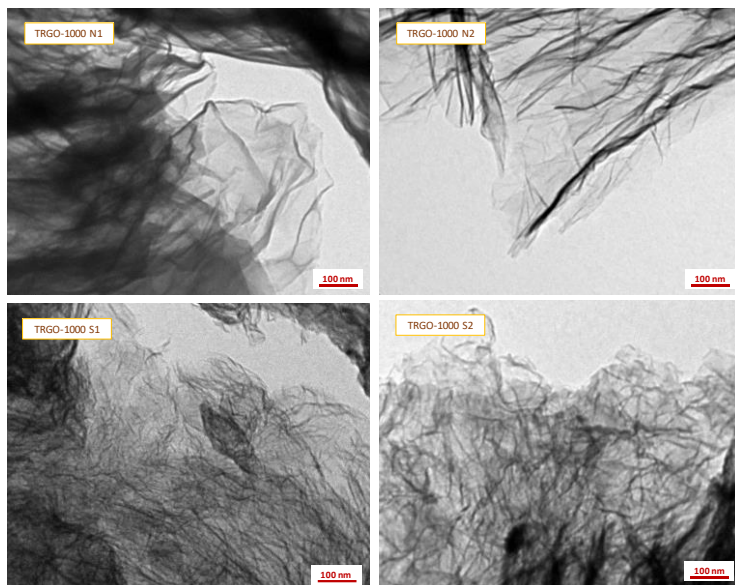


Figura 3.26. Imágenes TEM de los diferentes TRGOs-1000

3.4. Conclusiones

Se ha demostrado que es posible controlar tanto la estructura como la morfología de los materiales grafénicos a través de la temperatura de reducción del óxido de grafeno. El proceso de obtención en dos etapas empleado, constituido por una primera exfoliación/reducción a 300 °C seguido de un tratamiento térmico posterior permite la obtención de materiales grafénicos con elevada área superficial específica. Además, en función de la temperatura de reducción del óxido de grafeno se obtienen materiales grafénicos con estructura y composición química diferenciada.

Variando el grafito de partida se han obtenido materiales grafénicos con diferente orden estructural, morfología y composición química. Los grafitos naturales empleados dan lugar a materiales grafénicos con mayor tamaño lateral y con menor número de defectos estructurales.

3.5. Bibliografía

- [1] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 4477–4482.
- [2] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, Honeycomb carbon: a review of graphene, *Chemical Reviews* 110(1) (2010) 132-145.
- [3] C.N.R. Rao, K. Biswas, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, Graphene, the new nanocarbon, *Journal of Materials Chemistry* 19(17) (2009) 2457-2469.
- [4] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321(5887) (2008) 385-388.
- [5] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters* 8(3) (2008) 902-907.
- [6] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science* 56(8) (2011) 1178-1271.
- [7] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene, *Nature Nanotechnology* 3 (2008) 491-495.
- [8] C.N.R. Rao, A.K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, Graphene: the new two-dimensional nanomaterial, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2009) 7752-7777.
- [9] A. Hamwi, S. Mouras, D. Djurado, J.C. Cousseins, New synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides, *Journal of Fluorine Chemistry* 35(1) (1987) 572-582.
- [10] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666-669.
- [11] X. Han, Y. Chen, H. Zhu, C. Preston, J. Wan, Z. Fang, L. Hu, Scalable, printable, surfactant-free graphene ink directly from graphite, *Nanotechnology* 24(20) (2013) 205304.

- [12] J. Li, M.C. Lemme, M. Östling, Inkjet printing of 2D layered materials, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* 15(16) (2014) 3427-3434.
- [13] Q. Ke, J. Wang, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review, *Journal of Materiomics* 2(1) (2016) 37-54.
- [14] Q. Cheng, Y. Okamoto, N. Tamura, M. Tsuji, S. Maruyama, Y. Matsuo, Graphene-like-graphite as fast-chargeable and high-capacity anode materials for lithium ion batteries, *Scientific Reports* 7(1) (2017) 14782.
- [15] X. Wang, L. Zhi, K. Mullen, Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano Lett.* 8 (2008) 323-327.
- [16] L. Pang, C. Dai, L. Bi, Z. Guo, J. Fan, Biosafety and antibacterial ability of graphene and graphene oxide in vitro and in vivo, *Nanoscale Research Letters* 12(1) (2017) 564.
- [17] H.S. Dong, S.J. Qi, Realising the potential of graphene-based materials for biosurfaces – A future perspective, *Biosurface and Biotribology* 1(4) (2015) 229-248.
- [18] P. Suvarnapaet, S. Pechprasarn, Graphene-based materials for biosensors: a review, *Sensors* 17(10) (2017) 2161.
- [19] M. Lin, R. Zou, H. Shi, S. Yu, X. Li, R. Guo, L. Yan, G. Li, Y. Liu, L. Dai, Ocular biocompatibility evaluation of hydroxyl-functionalized graphene, *Materials Science and Engineering: C* 50(Supplement C) (2015) 300-308.
- [20] H. Porwal, S. Grasso, M. J Reece, Review of graphene–ceramic matrix composites, *Advances in Applied Ceramics* 112 (2013) 443-454.
- [21] H.G.P. Kumar, M.A. Xavier, Graphene reinforced metal matrix composite (GRMMC): a review, *Procedia Engineering Supplement C* 97 (2014) 1033-1040.
- [22] J. Phiri, P. Gane, T.C. Maloney, General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites, *Materials Science and Engineering: B* 215 (2017) 9-28.
- [23] R. Verdejo, M.M. Bernal, L.J. Romasanta, M.A. Lopez-Manchado, Graphene filled polymer nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry* 21(10) (2011) 3301-3310.

- [24] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in Polymer Science* 35(11) (2010) 1350-1375.
- [25] P.R. Somani, S.P. Somani, M. Umeno, Planer nano-graphenes from camphor by CVD, *Chemical Physics Letters* 430(1) (2006) 56-59.
- [26] B.C. Brodie, On the atomic weight of graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149 (1859) 249-259.
- [27] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31 (1898) 1481.
- [28] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society* 80(6) (1958) 1339-1339.
- [29] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano* 4(8) (2010) 4806-4814.
- [30] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, R. Menéndez, Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon* 65 (2013) 156-164.
- [31] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews* 39(1) (2010) 228-240.
- [32] J. Gao, B. Zhao, M.E. Itkis, E. Bekyarova, H. Hu, V. Kranak, A. Yu, R.C. Haddon, Chemical engineering of the single-walled carbon nanotube–nylon 6 interface, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 7492-7496.
- [33] A. Lerf, A. Buchsteiner, J. Pieper, S. Schöttl, I. Dekany, T. Szabo, H.P. Boehm, Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1106-1110.
- [34] D. Luo, G. Zhang, J. Liu, X. Sun, Evaluation criteria for reduced graphene oxide, *The Journal of Physical Chemistry C* 115(23) (2011) 11327-11335.

- [35] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature* 442 (2006) 282–286.
- [36] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao, Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets, *The Journal of Physical Chemistry C* 112(22) (2008) 8192-8195.
- [37] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (2007) 1558-1565.
- [38] L.G. Guex, B. Sacchi, K.F. Peuvot, R.L. Andersson, A.M. Pourrahimi, V. Strom, S. Farris, R.T. Olsson, Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry, *Nanoscale* 9(27) (2017) 9562-9571.
- [39] M.J. Fernández-Merino, L. Guardia, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 6426–6432.
- [40] H. Liu, T. Li, Y. Liu, G. Qin, X. Wang, T. Chen, Glucose-reduced graphene oxide with excellent biocompatibility and photothermal efficiency as well as drug loading, *Nanoscale Research Letters* 11 (2016) 211-221.
- [41] N.H. Kim, T. Kuila, J.H. Lee, Simultaneous reduction, functionalization and stitching of graphene oxide with ethylenediamine for composites application, *Journal of Materials Chemistry A* 1(4) (2013) 1349-1358.
- [42] Z. Zhang, H. Chen, C. Xing, M. Guo, F. Xu, X. Wang, H.J. Gruber, B. Zhang, J. Tang, Sodium citrate: A universal reducing agent for reduction / decoration of graphene oxide with au nanoparticles, *Nano Research* 4(6) (2011) 599-611.
- [43] Z.-J. Fan, W. Kai, J. Yan, T. Wei, L.-J. Zhi, J. Feng, Y.-m. Ren, L.-P. Song, F. Wei, Facile synthesis of graphene nanosheets via fe reduction of exfoliated graphite oxide, *ACS Nano* 5(1) (2011) 191-198.

- [44] S. Sarkar, D. Basak, The reduction of graphene oxide by zinc powder to produce a zinc oxide-reduced graphene oxide hybrid and its superior photocatalytic activity, *Chemical Physics Letters Supplement C* 561-562 (2013) 125-130.
- [45] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, M.J. Fernandez-Merino, L. Guardia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 298-306.
- [46] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide, *Carbon* 52 (2013) 476-485.
- [47] P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, P. Blanco, Z. González, L. Fernández-García, U. Sierra, M. Granda, A. Páez, R. Menéndez, Tuning graphene properties by a multi-step thermal reduction process, *Carbon* 90 (2015) 160-163.
- [48] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *The Journal of Physical Chemistry B* 110(17) (2006) 8535-8539.
- [49] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, *Carbon* 50(1) (2012) 275-282.
- [50] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, M.D. Gutiérrez, P. Ares, R. Zamani, J. Arbiol, J.R. Morante, R. Menéndez, Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure, *RSC Advances* 2(25) (2012) 9643-9650.
- [51] R.S. Hidalgo, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, Graphene oxide thin films: influence of chemical structure and deposition methodology, *Langmuir* 31(9) (2015) 2697-2705.
- [52] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice Jr, R.S. Ruoff, Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon* 47(1) (2009) 145-152.

- [53] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ x-ray-based spectroscopies, *The Journal of Physical Chemistry C* 115(34) (2011) 17009-17019.
- [54] S. Abdolhosseinzadeh, H. Asgharzadeh, H. Seop Kim, Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide, *Scientific Reports* 5 (2015) 10160.
- [55] C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J.d.D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization, *Carbon* 33(11) (1995) 1585-1592.
- [56] J.P. Rourke, P.A. Pandey, J.J. Moore, M. Bates, I.A. Kinloch, R.J. Young, N.R. Wilson, The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets, *Angewandte Chemie International Edition* 50(14) (2011) 3173-3177.
- [57] M. Acik, C. Mattevi, C. Gong, G. Lee, K. Cho, M. Chhowalla, Y.J. Chabal, The role of intercalated water in multilayered graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 5861-5868.
- [58] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Y. Chabal, The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 19761-19781.
- [59] S.H. Huh, Thermal reduction of graphene oxide, INTECH Open Access Publisher 2011.
- [60] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Y. Chabal, The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* 115(40) (2011) 19761-19781.
- [61] Z.Q. Li, C.J. Lu, Z.P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon, *Carbon* 45(8) (2007) 1686-1695.
- [62] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B* 61 (2000) 14095.

- [63] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical Review Letters* 97 (2006) 1-5.
- [64] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Letters* 8 (2008) 36-41.
- [65] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information, *Carbon* 43 (2005) 1731-1742.
- [66] L. Nikiel, P.W. Jagodzinski, Raman spectroscopic characterization of graphites: A re-evaluation of spectra/ structure correlation, *Carbon* 31(8) (1993) 1313-1317.
- [67] F. Reichert, A.M. Pérez-Mas, D. Barreda, C. Blanco, R. Santamaria, C. Kuttner, A. Fery, N. Langhof, W. Krenkel, Influence of the carbonization temperature on the mechanical properties of thermoplastic polymer derived C/C-SiC composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37(2) (2017) 523-529.
- [68] S. Vollebregt, R. Ishihara, F.D. Tichelaar, Y. Hou, C.I.M. Beenakker, Influence of the growth temperature on the first and second-order raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers, *Carbon* 50 (2012) 3542-3554.
- [69] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nature Nanotechnology* 8(4) (2013) 235-246.
- [70] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *Journal of Chemical Physics* 53 (1970) 1126-1130.
- [71] S.H. Huh, S. Mikhailov, *Physics and applications of graphene—experiments*, 2011.
- [72] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Applied Physics Letters* 88(16) (2006) 163106.
- [73] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications* 143(1-2) (2007) 47-57.

- [74] L. Fernández-García, P. Álvarez, A.M. Pérez-Mas, C. Blanco, R. Santamaría, R. Menéndez, M. Granda, Peculiarities of the production of graphene oxides with controlled properties from industrial coal liquids, *Fuel* 203 (2017) 253-260.
- [75] M. Forrest, H. Marsh, Theoretical and experimental approaches to the carbonization of coal and coal blends, *Coal and Coal Products: Analytical Characterization Techniques*, American Chemical Society 1982, pp. 1-25.
- [76] U. Khan, A. O'Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz, J.N. Coleman, Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation, *Carbon* 50(2) (2012) 470-475.
- [77] R. Sánchez-Hidalgo, V. Yuste-Sanchez, R. Verdejo, C. Blanco, M.A. Lopez-Manchado, R. Menéndez, Main structural features of graphene materials controlling the transport properties of epoxy resin-based composites, *European Polymer Journal* 101 (2018) 56-65.
- [78] M. Balachandran, K. Ag, Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 3127 - 3134.

4

MATERIALES COMPUESTOS

RESINA EPOXI/MATERIAL GRAFÉNICO

En este capítulo se recogen los resultados más relevantes en el estudio de la influencia de la temperatura de reducción del óxido de grafeno en las propiedades de transporte y propiedades mecánicas de materiales compuestos resina epoxi/MG.

Contenido

- 4.1. **Introducción**
 - 4.2. **Estudio de la dispersión de los materiales grafénicos en la resina epoxi**
 - 4.3. **Propiedades de transporte de los materiales compuestos**
 - 4.4. **Propiedades mecánicas de los materiales compuestos**
 - 4.5. **Conclusiones**
 - 4.6. **Bibliografía**
-

4.1. Introducción

En los últimos años, diferentes estudios han mostrado las propiedades de los materiales compuestos de resina epoxi reforzados con diferentes tipos de materiales grafénicos (MGs) como óxido de grafeno [1, 2], óxido de grafeno reducido [3], nanoláminas de grafeno [4, 5] o bien óxido de grafeno reducido térmicamente [6, 7]. La mayoría de estos estudios hacen referencia al efecto del tamaño de la lámina del MG empleado en las propiedades mecánicas del material compuesto [8]. Sin embargo, no se han llevado a cabo estudios sobre el efecto de la estructura morfológica y composición química de los MGs, en las propiedades físicas y mecánicas del material compuesto. Por ello, en este estudio se han empleado cinco MGs con propiedades estructurales y composición química controladas, con la finalidad de establecer una relación entre las propiedades intrínsecas del MG y las propiedades mecánicas y de transporte de los materiales compuestos.

Los objetivos planteados en este estudio son: (i) optimizar el método de dispersión y analizar el grado de dispersión de los MGs en la matriz polimérica (ii) evaluar las propiedades de transporte de los materiales compuestos reforzados en función de la composición química y estructura del material grafénico y (iii) analizar el comportamiento a tracción de los materiales compuestos obtenidos.

A modo de resumen, se muestra en la Tabla 4.1, la composición química y las características estructurales más significativas de los materiales grafénicos empleados como refuerzo de la resina poli (bisfenol A) epiclorhidrina, comentados previamente en esta memoria (Capítulo 3, apto 3.2).

Tabla 4.1. Parámetros morfológicos y estructurales más representativos de los MGs empleados en este estudio

<i>Muestra</i>	<i>O (%)^a</i>	<i>Csp² (%)^b</i>	<i>n^c</i>	<i>S_{BET}^d (m² g⁻¹)</i>	<i>I_D/I_G^e</i>
GrO	49.3	6.0	12	45	1.12
TRGO-300	30.8	43.3	4	251	1.21
TRGO-700	8.0	53.9	4	487	1.17
TRGO-1000	1.0	67.8	5	467	1.48
TRGO-2000	0.2	82.7	19	161	0.18

^a Contenido de oxígeno calculado por análisis elemental (% en peso)

^b Porcentaje de carbono con hibridación sp² calculado a partir de la desconvolución del espectro C1s por XPS

^c Número de capas estimado a partir del difractograma

^d Área superficial específica calculada a partir de isothermas de adsorción empleando la ecuación BET

^e Relación de intensidades D/G obtenidas por desconvolución del espectro obtenido por espectroscopia Raman

4.2. Estudio de la dispersión de los materiales grafénicos en la resina epoxi

4.2.1. Elección del método de dispersión

Uno de los grandes retos actuales en la fabricación de nanocompuestos poliméricos es alcanzar una óptima dispersión del refuerzo en la matriz polimérica. El grafeno tiene tendencia a aglomerarse durante el procesado debido a las fuertes interacciones de atracción de tipo Van der Waals [9] que provocan una pobre interacción interfacial con la matriz polimérica [10]. Por ello, durante los últimos años, se han utilizado diferentes técnicas para dispersar el material grafénico en una resina termoestable, siendo las más utilizadas, la agitación mecánica [11-13], molino de bolas [14, 15], ultrasonidos [16-18] y más recientemente, el mezclado en calandra [19-21].

En el presente trabajo se ha comparado la distribución del material grafénico (MG) en la resina epoxi, utilizando dos técnicas de dispersión: el mezclado en calandra y ultrasonidos combinado con agitación magnética.

i) Calandra

En esta técnica, los parámetros que pueden ser controlados son la velocidad de giro de los rodillos, la distancia entre estos, el tiempo de calandra y la temperatura de trabajo. En nuestro caso, se trabajó siempre a temperatura ambiente, con la finalidad de evitar que la dispersión fuera demasiado líquida. Antes de procesar la mezcla resina/MG en la calandra, se llevó a cabo una premezcla de ambos constituyentes para facilitar la incorporación del material grafénico a la resina y evitar así pérdidas por volatilización de las nanopartículas, al añadir las directamente en la calandra.

Por experiencia previa en el grupo, se empleó un método de tres ciclos en los que se incrementa progresivamente la velocidad de giro de los rodillos y se disminuye de igual forma la distancia de separación entre los rodillos [19]. Los parámetros usados en el protocolo de dispersión en la calandra (distancia entre rodillos, velocidad y tiempo) están recogidos en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Protocolo de dispersión de materiales grafénicos en calandra

	<i>Distancia</i> (μm)	<i>Velocidad</i> (rpm)	<i>Tiempo</i> (min)
Ciclo 1	100:50	150	10
Ciclo 2	50:25	200	10
Ciclo 3	25:5	250	30

ii) Ultrasonidos combinado con agitación magnética

En primer lugar, se llevó a cabo un estudio de la dispersabilidad de los materiales grafénicos (MGs) en diferentes disolventes orgánicos previa a la adición a la resina. El grado de dispersabilidad depende de diversos parámetros como la polaridad de ambos, la tensión superficial del disolvente y la afinidad del MG en el mismo. El parámetro que

cuantifica esta propiedad es la solubilidad total de Hansen y Hildebrand [22-25] que divide las interacciones intramoleculares que pueden formarse en dispersiones atómicas no polares (δ_D), interacciones moleculares dipolo-dipolo (δ_P) e interacciones por enlaces de hidrógeno (δ_H) y que se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Atendiendo a estos parámetros, se seleccionaron seis disolventes orgánicos, con los valores más elevados de δ_T : ciclopentanona (CPO), tetrahidrofurano (THF), N-metilpirrolidona (NMP), o-diclorobenceno (o-DCB), dimetilformamida (DMF) y cloroformo (CHCl_3).

Se prepararon suspensiones del MG en los diferentes disolventes a una concentración de 0.5 mg mL^{-1} y se sonicaron durante 60 min, tomando alícuotas cada 10 min. Se observó, que la mayoría de las suspensiones son estables con el tiempo, siendo las más estables las del TRGO-700 y TRGO-1000, debido probablemente a su elevada área superficial específica (Figura 4.1). El grado de exfoliación se determinó mediante microscopia electrónica de barrido, SEM. Se pudo demostrar que la sonicación es un método efectivo para exfoliar las láminas de grafeno (Figura 4.2) y el disolvente juega un papel muy importante. Como se observa en la Figura 4.3, los disolventes más efectivos para alcanzar un mayor grado de exfoliación del GrO son el THF y CPO, mientras que para los TRGOs destacan el CHCl_3 , NMP y o-DCB.

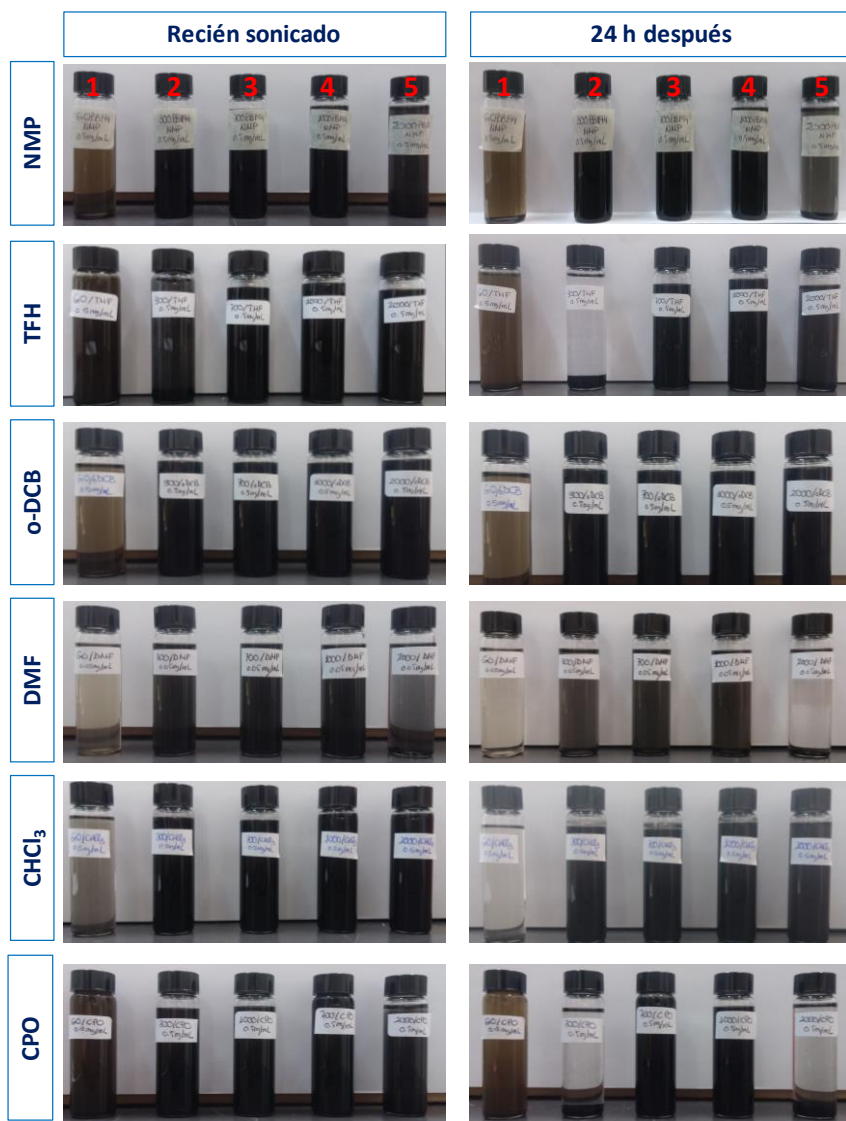


Figura 4.1. Suspensiones coloidales en los diferentes disolventes empleados siendo 1) GrO, 2) TRGO-300, 3) TRGO-700, 4) TRGO-1000 y 5) TRGO-2000

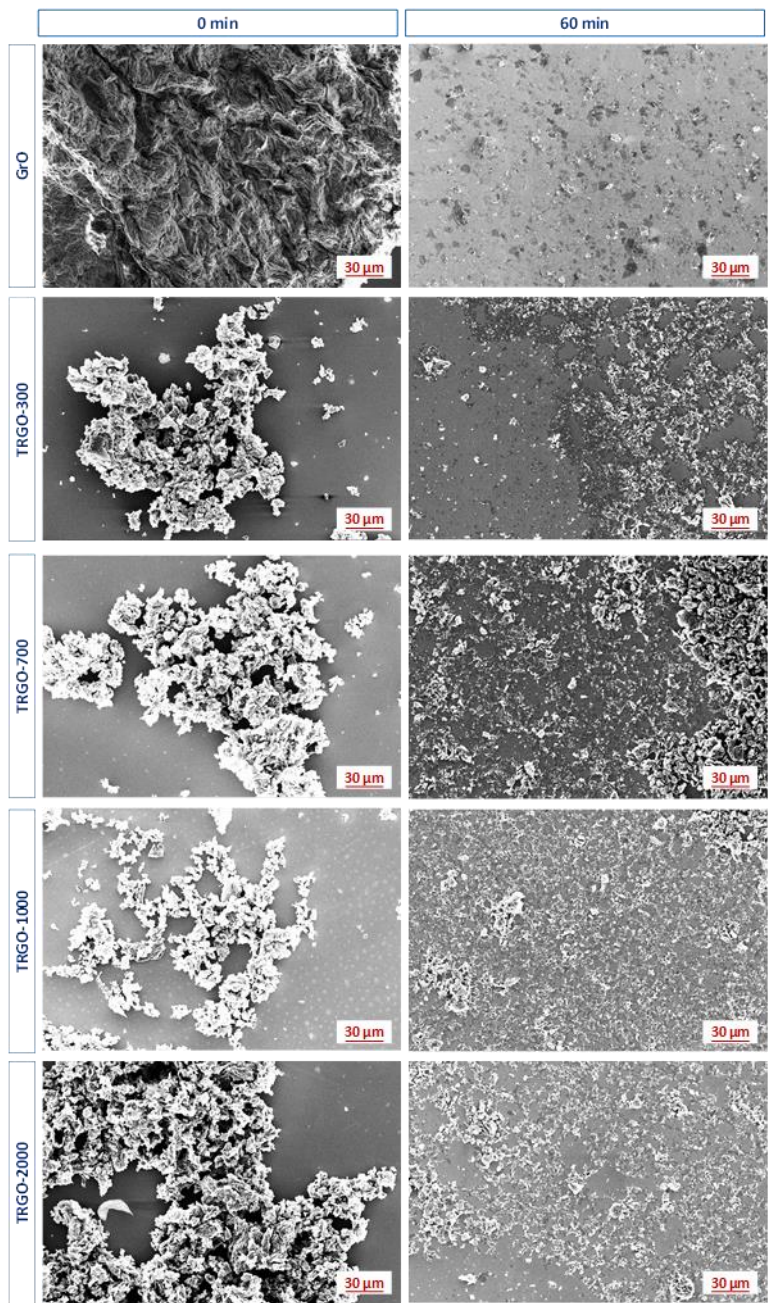


Figura 4.2. Efecto de la sonicación en los materiales grafénicos

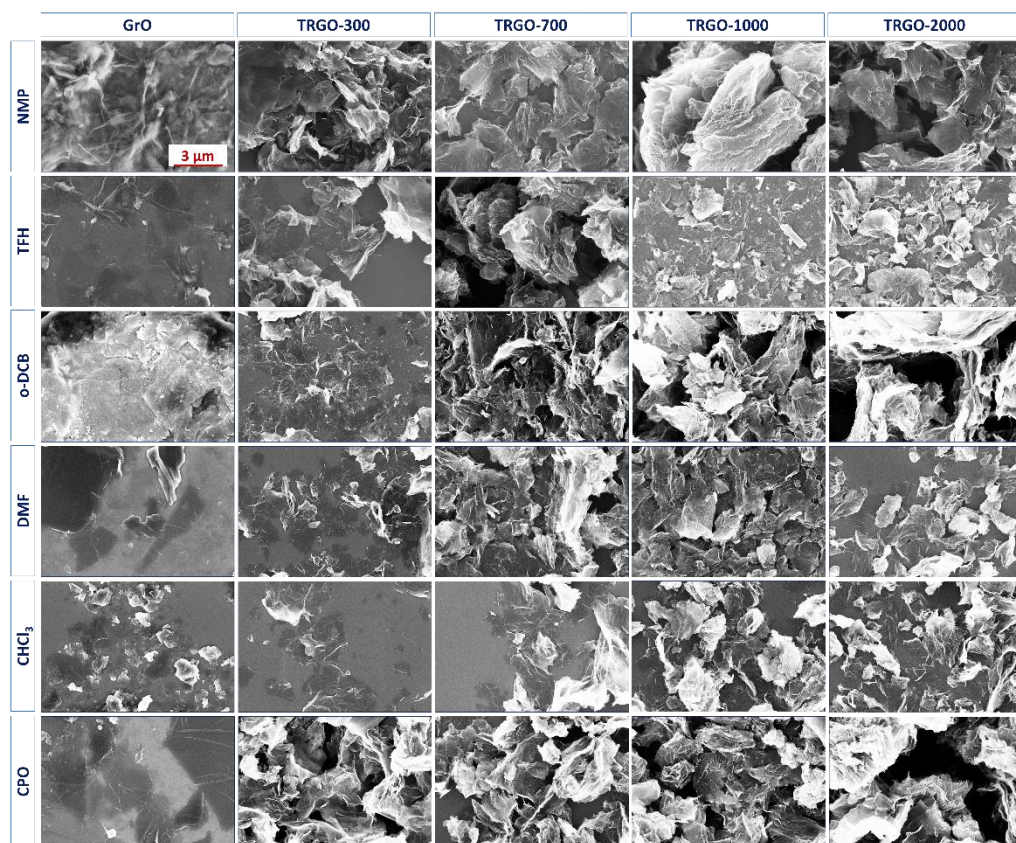


Figura 4.3. Imágenes SEM de las dispersiones de los diferentes MGs en disolventes orgánicos al máximo tiempo de sonicación

Además del grado de dispersabilidad, exfoliación y estabilidad con el tiempo se tuvo en cuenta la temperatura de evaporación de los disolventes (Tabla 4.3). Es necesario encontrar un punto sinérgico entre la dispersabilidad en el medio y su temperatura de ebullición con la finalidad de obtener dispersiones homogéneas y evitar así, procesos de precipitación en la matriz. Por todo ello, se determinó emplear como disolventes THF para el GrO y CHCl₃ para los TRGOs.

Tabla 4.3. Temperaturas de ebullición de los disolventes empleados

<i>Disolvente</i>	<i>T_{ebu} (°C)</i>
NMP	202
DMF	153
THF	66
CPO	130
CLF	61
o-DCB	180

Una vez preparada la suspensión de los materiales grafénicos en el disolvente más apropiado, se adicionó a la resina epoxi con ayuda de agitación magnética. Posteriormente, se eliminó el disolvente en una placa calefactora a 150 °C, y se tomaron muestras del nanofluido para analizar la dispersión del MG.

La elección del método de dispersión óptimo se llevó a cabo mediante el análisis morfológico por microscopia óptica de las suspensiones resina epoxi/MG en estado líquido y por medidas de la impedancia eléctrica de los materiales curados. Para ello, se utilizó como referencia el TRGO-1000.

Las micrografías tomadas de las suspensiones preparadas por ambas técnicas de dispersión se representan en la Figura 4.4. Las microfotografías a bajos aumentos (20x) dan información de la homogeneidad de la dispersión mientras que a altos aumentos (40x) nos da idea del grado de dispersión del material grafénico. Se observa una buena homogeneización y una dispersión óptima del TRGO en la resina por ambas técnicas, si bien el mezclado por calandra favorece la dispersión de la resina. Esta mejor dispersión del TRGO obtenida por calandra se refleja en un aumento de la conductividad eléctrica del material compuesto respecto a las suspensiones preparadas por ultrasonidos y agitación magnética (Tabla 4.4).

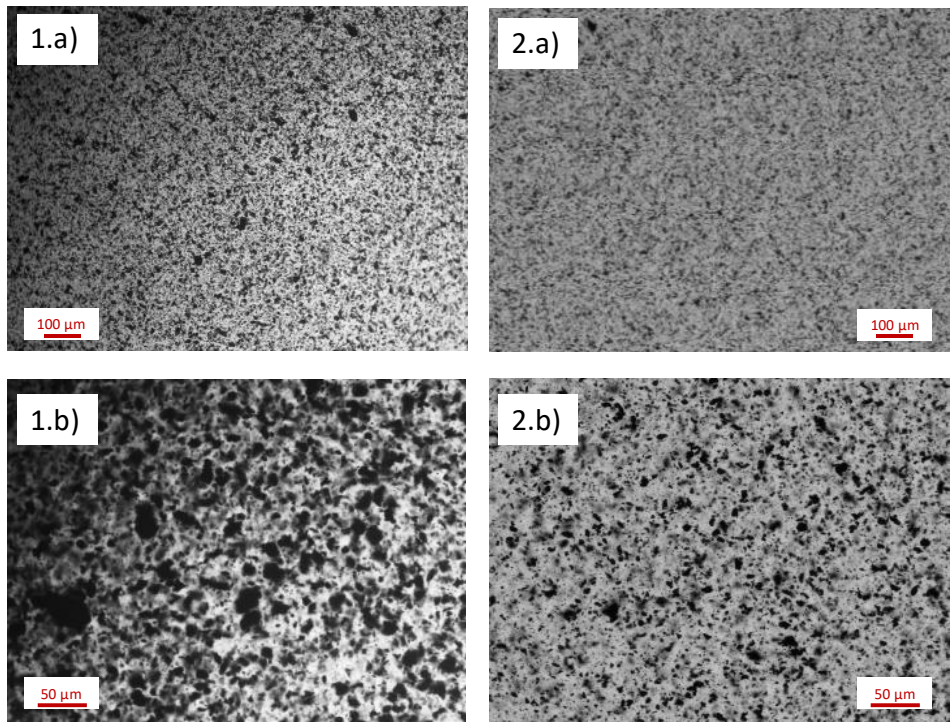


Figura 4.4. Microscopía óptica de las suspensiones del TRGO-1000 al 0.26 % en volumen en la resina epoxi sin curar a 20x (a) y 40x (b) aumentos. 1) Ultrasonidos-agitación magnética y 2) calandra (con permiso de Elsevier, Copyright © 2018)

Tabla 4.4. Conductividad eléctrica de los materiales compuestos obtenidos por las dos técnicas de dispersión

TRGO-1000 % vol.	Método	
	US-Agitación (S cm ⁻¹)	Calandra (S cm ⁻¹)
0.26	4.43 10 ⁻¹³	5.29 10 ⁻¹³
0.52	5.94 10 ⁻¹³	6.19 10 ⁻¹³
1.04	1.05 10 ⁻¹²	3.86 10 ⁻¹²
1.56	4.75 10 ⁻⁹	1.36 10 ⁻⁶

Se puede concluir que el método de mezclado por calandra es el método más efectivo para conseguir una dispersión homogénea del material grafénico en la resina epoxi. Además, la calandra evita el uso de disolventes orgánicos por lo que es un procedimiento fácilmente escalable a nivel industrial. Por todo ello, se decidió preparar todos los nanofluidos de resina epoxi/MG analizados en esta Tesis mediante el mezclado por calandra.

4.2.2. Análisis morfológico

Antes de estudiar las propiedades mecánicas y de transporte de los materiales compuestos resina epoxi/MG, se llevó a cabo el estudio de la dispersión de los materiales grafénicos en la resina sin curar mediante microscopía óptica (Figura 4.5 y Figura 4.6). Las micrografías tomadas a bajos aumentos (10x) (Figura 4.5), muestran en general, una dispersión homogénea de todos los MGs, si bien existen diferencias significativas entre ellos. Estas diferencias de dispersión se atribuyen fundamentalmente a dos parámetros estructurales del MG, el contenido de grupos funcionales oxigenados y el área superficial S_{BET} . Cabría esperar que en el caso del GrO y TRGO-300, con una cantidad de oxígeno elevada y por tanto, mayor carácter polar, dispersara de manera adecuada en la resina también con un gran carácter polar. Sin embargo, ambos materiales presentan aglomerados siendo de menor tamaño en el caso del TRGO-300 debido a su mayor área superficial comparado con el GrO. La formación de grandes aglomerados en GrO se ha observado previamente en trabajos recientes [26] y puede atribuirse a la débil interacción entre la partícula y la matriz al tratarse de un material muy compacto, que previene la exfoliación del material.

Atendiendo a la dispersión de los diferentes TRGOs empleados, se observa claramente que la dispersión más homogénea corresponde con la resina reforzada con TRGO-700, seguido del TRGO-1000, TRGO-300 y por último, el TRGO-2000. Este comportamiento está directamente relacionado con sus áreas superficiales específicas BET siendo 487, 467, 251, and 161 m² g⁻¹, respectivamente. Por tanto, se puede concluir que el área superficial BET es el factor determinante en la dispersión de los MGs en el nanofluido, puesto que puede permitir la intercalación de las cadenas de resina epoxi entre las láminas de grafeno, previniendo así la formación de aglomerados de gran tamaño.

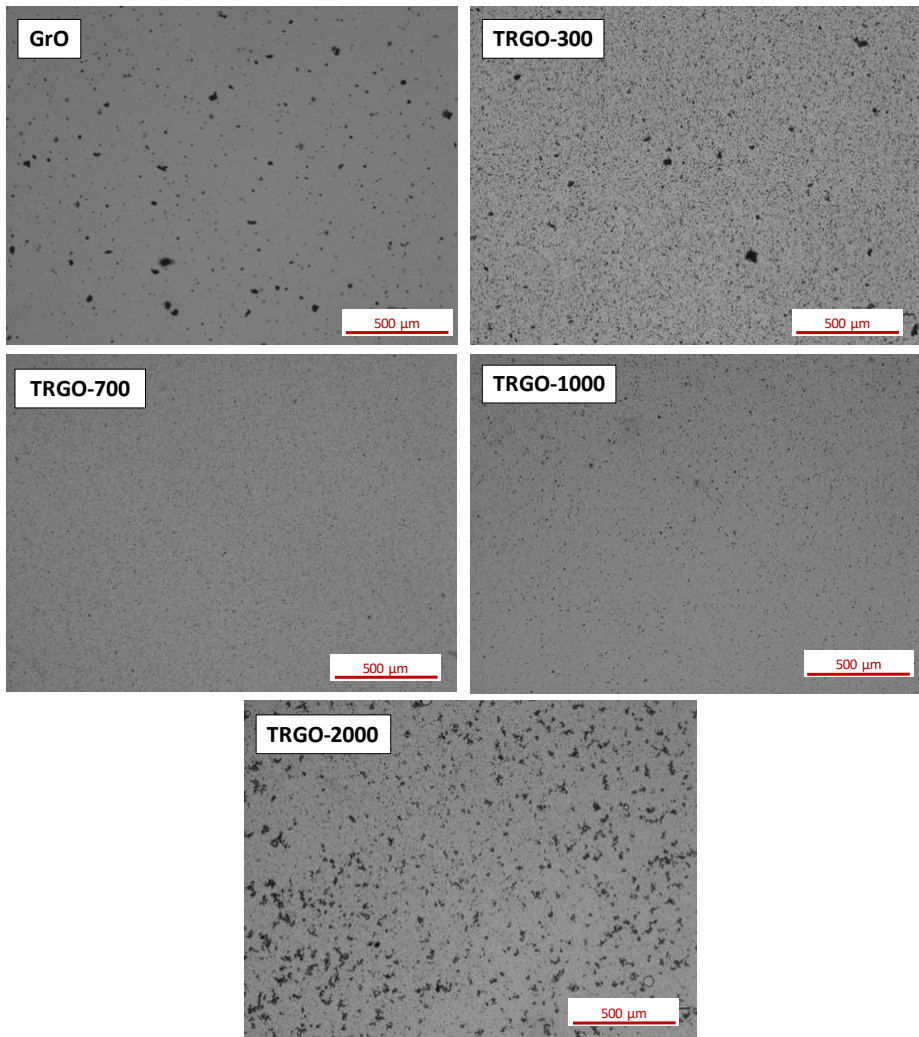


Figura 4.5. Microscopía óptica de las suspensiones de los diferentes MGs al 0.13 % en volumen en la resina epoxi sin curar a 10x aumentos (con permiso de Elsevier, Copyright © 2018)

En la Figura 4.6, se muestran las dispersiones a altos aumentos (40x), con la finalidad de estudiar el grado de dispersión de los MGs. En todos los casos se observan agregados siendo éstos de mayor tamaño en los nanofluidos con GrO y TRGO-2000. El tamaño de los agregados disminuye en los nanofluidos con MGs con mayor área superficial como el TRGO-700 y TRGO-1000. Es decir, cuanto mayor es el área

superficial BET del MG, mejor es su homogeneización y mayor es el grado de dispersión en el nanofluido.

La distribución de los agregados en función de su área superficial, calculados con el software Image-j, cuyo procedimiento se muestra en el capítulo 2, se representa en la Figura 4.7. Los materiales que presentan una mejor dispersión muestran distribuciones similares (TRGO-300, TRGO-700 y TRGO-1000) siendo más frecuentes los agregados de menor tamaño en el caso del TRGO-700. Mientras que aquellas dispersiones con menor área superficial, GrO y TRGO-2000 presentan distribuciones significativamente diferentes debido a la formación de grandes agregados.

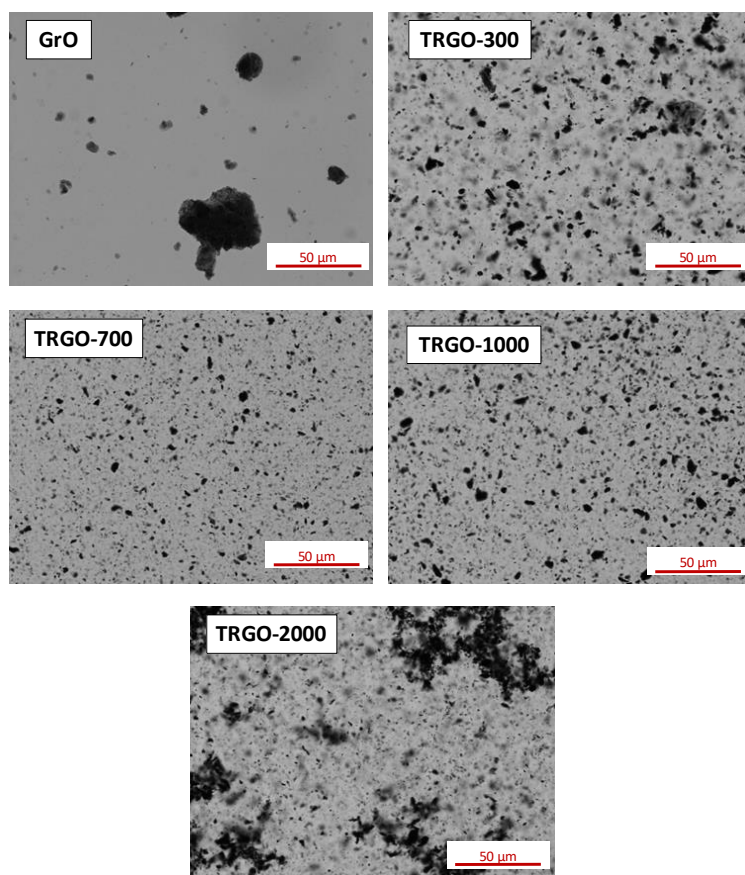


Figura 4.6. Microscopía óptica de las suspensiones de los diferentes MGs al 0.13 % en volumen en la resina epoxi sin curar a 40x aumentos (con permiso de Elsevier, Copyright © 2018)

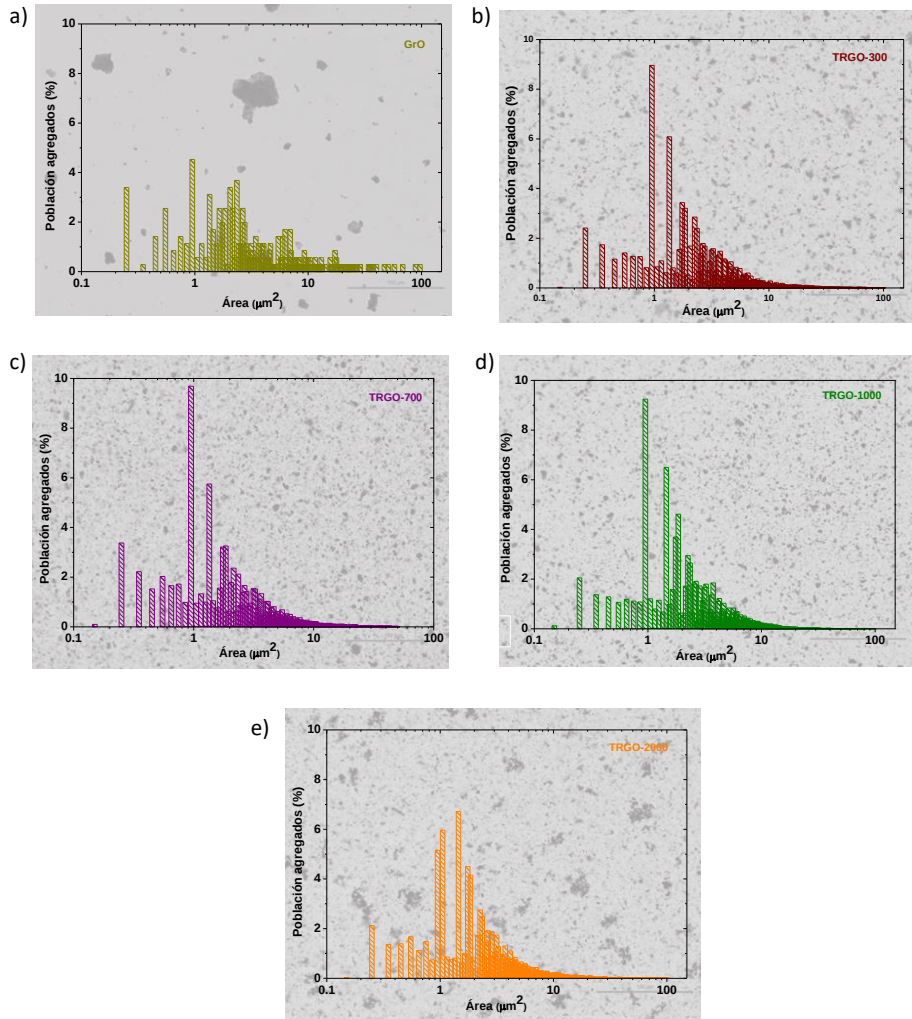


Figura 4.7. Distribución de los agregados observados por microscopía óptica en función de su área de las dispersiones de a) GrO, b) TRGO-300, c) TRGO-700, d) TRGO-1000 y e) TRGO-2000 al 0.13 % en volumen

Además, se estudió la dispersión de las nanopartículas en las muestras curadas mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM (Figura 4.8). La reacción de curado parece no afectar al grado de dispersión del MG en la resina, previamente observado por microscopía óptica, puesto que la mejor dispersión se sigue observando para la resina reforzada con TRGO-700, donde se aprecia un conjunto de láminas con alto grado de exfoliación. En el caso del TRGO-1000 se observa una buena distribución de las láminas de grafeno interconectadas, formando, sin embargo, pequeños agregados, hecho que se ve incrementado en el caso de TRGO-300, GrO y TRGO-2000.

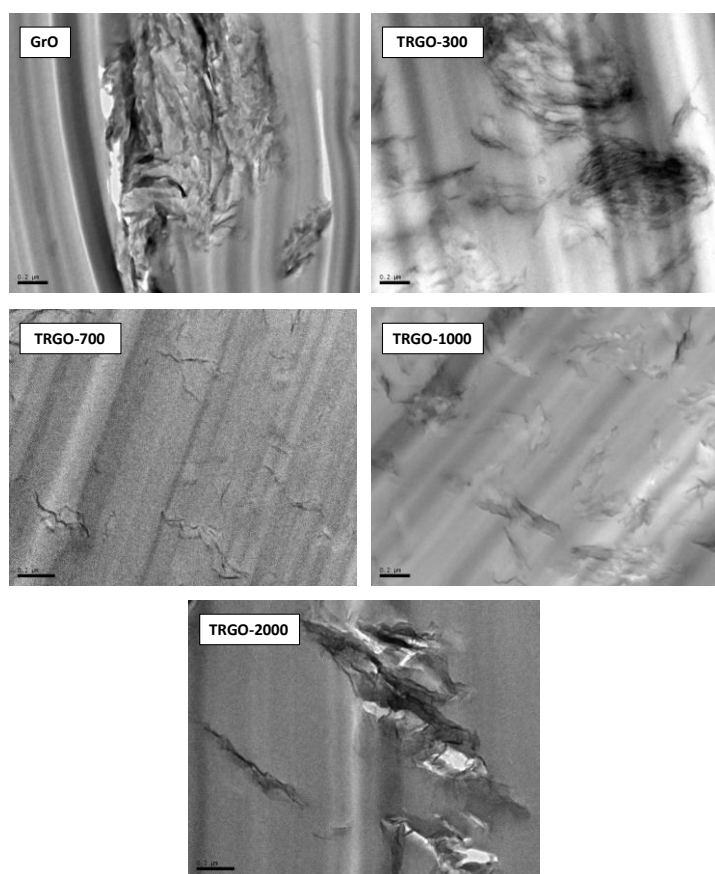


Figura 4.8. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los materiales compuestos curados reforzados con un 2.06 % en volumen de material grafénico (con permiso de Elsevier, Copyright © 2018)

4.3. Propiedades de transporte de los materiales compuestos

4.3.1. Propiedades dieléctricas

Se llevó a cabo el estudio de la espectroscopia de impedancia, en función de la frecuencia, de los materiales compuestos. Además, se calculó la conductividad eléctrica de éstos a partir del módulo complejo de la impedancia y de la geometría de la muestra. Las propiedades dieléctricas de los materiales compuestos resina epoxi/MG a diferentes concentraciones se muestran en la Figura 4.9.

Las curvas de conductividades específicas respecto de la frecuencia presentan el comportamiento característico de los sistemas bifásicos (resistivo y capacitivo): por debajo de una concentración crítica, la conductividad CA (conductividad alterna) depende linealmente de la frecuencia (comportamiento dieléctrico) y, por encima de ella, la conductividad presenta una meseta hasta una frecuencia crítica. Por otro lado, las curvas de permitividad presentan el comportamiento opuesto, siendo independiente a altas frecuencias y fuertemente dependientes a bajas frecuencias. Este comportamiento se describe por la teoría de la percolación [27], que establece la existencia de una concentración, o umbral de percolación, donde el material de refuerzo forma una red conductiva.

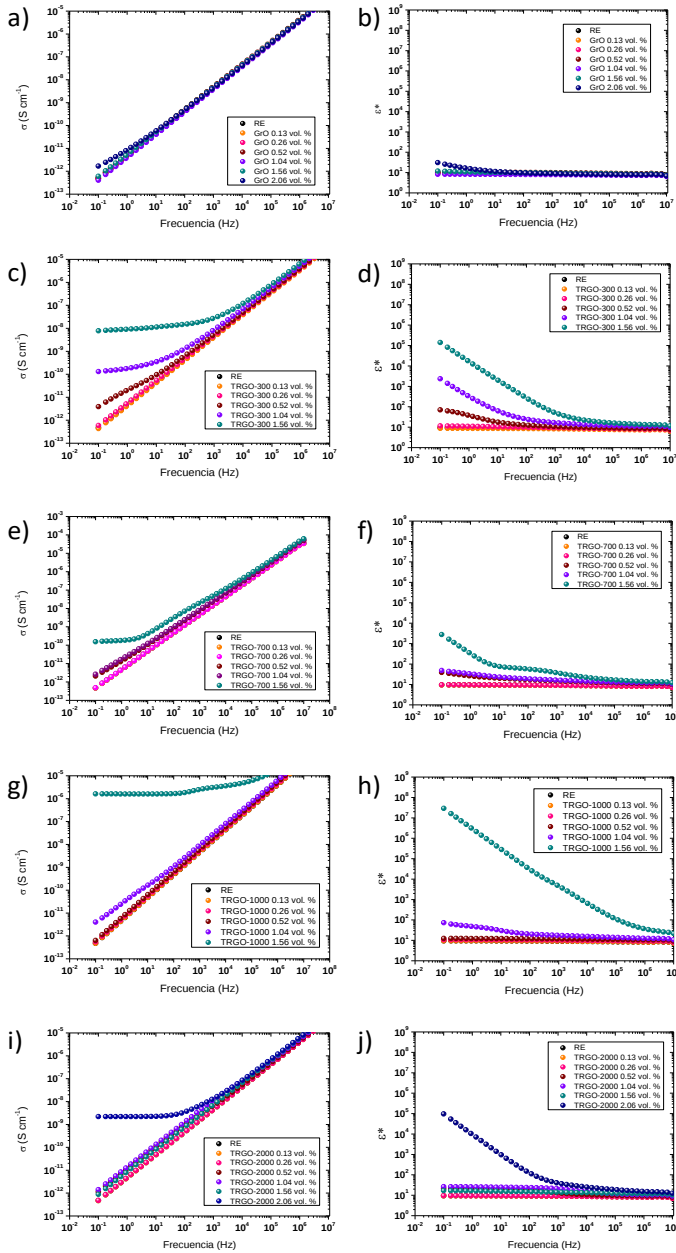


Figura 4.9. Conductividad eléctrica (AC) y permitividad compleja (ϵ^*) frente a la frecuencia de los diferentes materiales compuestos a, b) GrO, c, d) TRGO-300, e, f)TRGO-700, g, h) TRGO-1000, i, j) TRGO-2000 (con permiso de Elsevier, Copyright © 2018)

La frecuencia crítica se atribuye al carácter dominante de la admitancia del condensador de la matriz aislante. En un material compuesto, la conductividad CA se compone de dos términos:

$$\sigma_{AC}^* = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (\text{Ec. 4.2})$$

donde σ_{DC} es la conductividad en corriente directa, A es un factor pre-exponencial y s un parámetro exponencial que describe la dependencia de la conductividad (σ) con respecto a la frecuencia (ω), y cuyo valor está comprendido entre 0 y 1. Para materiales aislantes, el factor exponencial s tiene un valor de 1. Es posible obtener los valores de conductividad eléctrica directa extrapolando la conductividad alterna para una frecuencia de 10^{-1} Hz empleando la ecuación 4.2.

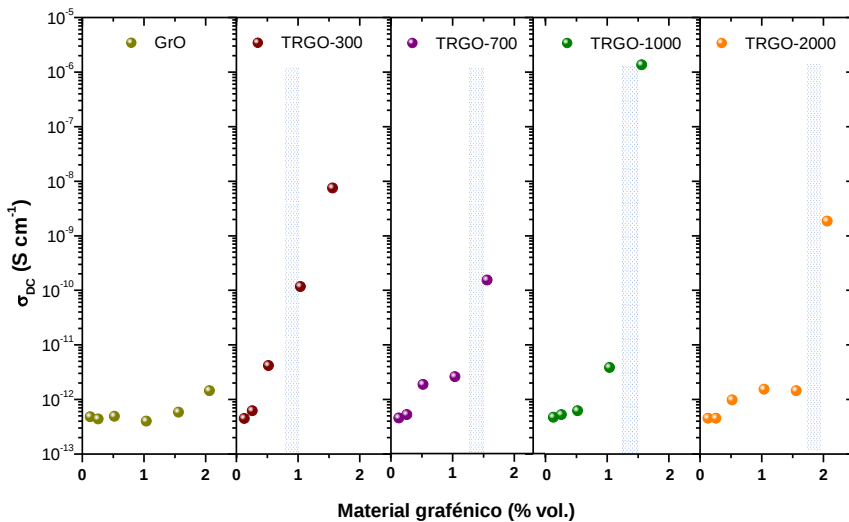


Figura 4.10. Conductividad eléctrica DC de los materiales compuestos en función de la concentración de MG empleada como refuerzo (con permiso de Elsevier, Copyright © 2018)

En la Figura 4.10 se representa la conductividad eléctrica directa en función de la cantidad de material gráfénico. La zona punteada muestra la región de percolación eléctrica para cada tipo de MG empleado. La percolación eléctrica se alcanza a bajas fracciones de carga en el caso del TRGO-300 (1.04 % en volumen), mientras que el TRGO-1000 al 1.56 % en volumen forma la red más efectiva, resultando en altos valores

de conductividad eléctrica ($\sigma_{DC} = 1.36 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$). El umbral más bajo de percolación del TRGO-300 comparado con el TRGO-1000 puede estar relacionado con la buena interacción entre el TRGO-300 y la matriz que, de esta manera, eliminaría los micro vacíos que dificultan la formación de una red conductiva [28, 29]. Por otro lado, la alta conductividad eléctrica del TRGO-1000 se puede atribuir a la combinación de dos parámetros críticos: la restauración aromática que se consigue en el plano basal a esa temperatura y la elevada área superficial BET (Tabla 4.1), que proporciona una buena dispersión en la resina, como se discutió previamente. Esta dispersión puede favorecer la conducción eléctrica vía túnel entre las láminas adyacentes de grafeno [30]. Los materiales compuestos reforzados con GrO no muestran cambios significativos en el valor de la conductividad eléctrica, lo que indica que no se ha alcanzado la red de percolación. Los grupos oxigenados en el plano basal, la formación de grandes agregados y la baja área superficial BET del GrO, podría impedir la conductividad eléctrica, así como la interconexión entre láminas.

Cabría esperar que los materiales compuestos reforzados con TRGO-2000, que muestran la mayor restauración aromática de todos los materiales grafénicos empleados en este estudio, presentaran una conductividad eléctrica más elevada. Este es el resultado que observamos en un estudio previo [19], no incluido en esta Tesis Doctoral, en el que se observó que la conductividad eléctrica del material aumentaba gradualmente con la temperatura de reducción del MG, alcanzándose un máximo con el MG reducido a 2000 °C. Este diferente comportamiento puede deberse a las diferencias entre las resinas epoxi empleadas y, en consecuencia, a la diferente interacción matriz-refuerzo y/o al grafito de partida empleado en el proceso de oxidación.

Con la finalidad de estudiar la primera opción, se analizó la posible interacción del endurecedor, dietilentriamina (DETA) con los grupos oxigenados presentes en los MGs. Para ello se llevó a cabo una reacción entre ambos en las mismas condiciones del proceso de curado. Se analizaron los materiales grafénicos funcionalizados por XPS, observándose la presencia de enlaces covalentes C-N en todos los casos excepto para el TRGO-2000 (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Porcentajes atómicos (% at.) de carbono (C), oxígeno (O) y nitrógeno (N) de los materiales grafénicos funcionalizados

<i>Muestra</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>N</i>
FGrO	76.0	19.3	4.7
FTRGO-300	82.4	14.4	3.2
FTRGO-700	89.7	9.6	0.7
FTRGO-1000	94.9	4.5	0.6
FTRGO-2000	96.8	3.2	--

*La F hace referencia a la funcionalización que se ha obtenido al hacer reaccionar el agente endurecedor con el material grafénico.

Las posibles reacciones que pueden tener lugar entre el agente de curado y los materiales grafénicos son la apertura de anillos epóxidos y la reducción de grupos carbonilos [31, 32] (Figura 4.11). La gran cantidad de oxígeno presente en el GrO y TRGO-300 (en forma de epóxidos y grupos carbonilos en el plano basal) es susceptible de reaccionar con los grupos amino presentes en el agente de curado. Aunque la funcionalización de las nanopartículas de carbono puede reducir su conductividad intrínseca, puede propiciar una mejor dispersión y, como se ha comentado previamente, una red de percolación más conductora [28, 29]. Por su parte, el TRGO-700 también presenta grupos epóxidos y carbonilos en su estructura [33], pero en menor medida puesto que la cantidad total de oxígeno en peso, determinado por análisis elemental, es de un 8.0 % (Tabla 4.1). Los grupos oxigenados en el caso del TRGO-1000 se presentan mayoritariamente en forma de hidroxilos en el plano basal [33], sin embargo, hay una pequeña cantidad de grupos carbonilos susceptibles de ser atacados por la amina. Por otro lado, el material TRGO-2000 no presenta la formación de enlaces C-N debido a la ausencia de grupos oxigenados en su estructura.

Por tanto, el área superficial específica BET y la proporción de grupos oxigenados presentes en el material grafénico juegan un papel clave en la formación de redes de percolación y, en consecuencia, en las propiedades eléctricas de los materiales compuestos resina epoxi/MG estudiados.

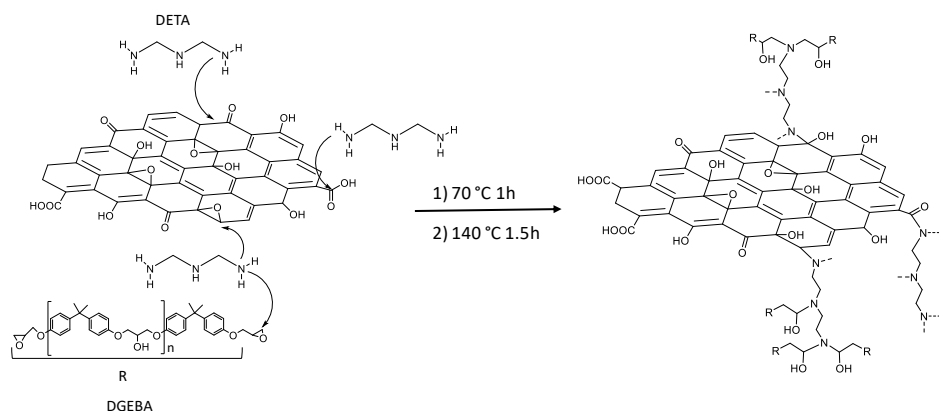


Figura 4.11. Representación esquemática de las posibles reacciones entre los grupos oxigenados presentes en las láminas de los MGs y el agente de curado, dietilentriamina (DETA) (con permiso de Elsevier, Copyright © 2018)

4.3.2. Conductividad térmica

La conductividad térmica de los materiales compuestos reforzados con nanopartículas de carbono depende de las interfaces originadas entre el refuerzo y la matriz, de la dispersión de las cargas en la matriz y de la conductividad térmica intrínseca de los materiales de carbono [34].

La conductividad térmica de óxidos de grafenos reducidos a diferentes temperaturas ha sido estudiada con anterioridad por Renteria y col. [35] y Huang y col. [36], que mostraron una tendencia positiva de la conductividad térmica con la temperatura de reducción. Los autores observaron valores de conductividad térmica en el plano de 14 a 61 W m⁻¹ K⁻¹ a temperatura ambiente para tratamientos térmicos a 300 °C y 1000 °C, respectivamente, y de 106 y 826 W m⁻¹ K⁻¹ para tratamientos térmicos de 1200 °C y 2800 °C, respectivamente.

La combinación de estos factores hace que el desarrollo de materiales compuestos poliméricos de alta conductividad térmica suponga actualmente un desafío. Los factores determinantes en la conductividad térmica de los materiales compuestos resina epoxi/MG están relacionados con las características estructurales y morfológicas de los materiales grafénicos empleados como refuerzo, como por ejemplo, el tamaño de las láminas [37],

su rugosidad [38], el número de láminas que conforman el material grafénico [39] y la funcionalización superficial que presenten [40-42].

En este apartado se analiza el efecto combinado de varios de estos factores debido a las diferencias estructurales y morfológicas de los TRGOs en función de la temperatura utilizada en el proceso de reducción.

En primer lugar, se estudió la conductividad térmica de los nanofluidos (suspensiones no curadas) a temperatura ambiente, con la finalidad de estudiar los parámetros estructurales y morfológicos que pueden afectar a las variables de curado, y con ello, a la densidad de entrecruzamiento y a las propiedades finales del sistema.

Se ha demostrado que la conductividad térmica de nanofluidos de grafeno, formados por una suspensión estable de nanopartículas de grafeno en un polímero, sigue una teoría modificada del medio efectivo desarrollada por Maxwell, que establece la relación entre la conductividad térmica del nanofluido y la matriz base [43].

En la Figura 4.12, se representa la conductividad térmica relativa ($\lambda_{NF}/\lambda_{RE}$, siendo λ_{NF} la conductividad térmica del nanofluido y λ_{RE} la conductividad térmica de la resina epoxi sin curar) y el incremento de la conductividad térmica en función de la concentración de material grafénico empleado como refuerzo.

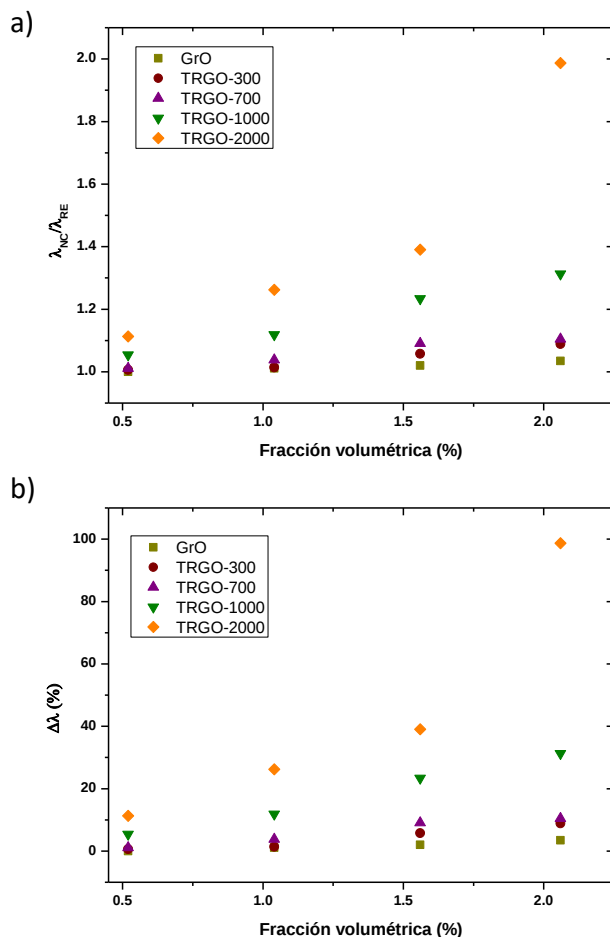


Figura 4.12. a) Conductividad térmica relativa ($\lambda_{NF}/\lambda_{RE}$) y b) incremento de la conductividad térmica ($\Delta\lambda$) de las suspensiones no curadas (con permiso de Elsevier, Copyright © 2018)

La conductividad térmica de los nanofluidos presenta una tendencia positiva tanto con la concentración de MG empleada como con la temperatura de reducción. El GrO no muestra aumentos significativos de la conductividad térmica del sistema, debido, probablemente, a la presencia de grandes cantidades de grupos oxigenados en el plano basal. La presencia de dichos grupos (epóxidos, hidroxilos, carbonilos y carboxílicos) puede actuar como puntos de dispersión de los fonones a través de las láminas del

grafeno. La reducción térmica del GrO mejora la conductividad térmica relativa de los nanofluidos (Figura 4.12b), aumentando gradualmente con la temperatura [44]. Así, el nanofluido con el TRGO-2000 al 2.06 % en volumen, muestra un aumento de prácticamente el 100 % respecto a la resina sin reforzar. Este aumento es de los más altos reportados en la literatura [43].

La dependencia observada entre la conductividad térmica y la temperatura de reducción está relacionada con la resistencia a transmitir el calor en la interfase conocida como resistencia de Kapitza, que está determinada por la composición estructural y la morfología de los materiales grafénicos. Por lo tanto, el buen comportamiento observado para los materiales compuestos reforzados con TRGO-2000 son el resultado de la combinación de varios factores: la gran restauración aromática alcanzada, la ausencia de grupos oxigenados y la presencia de un mayor número de láminas (Tabla 4.1). Estas características se traducen en una mejor vibración de la red grafénica, disminuyendo las pérdidas y favoreciendo el transporte de fonones entre las láminas [45].

En la Figura 4.13, se representa la difusividad térmica de las muestras curadas, observándose una tendencia similar con respecto a la concentración de MG empleado. Esta dependencia casi lineal con la cantidad de refuerzo ha sido reportada con anterioridad en diferentes materiales compuestos poliméricos [46]. Sin embargo, se observan pequeñas diferencias con respecto a los nanofluidos. El GrO, TRGO-300, TRGO-700 y TRGO-1000 presentan valores de difusividad térmica similares, comprendidos entre 0.12 y $0.17 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. De igual forma que en los nanofluidos, los materiales compuestos reforzados con TRGO-2000 presentan el mejor comportamiento con mejoras de más de un 140 % con un 2.06 % en volumen de nanopartículas. Como se ha comentado con anterioridad, este aumento significativo de la difusividad puede deberse a la ausencia de grupos oxigenados en el plano basal. Es de esperar que la interacción entre el agente de curado (DETA) y los grupos oxigenados en las interfases resina epoxi/MG pueda disminuir la resistencia térmica, sin embargo, la conductividad térmica intrínseca de los MGs se ve disminuida como consecuencia de la funcionalización [46].

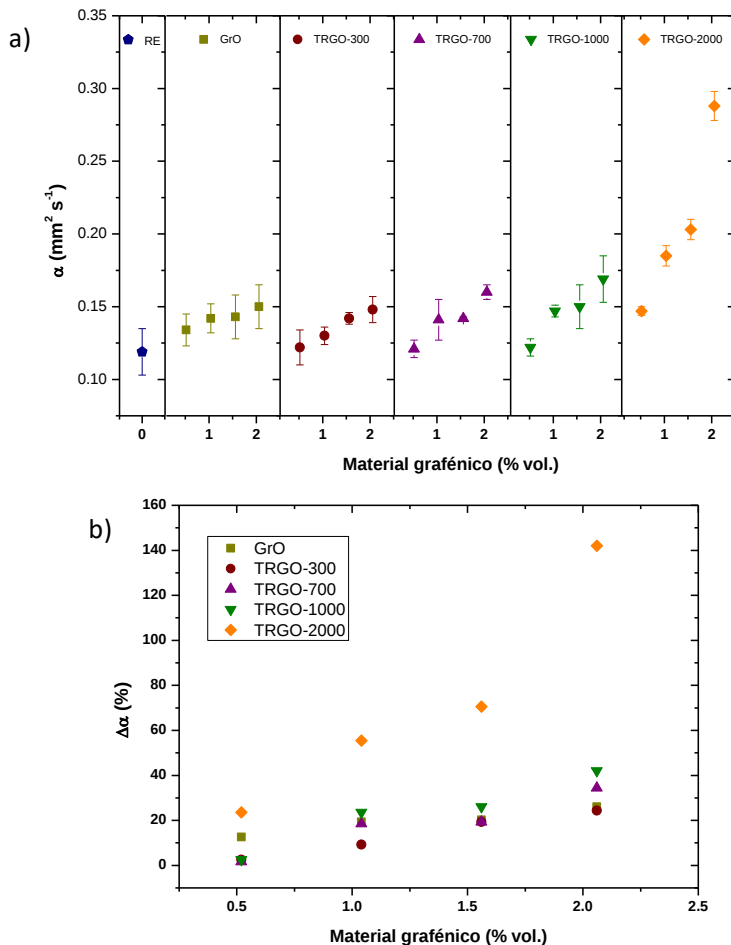


Figura 4.13. a) Difusividad térmica (α) y b) incremento de la difusividad térmica ($\Delta\alpha$) de los materiales compuestos a diferentes concentraciones (con permiso de Elsevier, Copyright © 2018)

4.4. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos

Se estudió, además, el comportamiento mecánico de los materiales compuestos resina epoxi/MGs (Figura 4.14). La respuesta a tracción de los materiales compuestos se muestra en la Tabla 4.6. En el caso del TRGO-300 y TRGO-700, no fue posible preparar las probetas a altas concentraciones debido al significativo aumento de la viscosidad del nanofluido. En general, se puede observar que los MGs analizados actúan como efectivos

agentes reforzantes mejorando las propiedades a tracción de la resina epoxi, incluso a muy bajas concentraciones, 0.13 % en volumen. La incorporación de los MGs, no solo mejora el módulo de Young y la resistencia máxima a tracción, sino que además, aumenta la deformación a rotura del material a bajas concentraciones. Este comportamiento es inusual en materiales compuestos, ya que un aumento de la rigidez y resistencia del material, normalmente va acompañado de un descenso en la deformación a rotura del material.

El efecto más significativo de las nanopartículas de carbono se observa sobre el módulo de Young de los materiales compuestos. El módulo de Young tiende a aumentar gradualmente con la concentración de MG en el material compuesto, mientras la resistencia máxima y la deformación a rotura alcanzan un valor máximo a concentraciones próximas al 0.52 % en volumen de MG, disminuyendo a concentraciones superiores. Además, se observa que el carácter reforzante de los materiales grafénicos depende de su estructura y morfología. Como se aprecia en la Figura 4.14a, los materiales compuestos reforzados con TRGO-700 y TRGO-1000 muestran los valores más altos del módulo de Young con una mejora de aproximadamente el 30 % respecto a la resina epoxi sin reforzar. Este resultado se puede atribuir a la buena dispersión de estos materiales grafénicos en la resina debido a que son las cargas con una mayor área superficial específica y un mayor contenido de grupos oxígeno presentes en su plano basal que favorecen la interacción con la resina [19].

Tabla 4.6. Propiedades mecánicas de los distintos materiales compuestos

<i>Muestra</i>		<i>E (GPa)</i>	<i>$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)</i>	<i>$\epsilon_{m\acute{a}x}$ (%)</i>
RE		2.68 ± 0.17	48 ± 7	2.9 ± 0.6
GR0	0.13 % vol.	2.84 ± 0.05	50 ± 9	5.1 ± 2.6
	0.26 % vol.	2.93 ± 0.06	57 ± 3	6.2 ± 2.7
	0.52 % vol.	2.90 ± 0.11	49 ± 9	5.0 ± 2.9
	1.04 % vol.	3.04 ± 0.09	54 ± 6	3.7 ± 1.2
	1.56 % vol.	2.91 ± 0.07	51 ± 5	2.7 ± 0.3
	2.06 % vol.	3.06 ± 0.11	41 ± 5	1.6 ± 0.5
TRGO-300	0.13 % vol.	2.82 ± 0.15	65 ± 3	5.6 ± 1.0
	0.26 % vol.	2.97 ± 0.11	62 ± 3	4.3 ± 0.6
	0.52 % vol.	3.00 ± 0.09	65 ± 3	4.8 ± 0.6
	1.04 % vol.	3.29 ± 0.36	53 ± 3	5.0 ± 0.5
TRGO-700	0.13 % vol.	2.76 ± 0.18	56 ± 8	4.3 ± 0.9
	0.26 % vol.	2.80 ± 0.16	53 ± 6	3.1 ± 0.8
	0.52 % vol.	2.94 ± 0.10	66 ± 4	5.4 ± 1.1
	1.04 % vol.	3.12 ± 0.17	61 ± 7	3.3 ± 1.0
	1.56 % vol.	3.39 ± 0.26	43 ± 4	1.9 ± 0.4
TRGO-1000	0.13 % vol.	2.70 ± 0.13	62 ± 4	4.6 ± 0.7
	0.26 % vol.	2.76 ± 0.12	64 ± 4	4.4 ± 1.3
	0.52 % vol.	2.80 ± 0.09	65 ± 5	4.3 ± 1.0
	1.04 % vol.	3.30 ± 0.11	54 ± 9	2.8 ± 0.4
	1.56 % vol.	3.25 ± 0.16	46 ± 9	1.7 ± 1.0
	2.06 % vol.	3.50 ± 0.36	31 ± 8	1.0 ± 0.3
TRGO-2000	0.13 % vol.	2.75 ± 0.13	57 ± 4	3.7 ± 1.0
	0.26 % vol.	2.85 ± 0.12	47 ± 5	2.6 ± 0.6
	0.52 % vol.	2.88 ± 0.17	57 ± 4	3.6 ± 0.5
	1.04 % vol.	2.98 ± 0.18	44 ± 6	1.9 ± 0.5
	1.56 % vol.	2.99 ± 0.11	41 ± 2	2.0 ± 0.5
	2.06 % vol.	3.19 ± 0.06	43 ± 4	1.9 ± 0.3

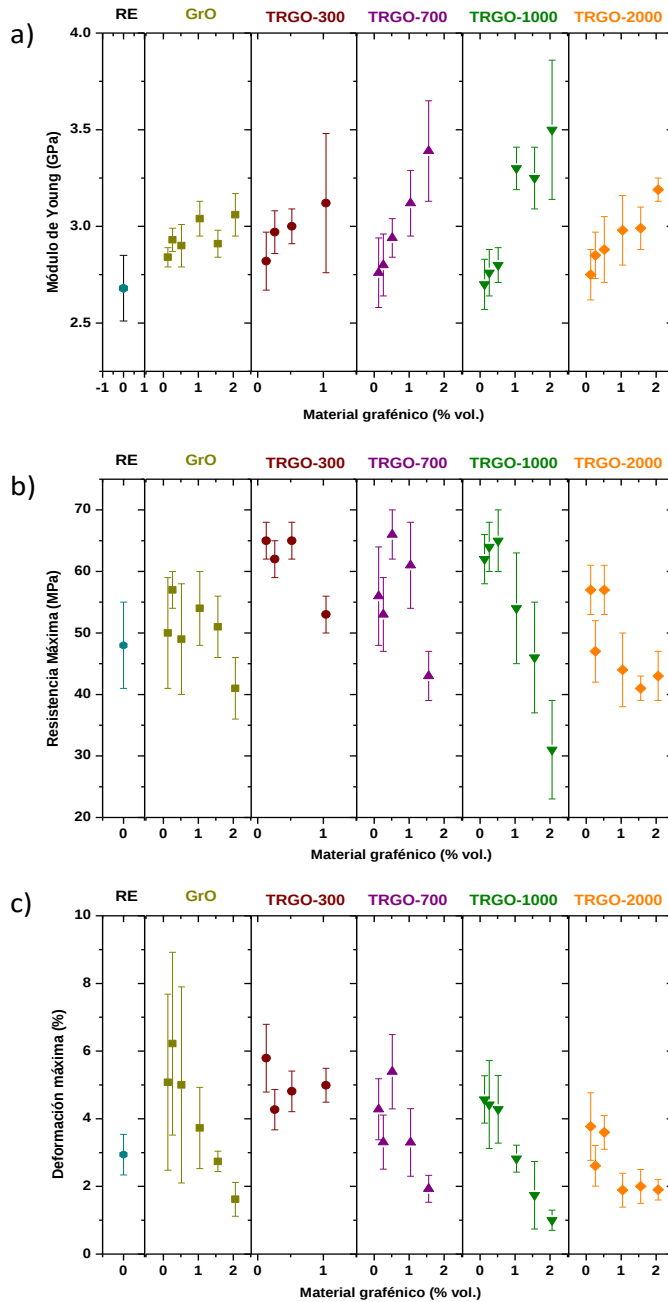


Figura 4.14. Variación de a) módulo de Young (E), b) resistencia máxima ($\sigma_{\text{máx}}$), c) deformación a rotura ($\varepsilon_{\text{máx}}$) de los diferentes materiales compuestos

Con la finalidad de observar el efecto de la adición de los MGs a la matriz polimérica, se analizó la fractura de los materiales producida durante el ensayo a tracción, mediante microscopía electrónica de barrido, SEM (Figura 4.15). La resina epoxi sin refuerzo muestra una fractura frágil, en la que se observan patrones de líneas regulares como consecuencia de la propagación sin impedimentos de las grietas de fractura. Sin embargo, al adicionar los diferentes MGs, la superficie se vuelve rugosa debido a la presencia de grietas, hecho que ha sido observado en otros estudios previos [7, 19]. Este cambio morfológico se observa tenuemente en el caso del GrO debido al tamaño de los agregados [47] y con mayor intensidad en el caso de los TRGOs, poniendo de manifiesto una vez más las grandes diferencias en la dispersión de los MGs en la matriz polimérica. Dicha rugosidad superficial está directamente relacionada con los mecanismos de rotura que tienen lugar en los materiales compuestos reforzados que son principalmente, la separación entre las láminas y la fijación de la grieta (crack-pinning). Éste último consiste en la generación de un gran número de grietas secundarias como consecuencia de la presencia de MG con una gran adherencia que impide la propagación de las grietas.

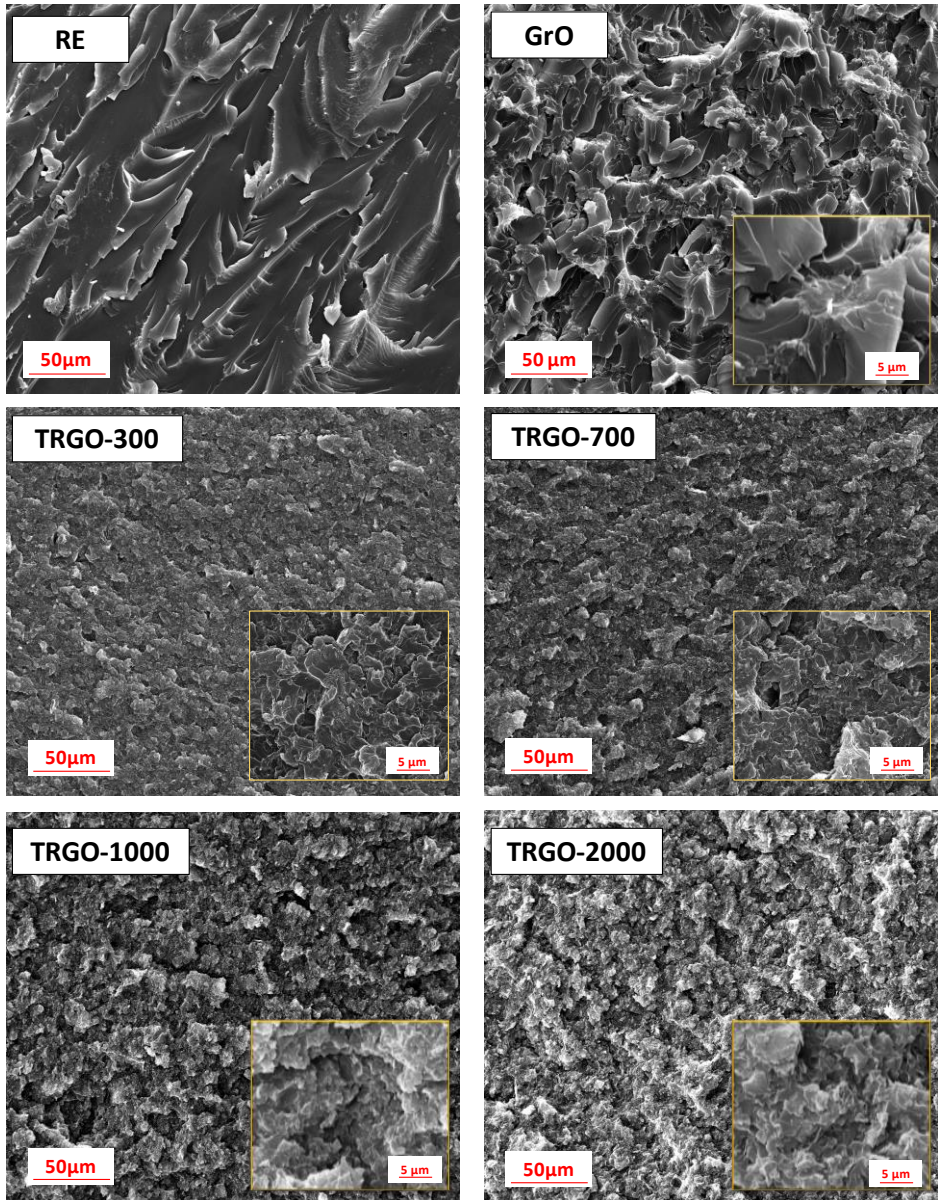


Figura 4.15. Imágenes SEM de la superficie de fractura de los materiales compuestos ensayados a tracción

4.5. Conclusiones

Se ha demostrado que el mezclado por calandra es un método sencillo y efectivo para dispersar de manera homogénea materiales grafénicos en una resina epoxi. Todos los materiales grafénicos analizados muestran una buena dispersión en el nanofluido, si bien el factor determinante es el área superficial específica BET. Los materiales con una mayor área superficial son los que mejor se dispersan en la resina epoxi.

Por otro lado, mediante el control de la estructura y la morfología del material grafénico es posible obtener materiales compuestos con propiedades “*a medida*”. Así pues, para obtener materiales compuestos con buenas propiedades mecánicas y alta conductividad eléctrica deben emplearse MGs con alta área superficial y alto contenido en grupos oxigenados que interaccionen con la resina epoxi. Sin embargo, para fabricar materiales con una alta conductividad térmica es conveniente usar MGs reducidos a muy altas temperaturas, que tengan una gran restauración aromática, bajo contenido en grupos oxigenados y un mayor número de láminas, que faciliten el transporte de fonones entre las láminas.

4.6. Bibliografía

- [1] D. Galpaya, M. Wang, G. George, N. Motta, E. Waclawik, C. Yan, A. Zandiatashbar, R. Picu, N. Koratkar, Preparation of graphene oxide/epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties, *Journal of Applied Physics* 116(5) (2014) 053518.
- [2] J. Tang, H. Zhou, Y. Liang, X. Shi, X. Yang, J. Zhang, Properties of graphene oxide/epoxy resin composites, *Journal of Nanomaterials* 2014 (2014) 1-5.
- [3] G.B. Olowojoba, S. Eslava, E.S. Gutierrez, A.J. Kinloch, C. Mattevi, V.G. Rocha, A.C. Taylor, In situ thermally reduced graphene oxide/epoxy composites: thermal and mechanical properties, *Applied Nanoscience* 6(7) (2016) 1015-1022.
- [4] Z. Anwar, A. Kausar, I. Rafique, B. Muhammad, Advances in epoxy/graphene nanoplatelet composite with enhanced physical properties: a review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 55(6) (2016) 643-662.
- [5] S.G. Prolongo, A. Jiménez-Suárez, R. Moriche, A. Ureña, Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites, *European Polymer Journal* 53 (2014) 292-301.
- [6] C. Vallés, F. Beckert, L. Burk, R. Mülhaupt, R.J. Young, I.A. Kinloch, Effect of the C/O ratio in graphene oxide materials on the reinforcement of epoxy-based nanocomposites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 54(2) (2016) 281-291.
- [7] M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, M. Sangermano, Epoxy-Graphene UV-cured nanocomposites, *Polymer* 52(21) (2011) 4664-4669.
- [8] R.J. Young, I.A. Kinloch, L. Gong, K.S. Novoselov, The mechanics of graphene nanocomposites: A review, *Composites Science and Technology* 72(12) (2012) 1459-1476.
- [9] R. Atif, I. Shyha, F. Inam, Mechanical, thermal, and electrical properties of graphene-epoxy nanocomposites—a review, *Polymers* 8(8) (2016) 281-290.
- [10] Y.-J. Wan, L.-C. Tang, L.-X. Gong, D. Yan, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, G.-Q. Lai, Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties, *Carbon* 69 (2014) 467-480.

- [11] B. Tang, G. Hu, H. Gao, L. Hai, Application of graphene as filler to improve thermal transport property of epoxy resin for thermal interface materials, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 85 (2015) 420-429.
- [12] H. Suherman, A.B. Sulong, J. Sahari, Effect of the compression molding parameters on the in-plane and through-plane conductivity of carbon nanotubes/graphite/epoxy nanocomposites as bipolar plate material for a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Ceramics International* 39(2) (2013) 1277-1284.
- [13] J.-W. Zha, T.-X. Zhu, Y.-H. Wu, S.-J. Wang, R.K.Y. Li, Z.-M. Dang, Tuning of thermal and dielectric properties for epoxy composites filled with electrospun alumina fibers and graphene nanoplatelets through hybridization, *Journal of Materials Chemistry C* 3(27) (2015) 7195-7202.
- [14] L.-C. Tang, Y.-J. Wan, D. Yan, Y.-B. Pei, L. Zhao, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, G.-Q. Lai, The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites, *Carbon* 60 (2013) 16-27.
- [15] S. Deng, J. Zhang, L. Ye, Halloysite–epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenisation and chemical treatments, *Composites Science and Technology* 69(14) (2009) 2497-2505.
- [16] M. Monti, M. Rallini, D. Puglia, L. Peponi, L. Torre, J.M. Kenny, Morphology and electrical properties of graphene–epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 46 (2013) 166-172.
- [17] H. Gao, G. Hu, K. Liu, L. Wu, Preparation of waterborne dispersions of epoxy resin by ultrasonic-assisted supercritical CO₂ nanoemulsification technique, *Ultrasonics Sonochemistry* 39 (2017) 520-527.
- [18] G. Barra, L. Guadagno, B. Simonet, B. Santos, The influence of different dispersion methods on the size of the aggregate of CNTs in epoxy resin for the manufacturing of carbon fiber reinforced composites, *AIP Conference Proceedings* 1736(1) (2016) 020158.
- [19] J.M. Vazquez-Moreno, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, L. Fernández-García, C. Blanco, R. Menéndez, Customizing

thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites, *European Polymer Journal* 93 (2017) 1-7.

[20] M. Martin-Gallego, Development of epoxy nanocomposites based on carbon nanostructures, Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos, 2015.

[21] Y. Li, H. Zhang, M. Crespo, H. Porwal, O. Picot, G. Santagiuliana, Z. Huang, E. Barbieri, N.M. Pugno, T. Peijs, E. Bilotti, In situ exfoliation of graphene in epoxy resins: a facile strategy to efficient and large scale graphene nanocomposites, *ACS Applied Materials & Interfaces* 8(36) (2016) 24112-24122.

[22] D. Konios, M.M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis, Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide, *Journal of Colloid and Interface Science* 430 (2014) 108-112.

[23] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S.D. Bergin, J.N. Coleman, Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery, *Langmuir* 26(5) (2010) 3208-3213.

[24] V. Vasanthi, S. Gayathri, K. Anitha, V. Ramakrishnan, Exfoliation of high-quality graphene in volatile and nonvolatile solvents, *Graphene Technology* 2(1) (2017) 29-40.

[25] S.D. Bergin, Z. Sun, D. Rickard, P.V. Streich, J.P. Hamilton, J.N. Coleman, Multicomponent solubility parameters for single-walled carbon nanotube-solvent mixtures, *ACS Nano* 3(8) (2009) 2340-2350.

[26] R. Konnola, J. Joji, J. Parameswaranpillai, K. Joseph, Structure and thermo-mechanical properties of CTBN-grafted-GO modified epoxy/DDS composites, *RSC Advances* 5(76) (2015) 61775-61786.

[27] S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N.H. Tai, L. Schlagenhauf, F.A. Nüesch, B.T.T. Chu, Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites, *Carbon* 50(15) (2012) 5380-5386.

[28] V.D. Punetha, S. Rana, H.J. Yoo, A. Chaurasia, J.T. McLeskey, M.S. Ramasamy, N.G. Sahoo, J.W. Cho, Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene, *Progress in Polymer Science Supplement C* 67 (2017) 1-47.

- [29] J. Li, M.L. Sham, J.-K. Kim, G. Marom, Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology* 67(2) (2007) 296-305.
- [30] D. Toker, D. Azulay, N. Shimoni, I. Balberg, O. Millo, Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials, *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics* 68(4) (2003).
- [31] M.R. Acocella, C.E. Corcione, A. Giuri, M. Maggio, A. Maffezzoli, G. Guerra, Graphene oxide as a catalyst for ring opening reactions in amine crosslinking of epoxy resins, *RSC Advances* 6(28) (2016) 23858-23865.
- [32] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews* 39(1) (2010) 228-240.
- [33] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ x-ray-based spectroscopies, *The Journal of Physical Chemistry C* 115(34) (2011) 17009-17019.
- [34] H. Chen, V.V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen, Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications, *Progress in Polymer Science* 59 (2016) 41-85.
- [35] J.D. Renteria, S. Ramirez, H. Malekpour, B. Alonso, A. Centeno, A. Zurutuza, A.I. Cocemasov, D.L. Nika, A.A. Balandin, Strongly anisotropic thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature, *Advanced Functional Materials* 25(29) (2015) 4664-4672.
- [36] Y. Huang, Q. Gong, Q. Zhang, Y. Shao, J. Wang, Y. Jiang, M. Zhao, D. Zhuang, J. Liang, Fabrication and molecular dynamics analyses of highly thermal conductive reduced graphene oxide films at ultra-high temperatures, *Nanoscale* 9(6) (2017) 2340-2347.
- [37] Y. Sun, B. Tang, W. Huang, S. Wang, Z. Wang, X. Wang, Y. Zhu, C. Tao, Preparation of graphene modified epoxy resin with high thermal conductivity by optimizing the morphology of filler, *Applied Thermal Engineering* 103 (2016) 892-900.
- [38] K. Chu, W.-s. Li, H. Dong, Role of graphene waviness on the thermal conductivity of graphene composites, *Applied Physics A* 111(1) (2013) 221-225.

- [39] X. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, Y.-B. He, J.-K. Kim, Multilayer graphene enables higher efficiency in improving thermal conductivities of graphene/epoxy composites, *Nano Letters* 16(6) (2016) 3585-3593.
- [40] T. Zhou, F. Liu, K. Suganuma, S. Nagao, Use of graphene oxide in achieving high overall thermal properties of polymer for printed electronics, *RSC Advances* 6(25) (2016) 20621-20628.
- [41] Y. Wang, H.F. Zhan, Y. Xiang, C. Yang, C.M. Wang, Y.Y. Zhang, Effect of covalent functionalization on thermal transport across graphene–polymer interfaces, *The Journal of Physical Chemistry C* 119(22) (2015) 12731-12738.
- [42] X. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, J.-K. Kim, Effect of functionalization on thermal conductivities of graphene/epoxy composites, *Carbon* 108 (2016) 412-422.
- [43] E. Sadeghinezhad, M. Mehrali, R. Saidur, M. Mehrali, S.T. Latibari, A.R. Akhiani, H.S.C. Metselaar, A comprehensive review on graphene nanofluids: Recent research, development and applications, *Energy Conversion and Management* 111 (2016) 466-487.
- [44] M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M. Khayet, J.M.O. de Zarate, M. Essalhi, M.A. Lopez-Manchado, Thermal conductivity of carbon nanotubes and graphene in epoxy nanofluids and nanocomposites, *Nanoscale Research Letters* 6(1) (2011) 1-7.
- [45] Y.S. Song, J.R. Youn, Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites, *Carbon* 43(7) (2005) 1378-1385.
- [46] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, D. Ruch, Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory, *Progress in Polymer Science* 61 (2016) 1-28.
- [47] N.D. Alexopoulos, Z. Paragkamian, P. Poulin, S.K. Kourkoulis, Fracture related mechanical properties of low and high graphene reinforcement of epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology* 150 (2017) 194-204.

5

EFFECTO DEL PRECURSOR GRAFÍTICO EN LAS PROPIEDADES DE MATERIALES COMPUESTOS RESINA EPOXI/ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO TÉRMICAMENTE

En este capítulo se recogen los resultados más relevantes obtenidos del estudio de la influencia de las características estructurales de los óxidos de grafeno reducidos térmicamente (TRGOs), obtenidos a partir de grafitos con distinta cristalinidad en las propiedades de transporte y propiedades mecánicas de materiales compuestos resina epoxi/TRGOs.

Contenido

- 5.1. Introducción**
 - 5.2. Estudio de la dispersión**
 - 5.3. Propiedades dieléctricas**
 - 5.4. Conductividad térmica**
 - 5.5. Propiedades mecánicas**
 - 5.6. Conclusiones**
 - 5.7. Bibliografía**
-

5.1. Introducción

En el capítulo anterior se ha estudiado la influencia de la temperatura de reducción en las características intrínsecas del TRGO, composición química, morfología y estructura, que influyen en las propiedades finales del material compuesto [1]. Se ha demostrado que es posible modular las propiedades de transporte y las propiedades mecánicas del material controlando las características del MG. Sin embargo, diversos estudios ponen de manifiesto que para producir mejoras significativas en las propiedades de transporte de éstos, es necesario emplear grandes cantidades de MGs (superiores a 4 % en peso) [2-8], utilizar estructuras híbridas de diferentes materiales de carbono [9-12] o bien modificar químicamente la superficie de los mismos [13-18]. En este contexto se planteó el objetivo de disminuir la cantidad de MG necesario para producir cambios significativos en las propiedades de los materiales compuestos, mediante el empleo de otros MGs obtenidos a partir de grafitos con estructuras cristalinas diferenciadas (Capítulo 3.3).

No obstante, existen otros factores que pueden influir en la síntesis y propiedades del MG que se necesitan estudiar con el objetivo de obtener materiales compuestos avanzados. Por ello, el objetivo de este capítulo se centra en analizar el efecto de la naturaleza y estructura del grafito de partida sobre las propiedades de transporte y comportamiento mecánico del material compuesto de resina epoxi/MG. Para ello se han usado 4 grafitos, tres comerciales: Gr N1 (Grafito natural, < 100 μm , Asbury Carbon,) Gr N2 (Grafito natural flake, <500 μm , Sigma Aldrich) y Gr S1 (grafito sintético, < 20 μm , Sigma Aldrich), y uno sintetizado en el laboratorio a partir de coque carboquímico (Gr S2).

Los cuatro grafitos se oxidaron por el método de Hummers modificado [19-21], y los correspondientes óxidos de grafito se exfoliaron por calentamiento rápido a 300 °C y por último, se redujeron térmicamente en un horno horizontal a 1000 °C [1]. La caracterización completa de estos materiales se ha detallado en el capítulo 3 de esta memoria. Los parámetros morfológicos y estructurales más representativos de estos materiales se resumen en la Tabla 5.1. Así, en función del tipo de grafito, los TRGOs se han denominado como TRGO-1000 N1 (grafito natural), TRGO-1000 N2 (grafito natural flake), TRGO-1000 S1 (grafito sintético) y TRGO-1000 S2 (grafito sintetizado en el laboratorio).

Tabla 5.1. Parámetros morfológicos y estructurales más representativos de los TRGOs empleados en este estudio

	Muestra	$C_{sp^2}^a$	I_D/I_G^b	n^c	R_π^d	S_{BET}^e ($m^2 g^{-1}$)	TLM^f (μm)
TRGO-1000	N1	75.9	1.35	7	3.91	500	0.95
	N2	77.3	1.05	8	4.20	218	1.62
	S1	67.8	1.48	5	3.00	467	0.56
	S2	75.1	1.49	5	3.46	450	0.89

^a Contribución de carbono con hibridación sp^2 (XPS)

^b Relación de intensidades D/G calculadas a partir del espectro Raman

^c Número de capas estimado por XRD

^d Factor de aromaticidad calculado mediante XRD

^e Área superficial específica BET

^f Tamaño lateral medio de los óxidos de grafeno obtenidos a partir de la oxidación de los grafitos precursores

Los nanofluidos se prepararon siguiendo el mismo protocolo descrito en el capítulo anterior, mediante mezclado en calandra de la resina epoxi y el MG durante 50 minutos. En este capítulo, se utilizó una resina de infusión de baja viscosidad, RGS RIM 135, porque la idea era utilizar estos sistemas para preparar materiales compuestos jerárquicos de fibra de carbono continua para aplicaciones aeronáuticas. Los materiales se curaron usando el procedimiento empleado en el anterior capítulo y siguiendo las recomendaciones del proceso de curado del proveedor de la resina. Se analizó la dispersión del TRGO en la resina sin curar, así como las propiedades de transporte y las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

5.2. Estudio de la dispersión

En primer lugar, se realizó el estudio de la dispersión de los TRGOs en los nanofluidos mediante microscopía óptica de las suspensiones a diferentes aumentos (Figura 5.1 y Figura 5.2). En general, todos los TRGOs muestran una dispersión homogénea en la resina, si bien las micrografías muestran diferencias significativas entre las diferentes nanopartículas. En concordancia con los resultados observados en el capítulo anterior, el factor predominante para alcanzar una óptima dispersión de las nanopartículas en la resina epoxi, es su área superficial específica. Cuanto mayor es el área superficial del TRGO mejor en su dispersión en la resina epoxi, ya que promueve la intercalación de las cadenas de la resina entre las láminas de grafeno, evitando así, la formación de aglomerados. Por ello, en el caso del TRGO-1000 N2, se observa la presencia de grandes agregados, además de otros de menor tamaño distribuidos homogéneamente en la resina epoxi. Este hecho puede atribuirse a la menor interacción entre dicho material gráfénico y la matriz al tratarse el grafito de partida de un material más compacto que impide la exfoliación completa del material [22].

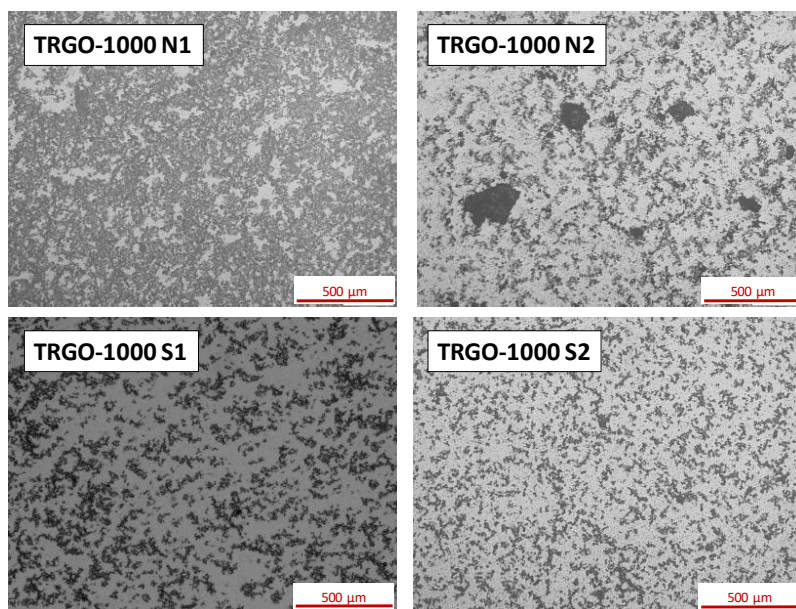


Figura 5.1. Imágenes de microscopía óptica de las dispersiones de los diferentes TRGOs (0.52 % en volumen) en los nanofluidos (10x aumentos)

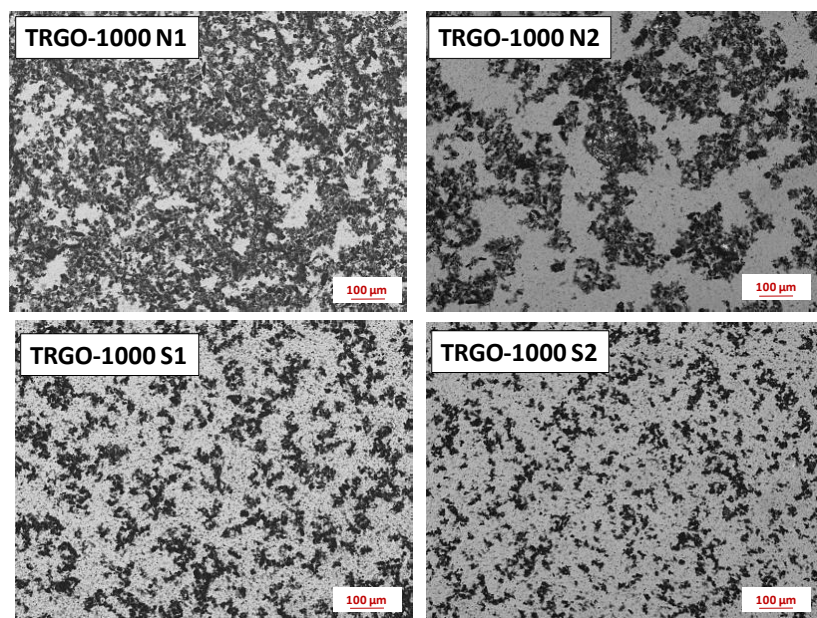


Figura 5.2. Imágenes de microscopía óptica de las dispersiones de los diferentes TRGOs (0.52 % en volumen) en los nanofluidos (20x aumentos)

Además, se llevó a cabo el estudio morfológico de los materiales compuestos curados, en estado sólido, mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura 5.3), para analizar la distribución de las láminas de los TRGOs en la resina. En todos los casos, se observó la presencia de pequeños aglomerados de láminas de material grafénico diseminadas en la resina de manera homogénea sin apreciarse diferencias significativas entre los TRGOs. Sin embargo, en el caso del material compuesto reforzado con TRGO-1000 N1, se apreció un mayor número de zonas con presencia de láminas de grafeno desordenadas e interconectadas en consonancia con las dispersiones observadas por microscopía óptica.

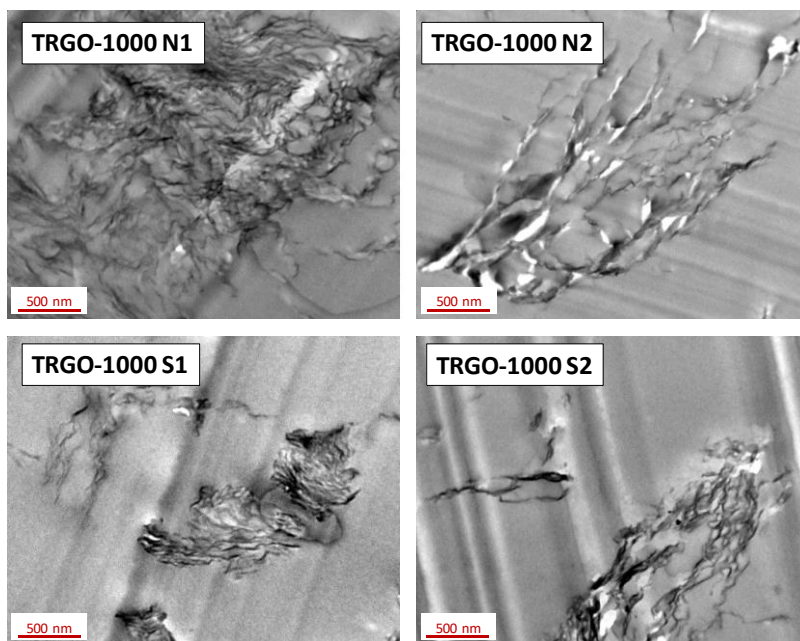


Figura 5.3. Imágenes obtenidas por (TEM) de los diferentes materiales compuestos curados reforzados con un 1.04 % en volumen de TRGO

5.3. Propiedades dieléctricas

Una vez analizada la dispersión de los TRGOs en la resina, se evaluaron las propiedades dieléctricas de los materiales compuestos mediante medidas de espectroscopia de impedancia en función de la frecuencia. Además, se calculó la conductividad eléctrica del material teniendo en cuenta la geometría de la muestra y el módulo complejo de la impedancia. La conductividad eléctrica y permitividad en función de la frecuencia de los materiales compuestos resina epoxi/TRGO, a diferentes concentraciones, se muestran en las Figuras 5.4 y 5.5, respectivamente.

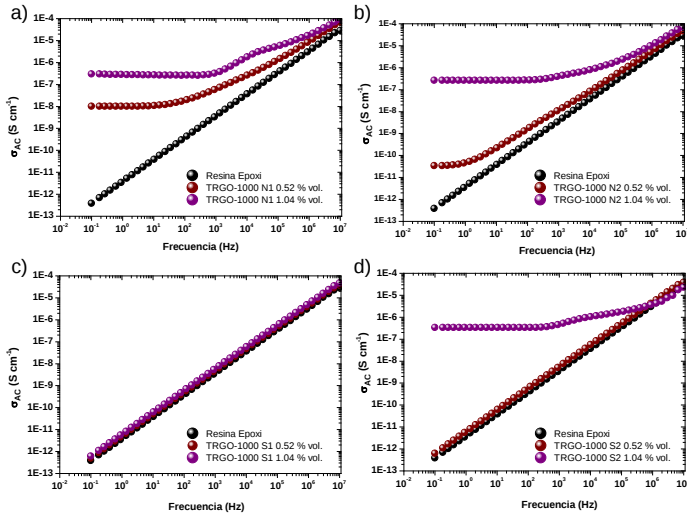


Figura 5.4. Conductividad eléctrica (AC) frente a la frecuencia de los diferentes materiales compuestos

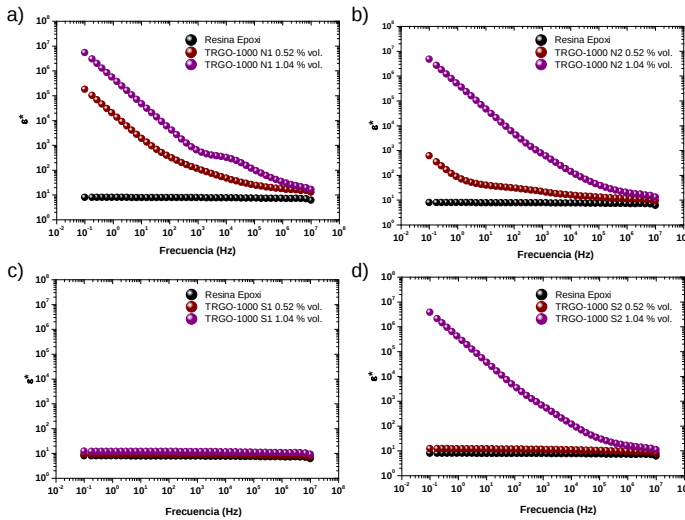


Figura 5.5. Permitividad compleja (ϵ^*) frente a la frecuencia de los diferentes materiales compuestos

Como se observa en la Figura 5.4, los espectros de conductividad presentan un comportamiento característico de los sistemas bifásicos ya que por debajo de una concentración de refuerzo (TRGO-1000), la conductividad alterna (CA) depende linealmente de la frecuencia y, por encima de ella, dicha conductividad se vuelve independiente de la frecuencia. Por otro lado, los espectros de permitividad eléctrica (Figura 5.5) presentan un comportamiento opuesto ya que, por debajo del umbral de percolación eléctrica, la permitividad es independiente de la frecuencia, mientras que por encima de dicho umbral se observa una relación lineal. Como se comentó en el anterior capítulo, este comportamiento se explica mediante la teoría de la percolación [23], que establece que por debajo de una concentración crítica o umbral de percolación, las partículas de refuerzo conductoras quedan aisladas individualmente en la matriz aislante y que, por encima de dicha concentración, las probabilidades de conexión entre las partículas de refuerzo aumentan, construyéndose así una red de conducción eléctrica.

El transporte eléctrico en polímeros reforzados con partículas conductoras, como en este caso, se debe a la conducción vía efecto túnel a través de las separaciones interpartícula en la red. A partir del umbral de percolación en el que las partículas de refuerzo están interconectadas y separadas por distancias del orden de los nanómetros se produce dicho efecto. Una concentración adicional de la red de partículas puede producir un aumento de la conductividad eléctrica hasta llegar a una saturación, en el que se alcanza una conductividad eléctrica límite muy por debajo de la conductividad eléctrica intrínseca de los materiales de refuerzo [24].

Por los resultados obtenidos, es evidente que el grafito precursor utilizado en la síntesis del TRGO influye de manera decisiva en las propiedades de transporte del material compuesto. Los materiales preparados con TRGO proveniente de grafito natural alcanzan la red de percolación eléctrica a una menor concentración de refuerzo, 0.52 % en volumen, con valores de conductividad de $1.01 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ para el TRGO-1000 N1 y $3.41 \cdot 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ para el TRGO-1000 N2. Este mejor comportamiento del grafito natural se puede deber a la propia morfología del material grafénico. La rugosidad de las láminas de grafeno puede dificultar la correcta conducción eléctrica a través del material [25]. Los TRGOs provenientes de grafito natural presentan láminas más planas y con menor número de defectos en su plano basal, que favorecen la conducción eléctrica. Otro aspecto a considerar es el tamaño de las láminas de los TRGOs como consecuencia de las diferencias en los tamaños de cristal de los grafitos de partida. Debido a la complejidad y rugosidad

de los TRGOs, no se ha podido obtener una medida fiable de sus tamaños de láminas por AFM, aunque sí se observaron significativas diferencias en los óxidos de grafeno correspondientes. Los óxidos de grafeno procedentes de grafito natural tienen tamaños de cristal superiores que favorecen la conducción eléctrica del material [26]. El mejor comportamiento eléctrico del TRGO-1000 N1 respecto al N2, se debe a su mayor área superficial BET, que como se demostró en el capítulo anterior, es un factor determinante en la dispersión de la nanopartícula y en consecuencia, en las propiedades de transporte del material compuesto [1, 27].

Por su parte, los TRGOs obtenidos de grafitos sintéticos requieren una mayor concentración de nanopartículas, 1.04 % en volumen para alcanzar la red de percolación eléctrica, incluso, el TRGO obtenido del grafito sintético comercial no muestra conductividad a esta concentración. A pesar de que ambos grafitos sintéticos muestran una composición química y áreas específicas superficiales similares, tienen diferencias estructurales que justifican este diferente comportamiento. Así, el TRGO-1000 S2 tiene una mayor restauración aromática y un mayor tamaño de lámina del óxido de grafeno, que favorecen el transporte de electrones a través de la resina.

Cabe destacar que el TRGO-1000 S2, proveniente de un grafito sintético de producción propia, da lugar a un material compuesto con un valor de conductividad eléctrica similar al de los materiales con TRGO-1000 N1 y TRGO-1000 N2, obtenidos a partir de grafitos naturales, empleando un 1.04 % en volumen. Se puede concluir que una vez alcanzada la percolación, la conductividad eléctrica de los TRGOs obtenidos a altas temperaturas de reducción ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) es independiente del grafito precursor usado en la síntesis [28].

5.4. Conductividad térmica

Otra de las propiedades de transporte estudiadas de los materiales compuestos obtenidos fue la conductividad térmica en estado estacionario a varias temperaturas ($15\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $75\text{ }^{\circ}\text{C}$). En la Figura 5.6 aparecen representados los valores de conductividad térmica (κ) para la resina epoxi empleada, así como para los materiales compuestos obtenidos empleando los diferentes TRGOs como refuerzo al 0.52 % y 1.04 % en volumen.

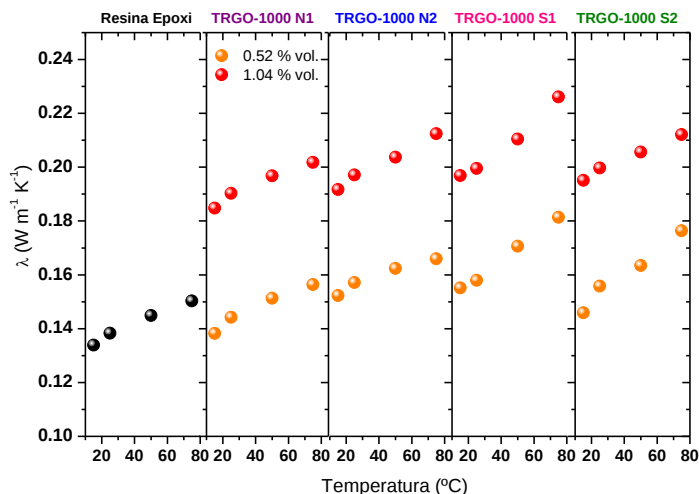


Figura 5.6. Conductividad térmica (λ) en función de la temperatura de los materiales compuestos empleando diferentes TRGOs (0.52 y 1.04 % en volumen) como refuerzo. Se ha incluido la resina epoxi sin reforzar con fines comparativos

Como se comentó anteriormente en el Capítulo 4, la conductividad térmica de los materiales compuestos resina epoxi/MG viene determinada tanto por las interfaces existentes entre el material de refuerzo y la matriz, como por la dispersión de dichos MGs en la resina, así como por la conductividad térmica intrínseca de los materiales carbonosos [29]. Además, otros factores como la restauración aromática de las láminas, la rugosidad [30], el número de láminas [31] de los materiales grafénicos así como la funcionalización superficial de las mismas [2, 15, 32-34] contribuyen en el transporte de fonones a través del material.

Aunque ha quedado demostrada la existencia de diferencias significativas en la morfología y estructura de los diferentes TRGOs, no se encontraron diferencias en el comportamiento de la conductividad térmica de los materiales compuestos. Este hecho se puede atribuir a la baja relación de intensidades I_D/I_G de los TRGOs, calculada a partir de los correspondientes espectros Raman, que no han alcanzado la restauración aromática necesaria para observar mejoras significativas en la conductividad térmica [1].

Por otro lado, se observó que estos materiales presentan una tendencia lineal en el valor de la conductividad térmica (λ) con respecto a la temperatura de medida. Este comportamiento está relacionado con la estructura interna del material compuesto ya que,

a medida que la temperatura se acerca a su temperatura de curado (70 °C), la rigidez del material disminuye, aumentando la libertad de movimiento de las cadenas poliméricas, y favoreciendo así la conducción de los fonones a través de la matriz y del refuerzo grafénico [35].

5.5. Propiedades mecánicas

El comportamiento a tracción de los diferentes materiales compuestos investigados se muestra en la Tabla 5.2. La resina empleada en este estudio, RGS RIM 135, se caracteriza por ser un material con una alta resistencia a tracción y un elevado módulo de Young. Además, es muy empleada en la fabricación de materiales compuestos de fibra larga [36-38] mediante procesos de infusión, debido a su baja viscosidad y altos tiempos de gel.

A pesar de que la tendencia observada en los materiales compuestos obtenidos es similar, sí se observan ligeras diferencias entre ellos. Los materiales compuestos con una mejora más significativa del módulo de Young (~27 % respecto a la resina) son los reforzados con TRGOs obtenidos a partir de grafitos naturales, TRGO-1000 N1 y TRGO-1000 N2, con una concentración de refuerzo del 1.04 % en volumen (Figura 5.7).

Tabla 5.2. Propiedades mecánicas de los distintos materiales compuestos

<i>Muestra</i>		<i>Módulo de Young (GPa)</i>	<i>Resistencia Máxima (MPa)</i>
Resina Epoxi		2.94 ± 0.19	52.1 ± 3.8
TRGO-1000	N1	0.52	3.31 ± 0.19
	(% vol.)	1.04	3.75 ± 0.12
	N2	0.52	3.22 ± 0.10
	(% vol.)	1.04	3.72 ± 0.21
	S1	0.52	2.53 ± 0.10
	(% vol.)	1.04	3.24 ± 0.07
	S2	0.52	3.41 ± 0.20
	(% vol.)	1.04	3.49 ± 0.20

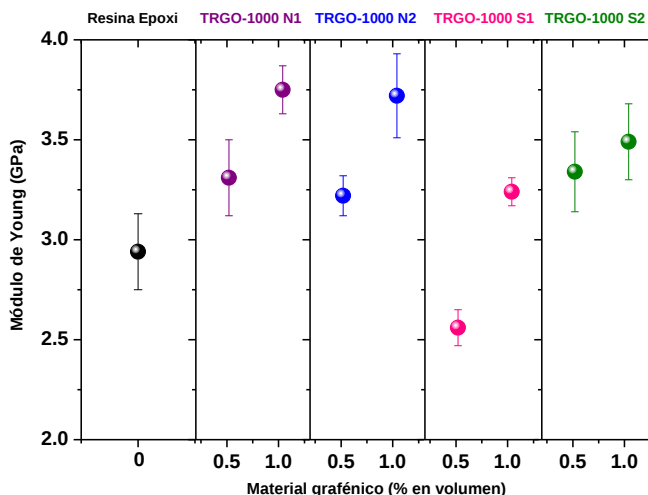


Figura 5.7. Variación del módulo de Young de los diferentes materiales compuestos

La buena dispersión del TRGO-1000 N1 formando redes interconectadas efectivas (Figuras 5.1 - 5.3), gracias a su elevada área superficial específica ($500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), puede contribuir a la mejora de las propiedades mecánicas [27]. Sin embargo, otras características estructurales y morfológicas del TRGO están influyendo en su comportamiento mecánico ya que el TRGO-1000 N2 con una relativa baja área superficial de $218 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ muestra un buen efecto reforzante. Este hecho inesperado se puede explicar atendiendo a dos características del nanomaterial: i) la presencia de un 3.0 % en peso de grupos oxigenados residuales en su plano basal que contribuye de forma positiva a interaccionar con la resina epoxi [1, 39-41] y ii) el gran tamaño lateral de las láminas de grafeno. Se ha demostrado que cuanto mayor es el tamaño de las láminas mayor es su efecto reforzante [27, 42-44]. Este hecho parece corroborarse atendiendo al menor efecto reforzante del TRGO-1000 S1, cuyas láminas presentaron el menor tamaño, como se comentó en el capítulo 3, dando lugar a una menor mejora de las propiedades mecánicas del material.

Por último, se llevó a cabo la caracterización morfológica de la fractura de los materiales ensayados a tracción, mediante microscopía electrónica de barrido, SEM (Figura 5.8). En la parte superior de la imagen se muestra la resina epoxi sin reforzar, en la que se observan patrones de líneas regulares de fractura característica de una propagación de grieta sin impedimentos. En presencia del refuerzo, la superficie fracturada adquiere una gran rugosidad debido a la presencia de un gran número de grietas, hecho que

ha sido observado en otros estudios [27, 44, 45] y que se asocia al impedimento que el TRGO opone a la propagación de la grieta. En general, no se observan diferencias significativas en la rugosidad de las muestras fracturadas, salvo en el caso del material compuesto reforzado con TRGO-1000 N2, en el que se observan zonas reforzadas con MG de gran tamaño similares a los observados por microscopía óptica en las suspensiones sin curar.

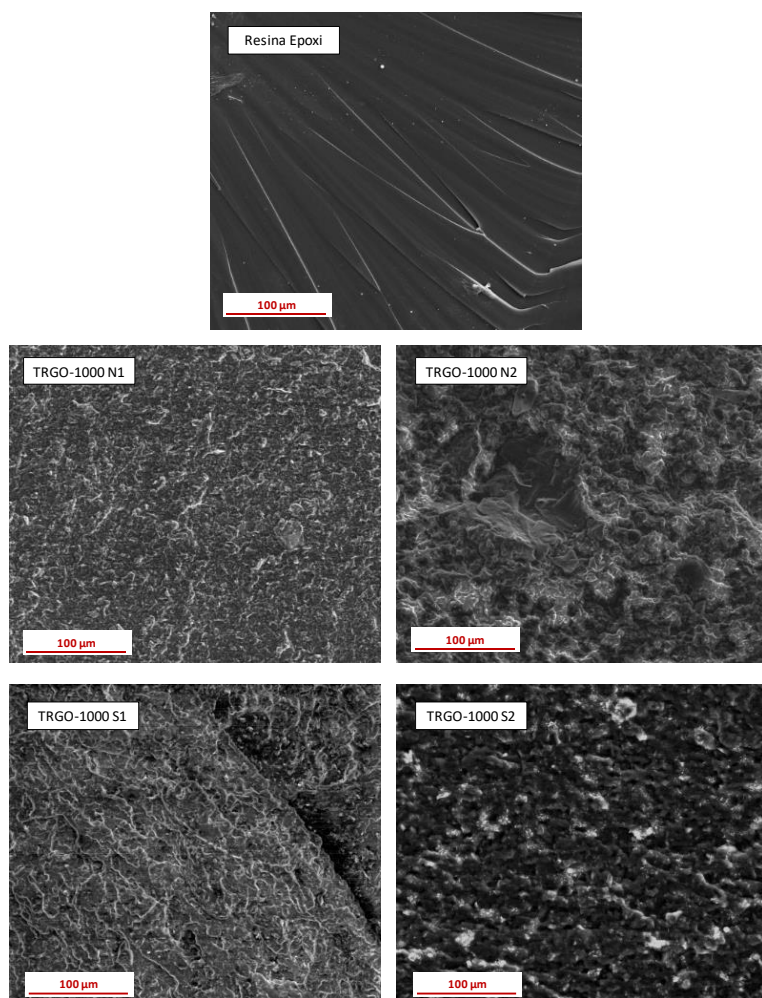


Figura 5.8. Imágenes SEM de la superficie de fractura de los materiales compuestos ensayados a tracción (reforzados con un 1.04 % en volumen de TRGO)

5.6. Conclusiones

Se ha demostrado que el grafito precursor influye en la morfología y estructura del TRGO y con ello, en las propiedades de transporte y mecánicas de materiales compuestos de resina epoxi. Así, los TRGOs con un mayor tamaño lateral de lámina y un menor número de defectos estructurales alcanzan la red de percolación eléctrica a una menor concentración, 0.52 % en volumen. No obstante, se ha observado que una vez alcanzada la percolación eléctrica, el valor de la conductividad del material reforzado con TRGOs obtenidos a altas temperaturas de reducción (1000 °C) es independiente del grafito precursor usado en la síntesis.

Se ha confirmado que el factor estructural del TRGO predominante para obtener materiales compuestos con una alta conductividad térmica es una elevada restauración aromática, para lo que es necesario reducir térmicamente el óxido de grafeno a muy altas temperaturas.

Finalmente, se ha comprobado que además del área superficial BET y el contenido de grupos oxigenados, el tamaño de lámina del TRGO es un factor determinante para actuar como un efectivo agente reforzante. Aunque las diferencias encontradas no son suficientemente significativas, se observa que los materiales compuestos reforzados con los TRGOs con un mayor tamaño de partícula muestran mejores propiedades mecánicas.

5.7. Bibliografía

- [1] R. Sánchez-Hidalgo, V. Yuste-Sanchez, R. Verdejo, C. Blanco, M.A. Lopez-Manchado, R. Menéndez, Main structural features of graphene materials controlling the transport properties of epoxy resin-based composites, *European Polymer Journal* 101 (2018) 56-65.
- [2] J. Gu, X. Yang, Z. Lv, N. Li, C. Liang, Q. Zhang, Functionalized graphite nanoplatelets/epoxy resin nanocomposites with high thermal conductivity, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 92 (2016) 15-22.
- [3] W. Yi, Y. Jinhong, D. Wen, S. Yingze, W. Dong, Z. Liming, J. Nan, Enhanced thermal and electrical properties of epoxy composites reinforced with graphene nanoplatelets, *Polymer Composites* 36(3) (2015) 556-565.
- [4] D. Zhu, Y. Qi, W. Yu, L. Chen, M. Wang, H. Xie, Enhanced thermal conductivity for graphene nanoplatelets/epoxy resin composites, *Journal of Thermal Science and Engineering Applications* 10(1) (2017) 011011-5.
- [5] Y. Sun, L. Chen, J. Lin, P. Cui, M. Li, X. Du, Thermal conductivity of epoxy composites filled by thermally reduced graphite oxide with different reduction degree, *Journal of Composite Materials* 51(12) (2017) 1743-1752.
- [6] S.I. Abdullah, M.N.M. Ansari, Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites, *Housing and Building National Research Center Journal* 11(2) (2015) 151-156.
- [7] R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, S.G. Prolongo, A. Ureña, Graphene nanoplatelets coated glass fibre fabrics as strain sensors, *Composites Science and Technology* 146 (2017) 59-64.
- [8] R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, M. Campo, A. Ureña, Strain sensing based on multiscale composite materials reinforced with graphene nanoplatelets, *Journal of Visualized Experiments* (117) (2016) e54512.
- [9] H. Im, J. Kim, Thermal conductivity of a graphene oxide-carbon nanotube hybrid/epoxy composite, *Carbon* 50(15) (2012) 5429-5440.

- [10] L. Yue, G. Pircheraghi, S.A. Monemian, I. Manas-Zloczower, Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – dispersion and synergy effects, *Carbon* 78 (2014) 268-278.
- [11] Y. Aiping, R. Palanisamy, S. Xiaobo, B. Elena, I.M. E., H.R. C, Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet – carbon nanotube filler for epoxy composites, *Advanced Materials* 20(24) (2008) 4740-4744.
- [12] S.G. Prolongo, R. Moriche, A. Ureña, S. Flórez, I. Gaztelumendi, C. Arribas, M.G. Prolongo, Carbon nanotubes and graphene into thermosetting composites: Synergy and combined effect, *Journal of Applied Polymer Science* 135(28) (2018) 46475.
- [13] K. Joonhui, C. Jaemin, J.G. Hoon, Y.S. Chan, R. Seongwoo, H.S. Hyung, Fabrication of graphene nanoplatelet/epoxy nanocomposites for lightweight and high strength structural applications, *Particle & Particle Systems Characterization* (2018) 1700412.
- [14] S. Bose, A. Das, S. Basu, T. Drzal Lawrence, Covalent functionalization of graphene using polyacryloyl chloride and performance of functionalized graphene–epoxy nanocomposite, *Polymer Composites* (2017) 1-9.
- [15] S. Chhetri, C. Adak Nitai, P. Samanta, K. Mallisetty Phani, C. Murmu Naresh, T. Kuila, Interface engineering for the improvement of mechanical and thermal properties of covalent functionalized graphene/epoxy composites, *Journal of Applied Polymer Science* 135(15) (2017) 46124.
- [16] B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, M.H. Mohamadzadeh Moghadam, R. Miraftab, Impact of size-controlled p-phenylenediamine (PPDA)-functionalized graphene oxide nanosheets on the GO-PPDA/Epoxy anti-corrosion, interfacial interactions and mechanical properties enhancement: Experimental and quantum mechanics investigations, *Chemical Engineering Journal* 335 (2018) 737-755.
- [17] S.M. Suresh Kumar, K. Subramanian, Enhancement in mechanical, thermal, and dielectric properties of functionalized graphene oxide reinforced epoxy composites, *Advances in Polymer Technology* 37(2) (2016) 612-621.
- [18] C.-C. Teng, C.-C.M. Ma, C.-H. Lu, S.-Y. Yang, S.-H. Lee, M.-C. Hsiao, M.-Y. Yen, K.-C. Chiou, T.-M. Lee, Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites, *Carbon* 49(15) (2011) 5107-5116.

- [19] C. Botas, Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Aplicación en almacenamiento de energía, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2013, p. 312.
- [20] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, M.D. Gutiérrez, P. Ares, R. Zamani, J. Arbiol, J.R. Morante, R. Menéndez, Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure, *RSC Advances* 2(25) (2012) 9643-9650.
- [21] P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, P. Blanco, Z. González, L. Fernández-García, U. Sierra, M. Granda, A. Páez, R. Menéndez, Tuning graphene properties by a multi-step thermal reduction process, *Carbon* 90 (2015) 160-163.
- [22] R. Konnola, J. Joji, J. Parameswaranpillai, K. Joseph, Structure and thermo-mechanical properties of CTBN-grafted-GO modified epoxy/DDS composites, *RSC Advances* 5(76) (2015) 61775-61786.
- [23] S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N.H. Tai, L. Schlagenhauf, F.A. Nüesch, B.T.T. Chu, Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites, *Carbon* 50(15) (2012) 5380-5386.
- [24] I. Mutlay, L.B. Tudoran, Percolation behavior of electrically conductive graphene nanoplatelets/polymer nanocomposites: theory and experiment, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 22(5) (2014) 413-433.
- [25] R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, M.J. Sayagués, A. Ureña, Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods, *Composites Part B: Engineering* 72 (2015) 199-205.
- [26] S.G. Prolongo, A. Jiménez-Suárez, R. Moriche, A. Ureña, Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites, *European Polymer Journal* 53 (2014) 292-301.
- [27] J.M. Vazquez-Moreno, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, L. Fernández-García, C. Blanco, R. Menéndez, Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites, *European Polymer Journal* 93 (2017) 1-7.
- [28] A.M. Pérez-Mas, Diseño y optimización de la estructura y propiedades de materiales grafénicos, Tesis Doctoral, Dpto. Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad de Oviedo, 2017.

- [29] H. Chen, V.V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen, Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications, *Progress in Polymer Science* 59 (2016) 41-85.
- [30] K. Chu, W.-s. Li, H. Dong, Role of graphene waviness on the thermal conductivity of graphene composites, *Applied Physics A* 111(1) (2013) 221-225.
- [31] X. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, Y.-B. He, J.-K. Kim, Multilayer graphene enables higher efficiency in improving thermal conductivities of graphene/epoxy composites, *Nano Letters* 16(6) (2016) 3585-3593.
- [32] T. Zhou, F. Liu, K. Suganuma, S. Nagao, Use of graphene oxide in achieving high overall thermal properties of polymer for printed electronics, *RSC Advances* 6(25) (2016) 20621-20628.
- [33] Y. Wang, H.F. Zhan, Y. Xiang, C. Yang, C.M. Wang, Y.Y. Zhang, Effect of covalent functionalization on thermal transport across graphene–polymer interfaces, *The Journal of Physical Chemistry C* 119(22) (2015) 12731-12738.
- [34] X. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, J.-K. Kim, Effect of functionalization on thermal conductivities of graphene/epoxy composites, *Carbon* 108 (2016) 412-422.
- [35] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, D. Ruch, Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory, *Progress in Polymer Science* 61 (2016) 1-28.
- [36] J.S. Tate, A.T. Akinola, S. Espinoza, S. Gaikwad, D.K. Kannabiran Vasudevan, S. Sprenger, K. Kumar, Tension–tension fatigue performance and stiffness degradation of nanosilica-modified glass fiber-reinforced composites, *Journal of Composite Materials* 52(6) (2018) 823-834.
- [37] K. Küchler, E. Staiger, R.D. Hund, O. Diestel, M. Kirsten, C. Cherif, Local repair procedure for carbon fiber reinforced plastics by refilling with a thermoset matrix, *Journal of Applied Polymer Science* 133(6) (2015).
- [38] M. Ashir, A. Nocke, A. Bulavinov, R. Pinchuk, C. Cherif, Influence of defined amount of voids on the mechanical properties of carbon fiber reinforced plastics, *Polymer Composites* 0(0) (2018).

- [39] H.B. Kulkarni, P. Tambe, G. M. Joshi, Influence of covalent and non-covalent modification of graphene on the mechanical, thermal and electrical properties of epoxy/graphene nanocomposites: a review, *Composite Interfaces* 25(5-7) (2018) 381-414.
- [40] V.D. Punetha, S. Rana, H.J. Yoo, A. Chaurasia, J.T. McLeskey, M.S. Ramasamy, N.G. Sahoo, J.W. Cho, Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene, *Progress in Polymer Science Supplement C* 67 (2017) 1-47.
- [41] J. Li, M.L. Sham, J.-K. Kim, G. Marom, Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology* 67(2) (2007) 296-305.
- [42] J. Kim, J. Kim, S. Song, S. Zhang, J. Cha, K. Kim, H. Yoon, Y. Jung, K.-W. Paik, S. Jeon, Strength dependence of epoxy composites on the average filler size of non-oxidized graphene flake, *Carbon* 113 (2017) 379-386.
- [43] P. May, U. Khan, A. O'Neill, J.N. Coleman, Approaching the theoretical limit for reinforcing polymers with graphene, *Journal of Materials Chemistry* 22(4) (2012) 1278-1282.
- [44] N.D. Alexopoulos, Z. Paragkamian, P. Poulin, S.K. Kourkoulis, Fracture related mechanical properties of low and high graphene reinforcement of epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology* 150 (2017) 194-204.
- [45] M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, M. Sangermano, Epoxy-Graphene UV-cured nanocomposites, *Polymer* 52(21) (2011) 4664-4669.

6

MATERIALES COMPUESTOS SILICONA/ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO TÉRMICAMENTE

En este capítulo se recogen los resultados más relevantes en el estudio de la influencia de la temperatura de reducción del óxido de grafeno en las propiedades mecánicas y de transporte de materiales compuestos silicona/óxido de grafeno reducido térmicamente

Contenido

- 6.1. **Introducción**
 - 6.2. **Estudio morfológico**
 - 6.3. **Propiedades mecánicas**
 - 6.4. **Propiedades dieléctricas**
 - 6.5. **Conductividad térmica**
 - 6.6. **Conclusiones**
 - 6.7. **Bibliografía**
-

6.1. Introducción

Los elastómeros de silicona poseen atractivas propiedades como una excelente elasticidad, gran resistencia al calor, una baja conductividad térmica, además de ser aislantes eléctricos. Estas propiedades han permitido emplear este material en diversas aplicaciones como dispositivos electrónicos, industria aeroespacial, automovilística o como material de construcción [1]. Sin embargo, presenta un gran inconveniente que es su baja resistencia a tracción que limita su aplicabilidad. Con la finalidad de mejorar este comportamiento, se ha intentado reforzar la silicona con diversos tipos de materiales de carbono como negro de carbono [2] y nanotubos de carbono [3-5]. En los últimos años, ha aumentado exponencialmente el número de estudios que emplean diferentes materiales grafénicos (MGs) como refuerzo de elastómeros de silicona. Song y col. [6] emplearon nanoláminas de grafeno como refuerzo consiguiendo un aumento del 50 % en la conductividad térmica así como un incremento del 143 % en la resistencia a tracción con hasta 8 pcc (partes por cien de caucho) de refuerzo. Zhang y col. [7] obtuvieron mejoras de hasta un 57 % en la conductividad térmica, además de mejorar el comportamiento elástico de la silicona empleando 2 pcc de nanoláminas de grafeno funcionalizadas previamente con silanos.

Varios autores han empleado también óxidos de grafeno reducidos térmicamente (TRGOs) en un amplio rango de temperaturas, 120 °C- 220 °C [8], 350 °C y 1050 °C [9] con mejoras significativas tanto en la resistividad eléctrica como en la resistencia máxima y la elongación a rotura del material compuesto.

Sin embargo, no se han llevado a cabo estudios exhaustivos que relacionen los parámetros estructurales y morfológicos de los materiales grafénicos con las propiedades finales del material compuesto. Por ello, en este estudio se han seleccionado seis TRGOs obtenidos bajo condiciones controladas modulando su composición química, funcionalización y estructura, para ser empleados como refuerzo de un elastómero de silicona con los siguientes objetivos: (i) estudiar la morfología de los materiales compuestos silicona/TRGO mediante técnicas microscópicas y reológicas (ii) evaluar las propiedades mecánicas relacionando su comportamiento con la composición química y estructural de los TRGOs empleados como refuerzo y (iii) analizar el comportamiento de sus propiedades de transporte (conductividades eléctrica y térmica) atendiendo a su dispersabilidad en la matriz polimérica y a la estructura intrínseca del TRGO.

En la Tabla 6.1 aparecen resumidos los parámetros más característicos de los TRGOs que se han empleado como refuerzo de la silicona. Estos materiales, cuya caracterización está recogida en el Capítulo 3 (apartado 3.2.), presentan diferencias significativas en cuanto a la cantidad de oxígeno presente, morfología y estructura.

Tabla 6.1. Parámetros morfológicos y estructurales más representativos de los TRGOs empleados en este estudio

<i>Muestra</i>	<i>O (%)^a</i>	<i>Csp² (%)^b</i>	<i>n^c</i>	<i>S_{BET}^d (m² g⁻¹)</i>	<i>I_D/I_G^e</i>
GrO	49.3	6.0	12	45	1.12
TRGO-300	30.8	43.3	4	251	1.21
TRGO-400	18.8	44.9	4	342	1.29
TRGO-500	17.4	46.9	4	400	1.19
TRGO-700	8.0	53.9	4	487	1.17
TRGO-1000	1.0	67.8	5	467	1.48
TRGO-2000	0.2	82.7	19	161	0.18

^a Contenido de oxígeno calculado por análisis elemental (% en peso)

^b Porcentaje de carbono con hibridación sp² calculado a partir de la desconvolución del espectro C1s por XPS

^c Número de láminas estimado a partir del difractograma

^d Área superficial específica calculada a partir de isoterma de adsorción empleando ecuación BET

^e Relación de intensidades D/G obtenidas por desconvolución del espectro Raman

6.2. Estudio morfológico

Con la finalidad de estudiar la dispersión de los diferentes TRGOs empleados como refuerzo, se llevó a cabo la caracterización de los materiales compuestos vulcanizados por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM-HR) (Figura 6.1). A bajos aumentos no se observan diferencias significativas en la dispersión de los TRGOS, con temperaturas de reducción entre 400 °C y 1000 °C, mostrando todos ellos una dispersión homogénea en la matriz de silicona. Sin embargo, el material compuesto reforzado con TRGO-2000 (Figura 6.1e) presenta grandes agregados con una distribución aleatoria. Estas diferencias parecen magnificarse al incrementar los

aumentos, puesto que se aprecia que los materiales compuestos con TRGO-400, 500, 700 y 1000, forman redes interconectadas con pequeñas distancias entre los agregados, mientras que el TRGO-2000 forma agregados de gran tamaño y muy ordenados, con una gran separación entre ellos, y con un mayor número de láminas, alrededor de 19 (Figuras 6.2 y 6.3), debido a un aumento de la aromaticidad de la estructura con el tratamiento térmico, como ya se determinó por difracción de rayos X. Esta morfología previene la formación de una estructura interconectada.

En la Figura 6.3 se muestra en detalle la morfología de los materiales compuestos reforzados con TRGO-1000 y TRGO-2000 y sus respectivos perfiles topográficos que revelaron el cambio morfológico, aumento del orden estructural y del número de láminas, que se produce al aumentar la temperatura en el proceso de reducción.

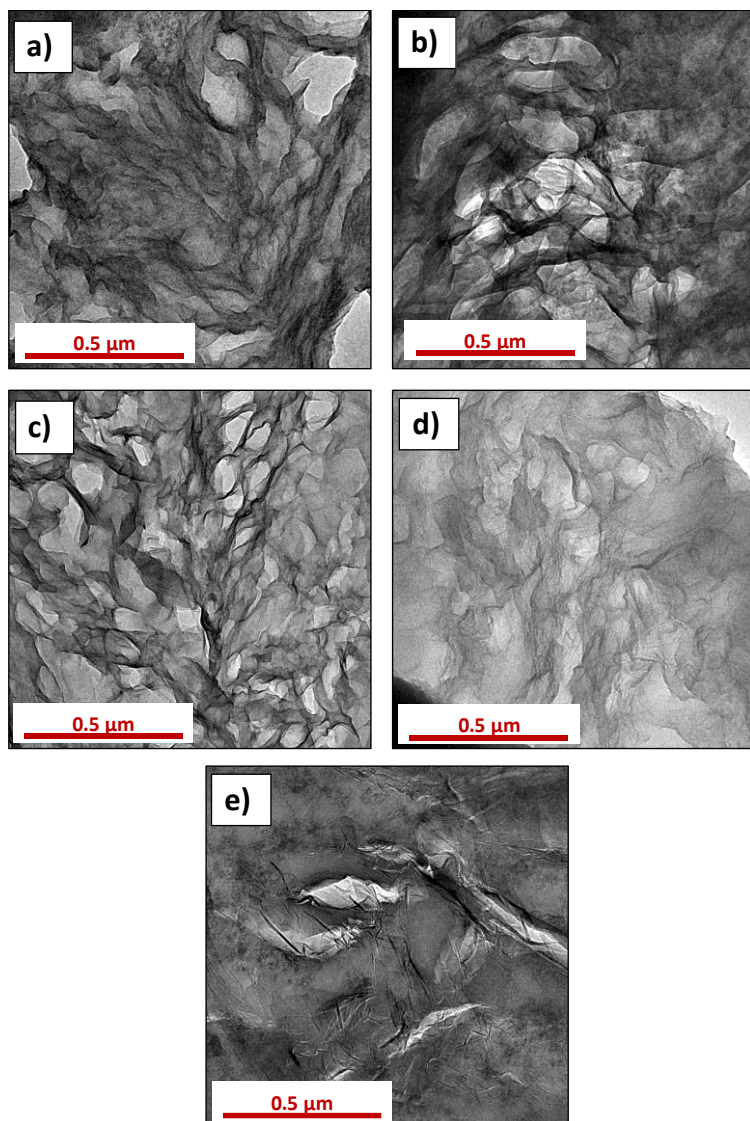


Figura 6.1. Imágenes TEM de los materiales compuestos reforzados con 5 pcc de a) TRGO-400, b) TRGO-500, c) TRGO-700, d) TRGO-1000 y e) TRGO-2000.

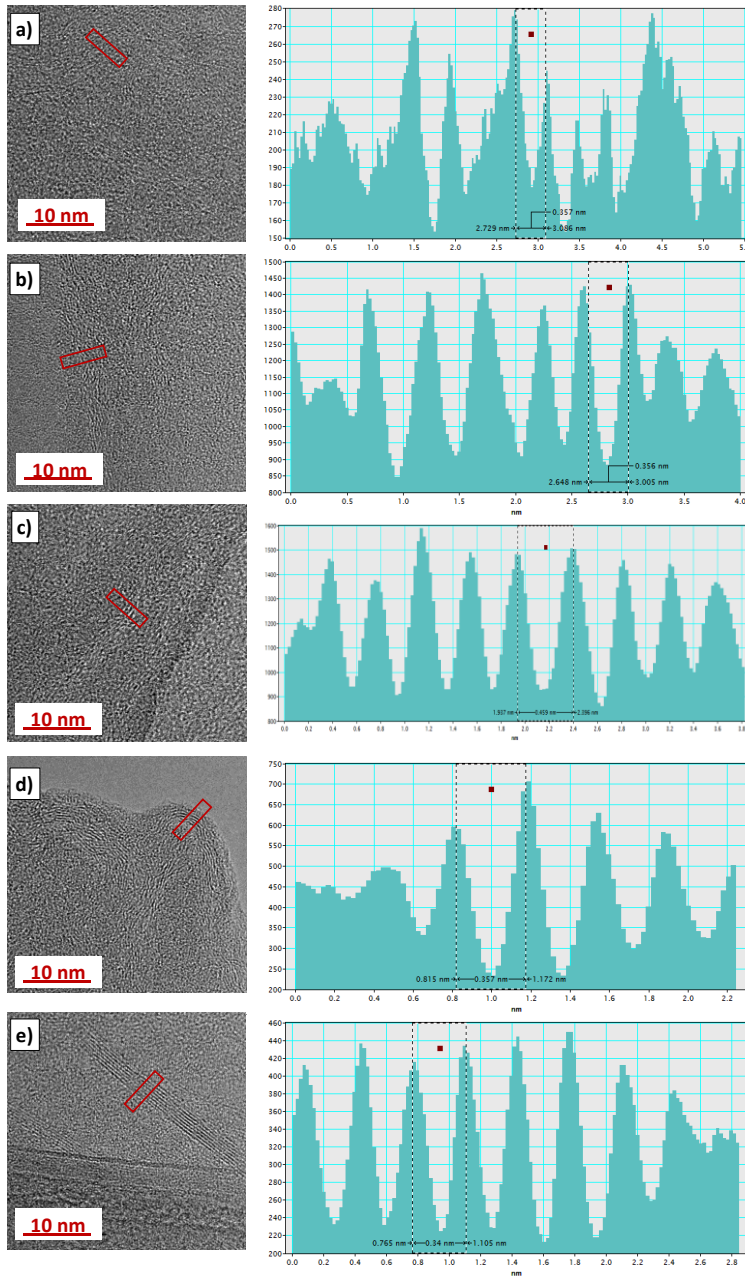


Figura 6.2. Imágenes TEM de los materiales compuestos reforzados con 5 pcc de a) TRGO-400, b) TRGO-500, c) TRGO-700, d) TRGO-1000 y e) TRGO-2000 con sus respectivos perfiles topográficos

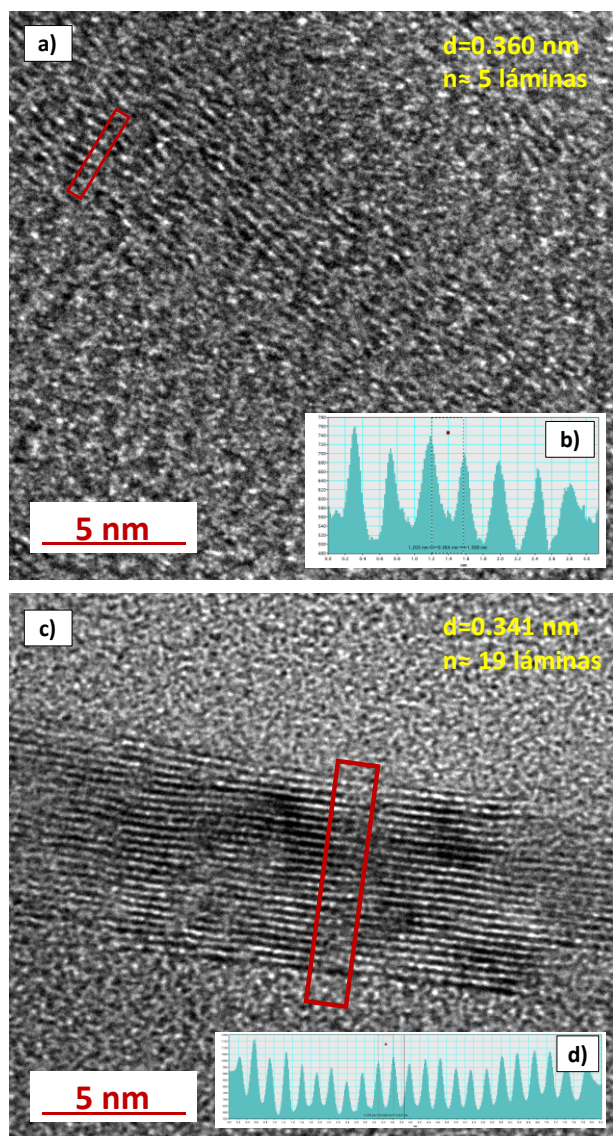


Figura 6.3. Detalle de los MGs en la matriz de silicona con sus respectivos perfiles topográficos a-b) TRGO-1000 y c-d) TRGO-2000

6.3. Propiedades mecánicas

El comportamiento a tracción de los materiales compuestos silicona/TRGO se muestra en la Tabla 6.2. Se aprecia que todos los TRGOs analizados actúan como efectivos agentes reforzantes de la silicona, aumentando el valor de la resistencia a tracción a distintas deformaciones, 50, 100, 300 y 500 %. En general, este efecto reforzante aumenta gradualmente con la concentración de refuerzo en el material compuesto. No obstante, se observan claras diferencias entre los diferentes TRGOs. Es evidente, que las características estructurales y la composición química de los TRGOs tienen una gran influencia en las propiedades mecánicas finales del material. Así, los TRGOs tratados térmicamente a 700 y 1000 °C son los más eficientes para mejorar el comportamiento mecánico de una matriz de silicona, alcanzándose mejoras de la resistencia a tracción a bajas deformaciones de más del 170 y 360 % con el TRGO-700 y TRGO-1000, respectivamente, con 5 pcc de refuerzo.

Este diferente comportamiento de los TRGOs se debe principalmente al área superficial específica BET de la nanopartícula [10], pero también, al contenido en oxígeno en su estructura. Los TRGOs-700 y 1000 exhiben una mayor área superficial BET, 487 y 467 m² g⁻¹, respectivamente, que favorecen una óptima dispersión en la matriz elastomérica (Figura 6.1). A pesar de su menor área superficial, el TRGO-1000 presenta un mejor comportamiento reforzante debido a su menor contenido en grupos funcionales de oxígeno, 1.0 % en peso respecto al 8.0 % del TRGO-700. Durante el proceso de vulcanización, el peróxido sufre una ruptura homolítica produciendo radicales. Estos radicales abstraen un átomo de hidrogeno del polímero formando un radical polimérico en un proceso conocido como reacción de abstracción. Por último, los radicales poliméricos se recombinan formando una unión covalente. Sin embargo, pueden existir numerosas reacciones secundarias que disminuyen la eficiencia del peróxido como agente de vulcanización. Algunas de estas reacciones son la propia reorganización del radical peróxido, la abstracción de átomos de hidrógeno de otro compuesto diferente al polímero o bien la oxigenación [11]. Los grupos funcionales presentes en la estructura del TRGO son susceptibles de formar reacciones secundarias paralelas en el proceso de vulcanización debido a la abstracción de protones de grupos hidroxilo o carboxilo [12], o la recombinación con grupos epóxidos del radical peróxido [13] que influyen en el proceso de vulcanización, y en consecuencia, en las propiedades mecánicas finales del material compuesto. De hecho, no fue posible vulcanizar los

materiales compuestos reforzados con los materiales grafénicos con un alto contenido de oxígeno, GrO y TRGO-300, incluso a bajas concentraciones de refuerzo, de 1 pcc.

Comparando los resultados de los materiales compuestos reforzados con TRGO-1000 y 2000, se puede concluir que el área superficial BET del TRGO es el factor determinante a la hora de modular las propiedades mecánicas de materiales compuestos de silicona/TRGO. A pesar de que el TRGO-1000 tiene una mayor cantidad de grupos oxígeno, 1.0 % en peso respecto al 0.2 % del TRGO-2000, exhibe un mayor efecto reforzante, con mejoras del 150 % en la resistencia a tracción del material a bajas deformaciones, respecto al TRGO-2000. Este efecto se debe a la mayor área superficial específica que presenta el TRGO-1000, $467 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respecto al TRGO-2000, con un área de $161 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Tabla 6.2. Resistencia a tracción (σ) a diferentes deformaciones (50, 100, 300 and 500%), resistencia máxima (σ_{Max}) y deformación a rotura (ϵ_r) de los materiales compuestos de silicona/TRGOs

<i>Muestra</i>	<i>σ_{50} (MPa)</i>	<i>σ_{100} (MPa)</i>	<i>σ_{300} (MPa)</i>	<i>σ_{500} (MPa)</i>	<i>$\sigma_{\text{Máx}}$ (MPa)</i>	<i>ϵ_r (%)</i>
Silicona	0.46±0.01	0.66±0.02	1.84±0.04	3.74±0.10	7.28±0.77	742±41
TRGO-400 (pcc)	1 0.50±0.02	0.76±0.02	2.13±0.03	4.09±0.04	6.60±0.75	682±46
	3 0.48±0.02	0.73±0.02	1.68±0.05	2.96±0.08	5.43±0.38	772±27
	5 0.56±0.01	0.85±0.01	1.72±0.01	2.82±0.03	4.19±0.17	701±27
TRGO-500 (pcc)	1 0.53±0.01	0.81±0.01	2.27±0.02	4.33±0.06	7.18±0.67	697±40
	3 0.83±0.02	1.32±0.02	3.26±0.05	5.47±0.10	6.49±0.40	579±22
	5 0.77±0.02	1.19±0.02	2.35±0.02	3.69±0.02	4.12±0.13	559±15
TRGO-700 (pcc)	1 0.52±0.02	0.79±0.03	2.29±0.06	4.46±0.10	7.25±0.32	689±20
	3 1.01±0.03	1.61±0.04	3.85±0.06	6.32±0.03	6.17±0.54	493±37
	5 1.16±0.02	1.80±0.01	3.40±0.03	--	3.73±0.14	342±19
TRGO-1000 (pcc)	1 0.61±0.02	0.94±0.02	2.70±0.03	5.18±0.08	7.28±0.49	633±29
	3 0.88±0.04	1.42±0.06	3.77±0.09	6.49±0.09	6.97±0.35	532±24
	5 1.80±0.04	3.06±0.06	--	--	6.00±0.21	247±10
TRGO-2000 (pcc)	1 0.50±0.01	0.72±0.01	1.96±0.04	3.86±0.09	7.01±0.05	710±30
	3 0.66±0.02	1.07±0.02	2.95±0.03	5.33±0.03	7.48±0.48	642±29
	5 0.74±0.02	1.25±0.02	3.04±0.03	4.98±0.03	5.99±0.21	584±18

Los resultados de los ensayos mecánicos se corroboran con los estudios reológicos llevados a cabo para determinar las curvas de vulcanización de los materiales estudiados. La Figura 6.4 representa las curvas de vulcanización de los materiales compuestos de silicona reforzados con 5 pcc de TRGO, obtenidas a 160 °C.

Estas curvas evalúan el avance de la reacción de vulcanización del elastómero en función del tiempo. La técnica mide la variación del torque generado en un proceso isotérmico como respuesta al avance de la formación de puntos de entrecruzamiento elásticamente activos entre las cadenas del polímero. A partir de las curvas, se obtiene información de los parámetros cinéticos de la reacción de vulcanización, que se detallan en la Tabla 6.3. Así, es posible determinar el tiempo que transcurre hasta alcanzar un valor de plateau máximo de torque conocido como el tiempo óptimo o tiempo necesario para alcanzar un 100 % de entrecruzamiento, o el tiempo de pre-vulcanización o de inducción conocido comúnmente como el tiempo de *scorch*, los cuales dependen de la temperatura a la cual se lleve a cabo el proceso de vulcanización.

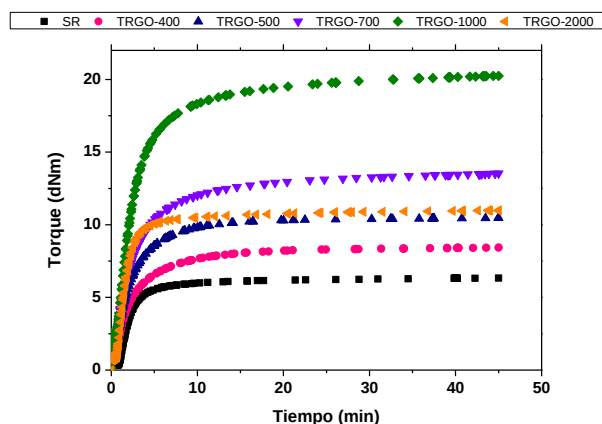


Figura 6.4. Curvas reométricas de los materiales compuestos reforzados con 5 pcc, obtenidos a 160 °C

Como se puede deducir de los resultados, los materiales compuestos reforzados con los TRGOs con una mayor área superficial BET y bajo contenido en oxígeno, son los que muestran un mayor valor del torque, siendo especialmente relevante para el TRGO-1000. Un aumento en el valor del torque está relacionado con un aumento en la densidad de

entrecruzamiento del material (v), y es de esperar también, un mejor comportamiento mecánico.

Tabla 6.3. Parámetros cinéticos de los materiales compuestos vulcanizados a 160 °C

<i>Muestra</i>		<i>S_{min}</i> (dNm)	<i>S_{máx}</i> (dNm)	<i>ΔS</i> (dNm)	<i>t_{s2}</i> (min)	<i>t₉₀</i> (min)	<i>v</i> (10 ⁴ mol cm ⁻³)
Silicona		0.43	8.03	7.61	1.15	6.65	0.68 ± 0.02
TRGO-400 (pcc)	1	0.39	7.63	7.24	1.23	7.06	0.74 ± 0.03
	3	0.63	7.95	7.32	1.43	13.76	0.79 ± 0.09
	5	1.38	8.43	7.05	1.35	10.63	0.60 ± 0.01
TRGO-500 (pcc)	1	0.37	7.85	7.48	1.29	7.02	0.79 ± 0.01
	3	0.63	10.56	9.93	1.03	8.77	1.06 ± 0.06
	5	1.58	10.48	8.90	1.14	8.49	0.84 ± 0.11
TRGO-700 (pcc)	1	0.39	8.31	7.92	1.05	6.87	0.77 ± 0.01
	3	0.80	12.44	11.64	0.94	10.00	1.24 ± 0.03
	5	1.75	13.53	11.78	0.93	12.31	1.26 ± 0.04
TRGO-1000 (pcc)	1	0.53	9.67	9.14	1.09	7.83	0.84 ± 0.03
	3	0.78	12.54	11.76	0.85	5.95	1.06 ± 0.03
	5	1.86	20.25	18.39	0.90	10.40	2.07 ± 0.04
TRGO-2000 (pcc)	1	0.48	8.55	8.07	1.15	6.34	0.77 ± 0.01
	3	0.56	9.83	9.27	0.95	5.75	0.95 ± 0.04
	5	0.67	10.99	10.32	1.00	4.51	1.09 ± 0.05

6.4. Propiedades dieléctricas

La variación de la conductividad eléctrica y la permitividad frente a la frecuencia de los materiales compuestos de silicona reforzados con los diferentes TRGOs, medida a temperatura ambiente se muestra en la Figura 6.5. A bajos contenidos de TRGO, hasta 3 pcc, la conductividad eléctrica del material es independiente de la frecuencia con pequeñas variaciones respecto a la silicona sin reforzar. Sin embargo, a mayores contenidos de nanopartícula, 5 pcc, la conductividad eléctrica del material es dependiente de la frecuencia, observándose aumentos en el valor de la conductividad entre 4 y 8 órdenes de magnitud respecto a la matriz de silicona sin reforzar. Es decir, entre 3 y 5 pcc de TRGO, las nanopartículas forman una red interconectada, alcanzando el umbral de percolación eléctrica, excepto para el TRGO-2000 que, a las concentraciones estudiadas, no alcanzan dicha percolación.

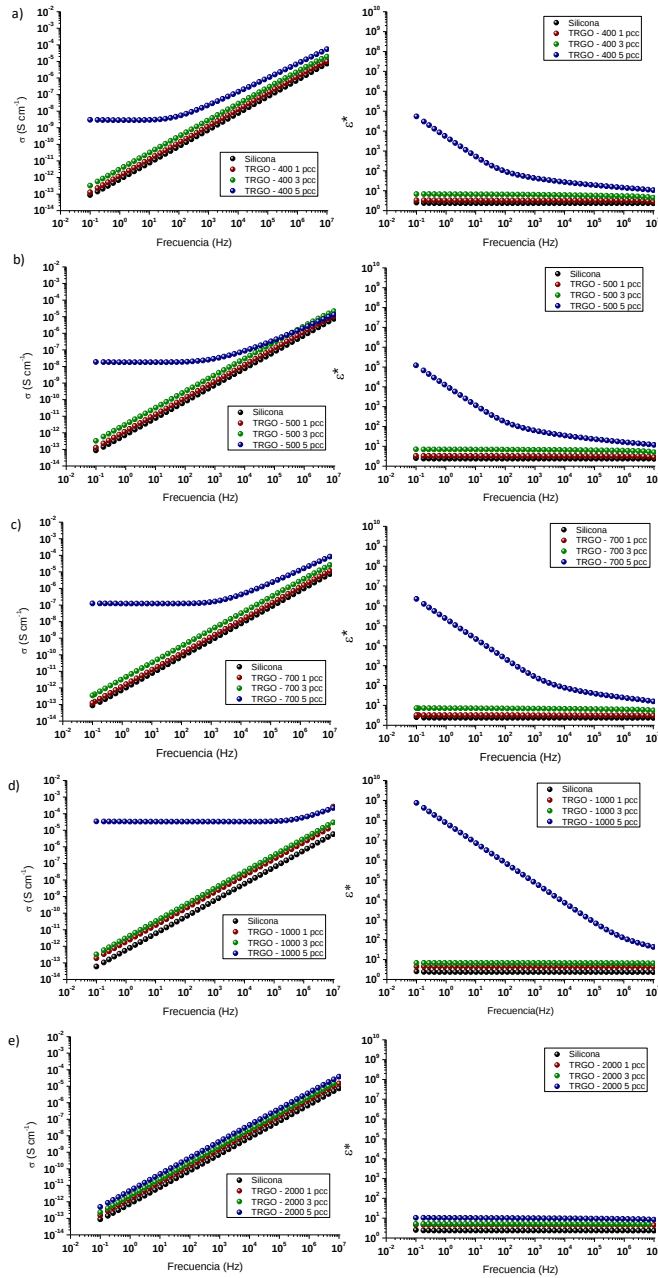


Figura 6.5. Conductividad eléctrica (AC) y permitividad compleja (ϵ^*) frente a la frecuencia de los diferentes materiales compuestos a) TRGO-400, b) TRGO-500, c) TRGO-700, d) TRGO-1000, e) TRGO-2000

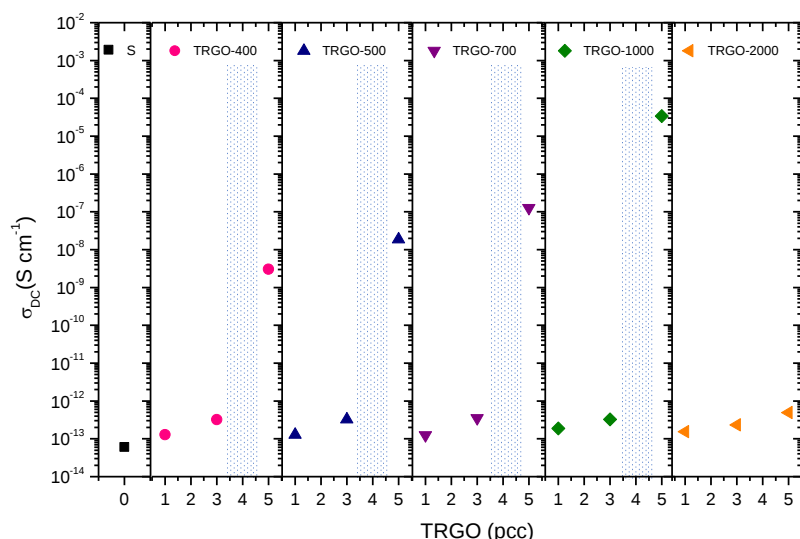


Figura 6.6. Variación de la conductividad eléctrica DC para los diferentes TRGOs en función de la cantidad de refuerzo empleada

Como se aprecia en la Figura 6.6, la morfología y estructura del TRGO tiene un factor clave en la conductividad eléctrica del material compuesto. El material que exhibe la mayor conductividad eléctrica es el reforzado con 5 pcc de TRGO-1000, con una conductividad de $3.4 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, siendo éste superior a los valores encontrados en la bibliografía, empleando incluso menor cantidad de nanopartículas [6-8]. Este comportamiento se puede atribuir a la estructura intrínseca del TRGO con una restauración aromática parcial y a su elevada área superficial específica (Tabla 6.1). Estos dos parámetros favorecen la conducción eléctrica vía túnel entre las láminas de grafeno próximas [14]. Los materiales compuestos reforzados con TRGOs-400, 500 y 700, presentan percolación pero con menores valores de conductividad eléctrica debido a su leve restauración aromática y la presencia de un mayor número de defectos (grupos oxigenados y vacantes atómicas) en el plano basal, como se ha discutido previamente en el Capítulo 3. Sin embargo, con el TRGO-2000, a pesar de presentar la red más restaurada en el plano basal, no se observan aumentos significativos en la conductividad eléctrica ya que, a las concentraciones estudiadas, no forma una red de percolación eléctrica. Esto se debe a la mala dispersión del TRGO-2000 en la matriz de silicona como consecuencia de su baja área superficial y ausencia de grupos funcionales, que provoca el

apilamiento de las láminas por interacciones π - π y la pobre interacción con la matriz elastomérica, formando agregados de gran tamaño (Figuras 6.1 - 6.3) que impide la interconexión entre ellos a través de la matriz.

Por su parte, la permitividad dieléctrica apenas varía hasta que el material compuesto alcanza la percolación eléctrica, donde se produce un aumento drástico con la frecuencia. Este comportamiento está siempre presente en materiales compuestos y está asociado con el efecto conocido como Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [10, 15, 16]. La relajación MWS se refiere a la dependencia de la frecuencia de la polarización interfacial (acumulación de iones) que ocurre en la interfase entre materiales con diferentes constantes dieléctricas, como un polímero y nanopartículas de carbono. Este tipo de polarización que surge en las interfaces es debido a la migración de los portadores de carga a través de las fases del material, dando lugar a una acumulación de carga en la interfase [17-19]. Este efecto constituye la combinación del efecto de varios factores en la polarización de la interfase del polímero/refuerzo como: la cantidad de material de refuerzo empleado, la geometría del mismo, la permitividad dieléctrica de la matriz polimérica y la conductividad de la fase ocluida [20].

6.5. Conductividad térmica

La silicona al igual que la mayoría de los materiales poliméricos son materiales aislantes excelentes, lo que significa que pueden atrapar calor de forma eficiente. No obstante, la posibilidad de fabricar elastómeros termoconductores tiene amplias aplicaciones como disipadores de calor en la gestión de la interfase térmica (TIM) para el campo de la microelectrónica, previniendo el sobrecalentamiento de ordenadores portátiles, teléfonos móviles y otros dispositivos electrónicos o como aislantes para líneas de transmisión.

Los materiales poliméricos presentan en general una conductividad térmica baja ya que no poseen electrones libres. La contribución a la conductividad térmica resulta de la propagación de ondas o corpúsculos elementales denominados fonones [21, 22]. La conductividad térmica en polímeros presenta un mecanismo complejo que está influenciado por parámetros como la cristalinidad, la temperatura y la orientación de las cadenas poliméricas. La transmisión del calor se facilita si la estructura es cristalina, por tanto, cuanto mayor es la cristalinidad de un polímero mayor será su conductividad térmica. En los polímeros amorfos, y en idénticas circunstancias, la conductividad térmica aumenta con el peso molecular promedio.

Una de las estrategias más utilizadas para mejorar la conductividad térmica de un polímero es la adición de cargas con una alta conductividad térmica. Es evidente que la mejora que se alcanza en la conductividad térmica en elastómeros con la adición de cargas es modesta en relación a los órdenes de magnitud que se mejoran en la conductividad eléctrica. Esto se debe a que el elastómero puede quedar adsorbido en la superficie de la carga, formando huecos y evitando el contacto directo entre las cargas. La conductividad eléctrica se puede transferir mediante efecto túnel, pero el calor se transfiere a través de fonones que se pueden dispersar en dichos huecos. Además, la diferencia entre la conductividad térmica de la carga y el polímero no es tan grande como en el caso de la conductividad eléctrica.

Estudios teóricos y experimentales han demostrado que diferentes factores, como el tipo de carga, el tamaño de la carga, la interacción carga-polímero en la interfase, la relación de aspecto de la carga, el grado de dispersión y la orientación afectan a la conductividad térmica del material compuesto [23-26]. Hasta el momento, las cargas más utilizadas para mejorar la conductividad térmica de elastómeros han sido, las partículas

metálicas (plata, cobre, diamante [27]), cerámicas [23, 28] (Al_2O_3 [29, 30], BN [31-42], ZnO [43-45], etc) o materiales de carbono (grafito o negro de carbono) [46-48]. No obstante, estas cargas requieren de altas fracciones en volumen de carga para mejorar la conductividad térmica del polímero, lo que origina problemas en el procesado del material y en sus propiedades mecánicas [45, 49]. Recientemente, el uso de nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono y grafeno, han despertado un enorme interés, considerándose el termoconductor más prometedor en materiales compuestos poliméricos debido a su combinación de alta conductividad térmica, alta relación de aspecto y bajo peso específico [23, 46, 50-53]. Con la incorporación de una pequeña cantidad de estas nanopartículas, es posible mejorar significativamente la conductividad térmica del polímero sin sacrificar las propiedades elásticas inherentes del elastómero. Aunque el nanotubo de carbono y el grafeno tienen conductividades térmicas intrínsecas similares, la geometría en forma de lámina del grafeno puede tener una menor resistencia interfacial y con ello, dar lugar a mayores aumentos en la conductividad térmica del material [54, 55].

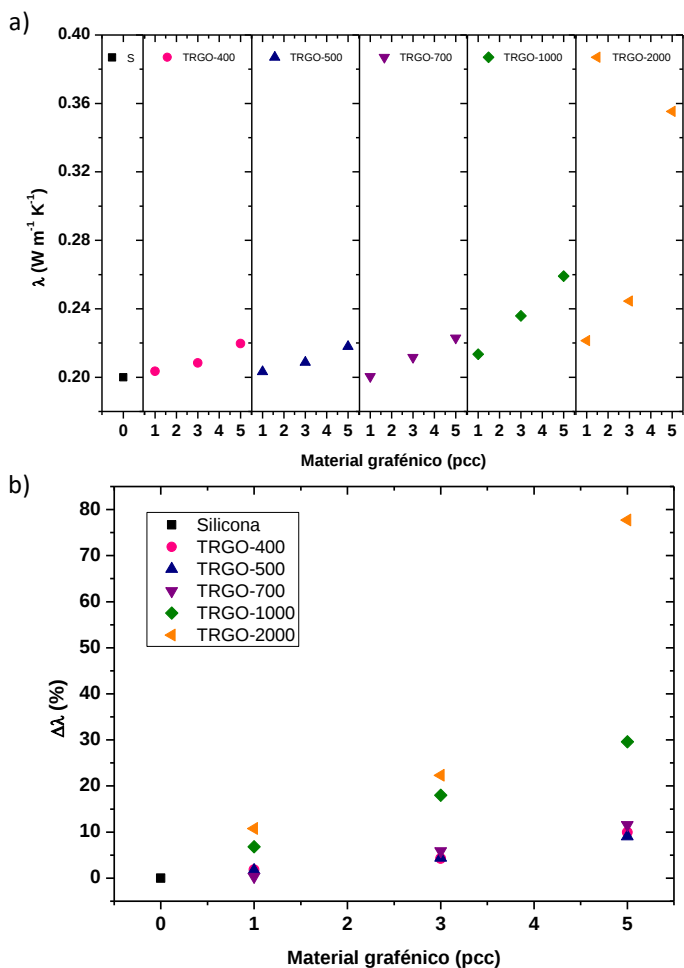


Figura 6.7. a) Conductividad térmica y b) incremento de la conductividad térmica de los diferentes materiales compuestos en función de la concentración de refuerzo

Diferentes autores han estudiado la conductividad térmica de materiales gráfenicos empleando tanto simulaciones de dinámica molecular como procedimientos experimentales [24, 56]. En estos estudios se pone de manifiesto que el oxígeno presente y los defectos estructurales en el plano basal provocan una disminución de la conductividad térmica debido a la dispersión de fonones [57]. Además, se ha observado que, a medida que aumenta la temperatura de reducción, los MGs pueden conducir el

calor con menor resistencia debido a la pérdida de oxígeno y al aumento de la cristalinidad [24, 56, 58].

Las conductividades térmicas de los materiales compuestos de silicona reforzados con un 1, 3 y 5 pcc de TRGOs se representan en la Figura 6.7a, y el porcentaje de incremento observado con respecto a la silicona sin reforzar en la Figura 6.7b. Se observa que la conductividad térmica del material aumenta de manera gradual con la cantidad de nanopartícula y con la temperatura de reducción/exfoliación empleada en la síntesis del TRGO. Para maximizar la conductividad térmica, es esencial minimizar la dispersión de los fonones. Para ello es necesario crear redes de cargas conductoras y disminuir el número de uniones térmicamente resistentes que se forman por la matriz presente entre partículas adyacentes de refuerzo. Numerosos estudios han demostrado que la funcionalización de las nanopartículas de carbono favorece la dispersión y la adhesión interfacial nanopartícula-polímero, disminuyendo la resistencia interfacial y creando canales conductores [46, 48, 53, 59, 60]. Sin embargo, en nuestro estudio, el TRGO-2000, a pesar de ser el TRGO con un menor contenido de grupos funcionales y con una relativa mala dispersión en la matriz de silicona, es el TRGO que muestra los valores más altos de conductividad térmica. El material con 5 pcc de TRGO-2000 alcanza una conductividad de $0.349 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, lo que supone un incremento del 78 % con respecto a la silicona sin reforzar. Este aumento se asocia a la gran restauración aromática que se consigue con el tratamiento térmico a 2000°C , y a una estructura más compacta con un mayor número de capas, alrededor de 19 (ver Capítulo 3, apto 3.2), que forma agregados de mayor tamaño que minimizan las pérdidas por acoplamiento de los fonones [61]. Estos valores de conductividad son ligeramente superiores a los reportados en la literatura para materiales grafénicos similares, pero usando una menor cantidad de nanopartículas [6, 7].

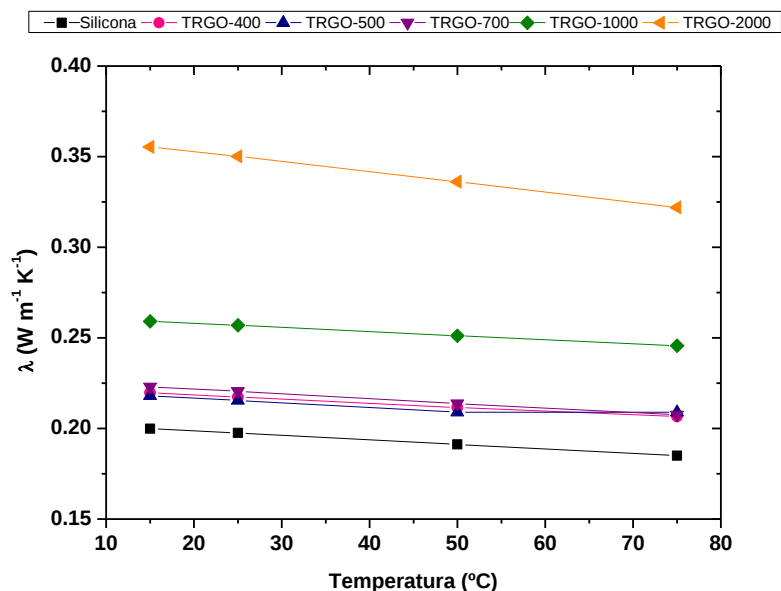


Figura 6.8. Conductividad térmica (λ) de los materiales compuestos reforzados con 5 pcc de TRGO en función de la temperatura

En la Figura 6.8 se representa la conductividad térmica de los materiales compuestos reforzados con 5 pcc de TRGOs a diferentes temperaturas. Se observa que el valor de conductividad térmica disminuye con respecto a la temperatura de medida. Este comportamiento está relacionado con el fenómeno conocido como *coeficiente positivo de temperatura* (PTC). Este fenómeno se explica atendiendo al incremento de la distancia macromolecular como consecuencia de la expansión térmica que sufre la estructura polimérica, aumentando de esta manera además la distancia entre las nanopartículas y por tanto, aumentando la resistividad térmica que ofrece el material compuesto [62].

6.6. Conclusiones

Se ha demostrado la posibilidad de modular las propiedades de un elastómero de silicona mediante el control morfológico y estructural de los materiales grafénicos y la cantidad de nanopartícula utilizada. Se han preparado elastómeros mediante métodos de procesamiento usados a nivel industrial, con buenas propiedades mecánicas e interesantes propiedades de transporte, conductividad eléctrica y térmica.

El área superficial específica BET de los TRGOs es el parámetro estructural determinante para conseguir una buena dispersión de las nanopartículas en la matriz de silicona y con ello, una mejora en el comportamiento mecánico del material compuesto.

La conductividad eléctrica de los materiales compuestos está determinada, además de por el área superficial específica del TRGO, por su restauración aromática. Así pues, el material compuesto con 5 pcc de TRGO-1000, es el que presenta los valores de conductividad eléctrica más altos, debido a un compromiso entre su dispersabilidad y su restauración aromática.

Por otra parte, la conductividad térmica está fundamentalmente determinada por la aromaticidad del TRGO, siendo el material compuesto reforzado con 5 pcc de TRGO-2000 el que muestra una mayor conductividad térmica, con una mejora del 78 % con respecto a la silicona sin reforzar.

Estos materiales elastoméricos con propiedades controladas se pueden emplear en diversas aplicaciones como, por ejemplo, empaquetamiento eléctrico en dispositivos electrónicos.

6.7. Bibliografía

- [1] S.C. Shit, P. Shah, A review on silicone rubber, *National Academy Science Letters* 36(4) (2013) 355-365.
- [2] W. Yi, Y. Wang, G. Wang, X. Tao, Investigation of carbon black/silicone elastomer/dimethylsilicone oil composites for flexible strain sensors, *Polymer Testing* 31(5) (2012) 677-684.
- [3] S. Shang, L. Gan, M.C.-w. Yuen, S.-x. Jiang, N. Mei Luo, Carbon nanotubes based high temperature vulcanized silicone rubber nanocomposite with excellent elasticity and electrical properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 66 (2014) 135-141.
- [4] H.S. Kim, S.M. Kwon, K.H. Lee, J.S. Yoon, H.J. Jin, Preparation and characterization of silicone rubber/functionalized carbon nanotubes composites via in situ polymerization, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8(10) (2008) 5551-5554.
- [5] M.D. Frogley, D. Ravich, H.D. Wagner, Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers, *Composites Science and Technology* 63(11) (2003) 1647-1654.
- [6] Y. Song, J. Yu, L. Yu, F.E. Alam, W. Dai, C. Li, N. Jiang, Enhancing the thermal, electrical, and mechanical properties of silicone rubber by addition of graphene nanoplatelets, *Materials & Design Supplement C* 88 (2015) 950-957.
- [7] G. Zhang, F. Wang, J. Dai, Z. Huang, Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical and thermal properties of silicone rubber composites, *Materials* 9(2) (2016) 92.
- [8] W. Li, U.W. Gedde, H. Hillborg, Structure and electrical properties of silicone rubber filled with thermally reduced graphene oxide, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 23(2) (2016) 1156-1163.
- [9] Y. Bai, H. Cai, X. Qiu, X. Fang, J. Zheng, Effects of graphene reduction degree on thermal oxidative stability of reduced graphene oxide/silicone rubber nanocomposites, *High Performance Polymers* 27(8) (2015) 997-1006.
- [10] H. Aguilar-Bolados, M.A. Lopez-Manchado, J. Brasero, F. Avilés, M. Yazdani-Pedram, Effect of the morphology of thermally reduced graphite oxide on the mechanical

and electrical properties of natural rubber nanocomposites, *Composites Part B: Engineering* 87 (2016) 350-356.

[11] P.R. Dluzeski, Peroxide vulcanization of elastomers, *Rubber Chemistry and Technology* 74(3) (2001) 451-492.

[12] Y.L. Chu, Y.A. Chen, W.C. Li, J.H. Chu, C.H. Chen, C.M. Chiang, Mechanistic insights into light-driven graphene-induced peroxide decomposition: Radical generation and disproportionation, *Chemical Communications* 52(59) (2016) 9291-9294.

[13] A.P. Meleshevich, Reactions of epoxy-compounds by a radical mechanism, *Russian Chemical Reviews* 39(3) (1970) 213.

[14] D. Toker, D. Azulay, N. Shimoni, I. Balberg, O. Millo, Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials, *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics* 68(4) (2003).

[15] J.M. Vazquez-Moreno, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, L. Fernández-García, C. Blanco, R. Menéndez, Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites, *European Polymer Journal* 93 (2017) 1-7.

[16] M. Martin-Gallego, M.M. Bernal, M. Hernandez, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites, *European Polymer Journal* 49(6) (2013) 1347-1353.

[17] M. Hernández, J. Carretero-González, R. Verdejo, T.A. Ezquerra, M.A. López-Manchado, Molecular dynamics of natural rubber/layered silicate nanocomposites as studied by dielectric relaxation spectroscopy, *Macromolecules* 43(2) (2010) 643-651.

[18] M. Hernández, M.D.M. Bernal, R. Verdejo, T.A. Ezquerra, M.A. López-Manchado, Overall performance of natural rubber/graphene nanocomposites, *Composites Science and Technology* 73(1) (2012) 40-46.

[19] M. Hernández, A. Sanz, A. Nogales, T.A. Ezquerra, M.A. López-Manchado, Structure and segmental dynamics relationship in natural rubber/layered silicate nanocomposites during uniaxial deformation, *Macromolecules* 46(8) (2013) 3176-3182.

- [20] D. Hayward, R.A. Pethrick, T. Siri Wittayakorn, Dielectric studies of heterogeneous phase polymer systems: poly(ethylene oxide) inclusions in polycarbonate - a model system, *Macromolecules* 25(5) (1992) 1480-1486.
- [21] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzi, D. Ruch, Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory, *Progress in Polymer Science* 61 (2016) 1-28.
- [22] A. Li, C. Zhang, Y.F. Zhang, Thermal conductivity of graphene-polymer composites: Mechanisms, properties, and applications, *Polymers* 9(9) (2017).
- [23] Z. Han, A. Fina, Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review, *Progress in Polymer Science* 36(7) (2011) 914-944.
- [24] J.D. Renteria, S. Ramirez, H. Malekpour, B. Alonso, A. Centeno, A. Zurutuza, A.I. Cocemasov, D.L. Nika, A.A. Balandin, Strongly anisotropic thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature, *Advanced Functional Materials* 25(29) (2015) 4664-4672.
- [25] Z. Li, W. Wu, H. Chen, Z. Zhu, Y. Wang, Y. Zhang, Thermal conductivity of micro/nano filler filled polymeric composites, *RSC Advances* 3(18) (2013) 6417-6428.
- [26] B. Guo, Z. Tang, L. Zhang, Transport performance in novel elastomer nanocomposites: Mechanism, design and control, *Progress in Polymer Science* 61 (2016) 29-66.
- [27] M.L. Cao, F.Y. Pang, M.C. Zhang, Z.J. Cheng, Y. Gao, P.G. He, L.K. Pane, Z. Sung, Improved heat-dissipating silicone by Nano-materials for LED packaging, 2008 2nd IEEE International Nanoelectronics Conference, 2008, pp. 758-760.
- [28] H. Xingyi, X. Liyuan, J. Pingkai, W. Genlin, L. Fei, Electrical, thermophysical and micromechanical properties of ethylene-vinyl acetate elastomer composites with surface modified BaTiO₃ nanoparticles, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42(24) (2009) 245407.
- [29] W. Zhou, D. Yu, C. Wang, Q. An, S. Qi, Effect of filler size distribution on the mechanical and physical properties of alumina-filled silicone rubber, *Polymer Engineering & Science* 48(7) (2008) 1381-1388.

- [30] J.-W. Zha, Y.-H. Zhu, W.-K. Li, J. Bai, Z.-M. Dang, Low dielectric permittivity and high thermal conductivity silicone rubber composites with micro-nano-sized particles, *Applied Physics Letters* 101(6) (2012) 062905.
- [31] S.M. Kong, M. Mariatti, J.J.C. Busfield, Effects of types of fillers and filler loading on the properties of silicone rubber composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30(13) (2011) 1087-1096.
- [32] J.-U. Ha, J. Hong, M. Kim, J. Choi, D.-W. Park, S. Eun Shim, Improvement of thermal conductivity of poly(dimethyl siloxane) composites filled with boron nitride and carbon nanotubes, *Polymer Korea* 37(6) (2013) 722-729.
- [33] Y. Lin, J.W. Connell, Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene, *Nanoscale* 4(22) (2012) 6908-6939.
- [34] W.Y. Zhou, S.H. Qi, H.Z. Zhao, N.L. Liu, Thermally conductive silicone rubber reinforced with boron nitride particle, *Polymer Composites* 28(1) (2007) 23-28.
- [35] S. Kemaloglu, G. Ozkoc, A. Aytac, Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites, *Thermochimica Acta* 499(1) (2010) 40-47.
- [36] Y. Lin, T.V. Williams, J.W. Connell, Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1(1) (2010) 277-283.
- [37] F. Lu, F. Wang, W. Gao, X. Huang, X. Zhang, Y. Li, Aqueous soluble boron nitride nanosheets via anionic compound-assisted exfoliation, *Materials Express* 3(2) (2013) 144-150.
- [38] D. Lee, H. Song Sung, J. Hwang, H. Jin Sung, H. Park Kwang, H. Kim Bo, H. Hong Soon, S. Jeon, Enhanced mechanical properties of epoxy nanocomposites by mixing noncovalently functionalized boron nitride nanoflakes, *Small* 9(15) (2013) 2602-2610.
- [39] Q. Lin, X. Zou, G. Zhou, R. Liu, J. Wu, J. Li, W. Duan, Adsorption of DNA/RNA nucleobases on hexagonal boron nitride sheet: an ab initio study, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13(26) (2011) 12225-12230.
- [40] W. Jin, L. Yuan, G. Liang, A. Gu, Multifunctional cyclotriphosphazene/hexagonal boron nitride hybrids and their flame retarding bismaleimide resins with high thermal

conductivity and thermal stability, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6(17) (2014) 14931-14944.

[41] K. Kim, J. Kim, Fabrication of thermally conductive composite with surface modified boron nitride by epoxy wetting method, *Ceramics International* 40(4) (2014) 5181-5189.

[42] Y.K. C., L. H., Enhanced thermal conductivity of boron nitride epoxy-matrix composite through multi-modal particle size mixing, *Journal of Applied Polymer Science* 106(6) (2007) 3587-3591.

[43] Z. Wang, Y. Lu, J. Liu, Z. Dang, L. Zhang, W. Wang, Preparation of nano-zinc oxide/EPDM composites with both good thermal conductivity and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science* 119(2) (2010) 1144-1155.

[44] B. Lee, D. Gance, Influence of interfacial modification on the thermal conductivity of polymer composites, *Journal of Materials Science* 44(18) (2009) 4848-4855.

[45] L.C. Sim, S.R. Ramanan, H. Ismail, K.N. Seetharamu, T.J. Goh, Thermal characterization of Al₂O₃ and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes, *Thermochimica Acta* 430(1) (2005) 155-165.

[46] J. Shen, T. Li, Y. Long, N. Li, M. Ye, Comparison of thermal properties of silicone reinforced by different nanocarbon materials, *Soft Materials* 11(3) (2013) 326-333.

[47] M.-T. Hung, O. Choi, Y.S. Ju, H.T. Hahn, Heat conduction in graphite-nanoplatelet-reinforced polymer nanocomposites, *Applied Physics Letters* 89(2) (2006) 023117.

[48] S. Ganguli, A.K. Roy, D.P. Anderson, Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites, *Carbon* 46(5) (2008) 806-817.

[49] K.M.F. Shahil, A.A. Balandin, Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials, *Solid State Communications* 152(15) (2012) 1331-1340.

[50] H. Lorenz, J. Fritzsche, A. Das, K.W. Stöckelhuber, R. Jurk, G. Heinrich, M. Klüppel, Advanced elastomer nano-composites based on CNT-hybrid filler systems, *Composites Science and Technology* 69(13) (2009) 2135-2143.

- [51] C.H. Liu, H. Huang, Y. Wu, S.S. Fan, Thermal conductivity improvement of silicone elastomer with carbon nanotube loading, *Applied Physics Letters* 84(21) (2004) 4248-4250.
- [52] S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski, D.G. Cahill, Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites, *Journal of Applied Physics* 95(12) (2004) 8136-8144.
- [53] T.D. Dao, H.-i. Lee, H.M. Jeong, Alumina-coated graphene nanosheet and its composite of acrylic rubber, *Journal of Colloid and Interface Science* 416 (2014) 38-43.
- [54] T. Luo, J.R. Lloyd, Enhancement of thermal energy transport across graphene/graphite and polymer interfaces: a molecular dynamics study, *Advanced Functional Materials* 22(12) (2012) 2495-2502.
- [55] Y. Aiping, R. Palanisamy, S. Xiaobo, B. Elena, I.M. E., H.R. C, Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet – carbon nanotube filler for epoxy composites, *Advanced Materials* 20(24) (2008) 4740-4744.
- [56] Y. Huang, Q. Gong, Q. Zhang, Y. Shao, J. Wang, Y. Jiang, M. Zhao, D. Zhuang, J. Liang, Fabrication and molecular dynamics analyses of highly thermal conductive reduced graphene oxide films at ultra-high temperatures, *Nanoscale* 9(6) (2017) 2340-2347.
- [57] X. Mu, X. Wu, T. Zhang, D.B. Go, T. Luo, Thermal transport in graphene oxide – from ballistic extreme to amorphous limit, *Scientific Reports* 4 (2014) 3909-3918.
- [58] N.-J. Song, C.-M. Chen, C. Lu, Z. Liu, Q.-Q. Kong, R. Cai, Thermally reduced graphene oxide films as flexible lateral heat spreaders, *Journal of Materials Chemistry A* 2(39) (2014) 16563-16568.
- [59] T.C. Clancy, T.S. Gates, Modeling of interfacial modification effects on thermal conductivity of carbon nanotube composites, *Polymer* 47(16) (2006) 5990-5996.
- [60] S.H. Song, H.K. Jeong, Y.G. Kang, C.T. Cho, Physical and thermal properties of acid-graphite/styrene-butadiene-rubber nanocomposites, *Korean Journal of Chemical Engineering* 27(4) (2010) 1296-1300.
- [61] Y.S. Song, J.R. Youn, Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites, *Carbon* 43(7) (2005) 1378-1385.

[62] Y. Agari, T. Uno, Thermal conductivity of polymer filled with carbon materials: Effect of conductive particle chains on thermal conductivity, *Journal of Applied Polymer Science* 30(5) (1985) 2225-2235.

7

CONCLUSIONS/CONCLUSIONES

The main conclusions obtained from the results of this work regarding the effect of the morphology and structure of graphene materials on the properties of the multifunctional polymer composites are as follows:

- “Tailor made” graphene materials of different size and surface area, with an accurate structure and functionality, can be obtained by controlling the thermal reduction of the graphene oxide as well as varying the crystalline parameters of the parent graphite.
- Intrinsic graphene properties, such as remaining oxygen groups, specific surface area, and aspect ratio among others have a profound effect on the macroscopic properties. By controlling the structure and morphology of graphene it is possible to obtain composite materials with custom-made properties.
- Polymer composites have been successfully prepared by using processing methods simple and easily scalable at industrial level. The three-roll calender represents an easy and effective method to obtain a homogeneous dispersion of graphene materials in epoxy resin without needing organic solvents.
- The determinant factor in the dispersion degree into the epoxy matrix is the specific surface area (SSA) of the graphene materials.
- The mechanical properties are strongly influenced by the dispersion degree of the graphene materials into the epoxy matrix as well as the oxygen content which favor the interaction between filler and polymer.
- Thermal conductivity of epoxy resin composite presents a clear correlation with the structural and chemical composition of graphene material, being optimum in the case of TRGO-2000 due to its large aromatic restoration and high number of layers.
- It is possible to reduce the quantity of the graphene filler by varying the parent graphite used in the obtention of graphene materials.

- Graphene materials coming from natural graphite, with a higher lateral size and increased aromatic character, show the best performance in both electrical conductivity and mechanical properties.
- An own made synthetic graphite from carbochemical residues produces graphene materials with similar behavior than those obtained from natural graphite. This opens up a new way of using these versatile materials as reinforcement for polymer nanocomposites.
- The dispersion of graphene materials in the silicone rubber is strongly dominated by their SSA. Moreover, the oxygen content in the lattice influences the reactions that take place during the vulcanization process, so, it has a strong influence in the mechanical properties of the composite.
- The dielectrical behavior in rubber matrix seems to be determined by de intrinsic structure of graphene materials as well as their dispersion in the polymer matrix, being optimum in the case of TRGO-1000 composites due to its better aromatic restauration.
- The transport properties of silicone composites can be easily modulated as a function of graphene material. So, it is possible to produce composites with high electrical conductivity and low thermal conductivity (TRGO-1000) or high thermal conductivity and electrical insulation (TRGO-2000). These materials can be used in several applications as for example electrical packaging in electronic devices.

There are many works reported in the literature on the effect of graphene on the properties of polymeric composites. However, there is no control on the structure and morphology of graphene, or its effect on the properties of the composite material. In this work, it has been demonstrated that by controlling the structure, morphology and composition of the graphene material, the physical and mechanical properties of the composite polymer can be modulated. This may allow progress in the development of composite materials with high thermal conductivity. Graphene filled polymer composites are expected to be the most promising thermal interface materials (TIM), because of the remarkable thermal conductivity of graphene. These materials can be used as thermal management applications in the modern electronic industry.

On the other hand, the control of both transport and mechanical properties means that these materials can be used in the manufacture of long-fiber composite materials that, nowadays, present a great interest in the aeronautical, naval and wind industry. In addition, graphene materials with controlled properties can be used in the production of piezoresistive sensors, which can control the mechanical stability of composite materials by measuring their transport properties, using low quantities of reinforcement material.

Las conclusiones más relevantes obtenidas de los resultados del presente trabajo sobre el efecto de la morfología y la estructura de los materiales grafénicos en las propiedades de materiales compuestos poliméricos multifuncionales son las siguientes:

- Se han obtenido materiales grafénicos “a medida” con diferente tamaño lateral y área superficial específica controlando la temperatura de reducción del óxido de grafeno y variando los parámetros cristalinos del grafito precursor.
- Las propiedades intrínsecas de los materiales grafénicos obtenidos, así como la cantidad de grupos oxigenados, el área superficial específica y la relación de aspecto, entre otras propiedades, presentan una gran influencia en las propiedades macroscópicas de los materiales compuestos. Controlando la estructura y la morfología de los materiales grafénicos es posible obtener materiales compuestos poliméricos multifuncionales con propiedades controladas.
- Los materiales compuestos poliméricos se han obtenido empleando técnicas sencillas y fácilmente escalables a nivel industrial. La calandra supone un método efectivo para obtener dispersiones homogéneas de los materiales grafénicos en resinas epoxi sin la necesidad de usar disolventes orgánicos.
- El factor morfológico determinante en el grado de dispersión en la matriz de resina epoxi es el área superficial específica de los materiales grafénicos.
- Las propiedades mecánicas están mayoritariamente influenciadas por el grado de dispersión de los materiales grafénicos en la resina epoxi, así como por el contenido de oxígeno presente en su estructura que favorece la interacción entre el refuerzo y el polímero.
- La conductividad térmica de los materiales compuestos basados en resina epoxi presentan una relación con la estructura y la composición química de los materiales grafénicos, presentando una mejora óptima en el caso de TRGO-2000 debido a su gran restauración aromática y su elevado número de láminas.

- Se ha demostrado que es posible reducir la cantidad de material grafénico de refuerzo variando el grafito precursor empleado en la obtención de dichos materiales grafénicos.
- Los materiales grafénicos provenientes de grafitos naturales, con un mayor tamaño lateral de lámina y una mayor restauración aromática, presentan mayores mejoras en las propiedades mecánicas y en la conductividad eléctrica de los materiales compuestos obtenidos.
- El material grafénico obtenido a partir de un grafito sintético proveniente de residuo carboquímico y elaborado en nuestro laboratorio presenta propiedades similares comparado con los provenientes de grafitos naturales. Este hecho permite abrir una nueva vía de investigación en el uso de estos materiales versátiles como refuerzo en materiales compuestos poliméricos.
- La dispersión de los materiales grafénicos en el elastómero de silicona está determinada por el área superficial específica de éstos. Además, el contenido en oxígeno en su estructura participa de manera significativa en las reacciones que tienen lugar durante el proceso de vulcanización, por lo que existe una gran influencia entre su composición química y las propiedades finales del material compuesto.
- El comportamiento dieléctrico de los materiales compuestos basados en elastómero de silicona está determinado tanto por la estructura intrínseca de los materiales grafénicos como por la dispersión de éstos en la matriz polimérica, encontrándose el mejor resultado para los materiales compuestos reforzados con TRGO-1000 debido a su restauración aromática.
- Las propiedades de transporte de los materiales compuestos de silicona pueden ser modulados en función del material grafénico empleado como refuerzo. De esta manera es posible obtener materiales compuestos con elevada conductividad eléctrica y baja conductividad térmica (TRGO-1000) o bien elevada conductividad térmica y aislante eléctrico (TRGO-2000). Estos materiales pueden ser empleados en diversas aplicaciones como por ejemplo en el empaquetamiento de dispositivos electrónicos.

Existe un gran número de trabajos en bibliografía que tratan sobre el efecto del grafeno en las propiedades de materiales compuestos con base polimérica. Sin embargo, no existen estudios en profundidad sobre el efecto del control de la estructura y la morfología en las propiedades finales. En este trabajo, se ha demostrado que, controlando la estructura, la morfología y la composición de los materiales grafénicos, es posible modular las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos poliméricos. Esto puede permitir un gran avance en el desarrollo de materiales compuestos con una elevada conductividad térmica. Se espera que los materiales compuestos reforzados con material grafénico constituyan en un futuro los mejores materiales de interfaz térmica (TIM) debido a la elevada conductividad térmica del grafeno. Estos materiales pueden ser usados en el control de las aplicaciones en la industria electrónica moderna.

Por otro lado, el control tanto de las propiedades de transporte como de las propiedades mecánicas hacen que estos materiales puedan ser empleados en la fabricación de materiales compuestos de fibra larga que, en la actualidad, presentan un gran interés en la industria aeronáutica, naval y eólica. Además, los materiales grafénicos con propiedades controladas pueden ser empleados en la elaboración de sensores piezoresistivos, capaces de controlar la estabilidad mecánica de los materiales compuestos midiendo sus propiedades de transporte, empleando pequeñas cantidades de material de refuerzo.

ANEXOS

Contenido

I.	Publicaciones
II.	Contribuciones a congresos nacionales e internacionales
III.	Estancias predoctorales

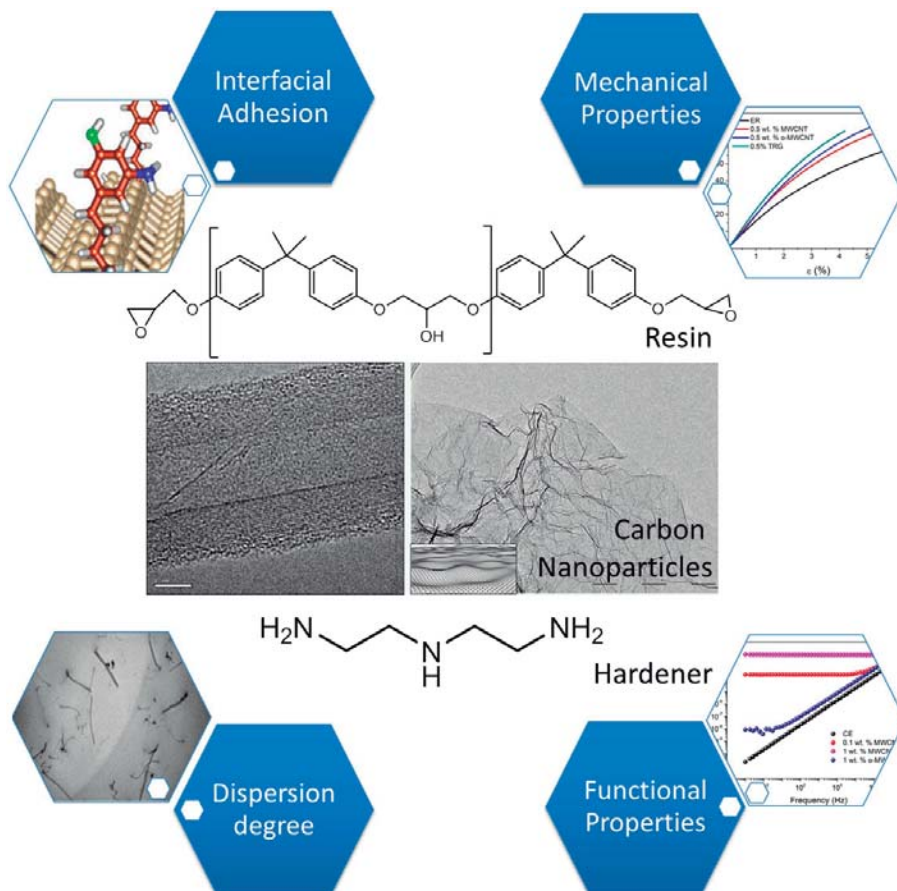
I. Publicaciones

<i>enviado</i>	R. Sánchez-Hidalgo, C. Blanco, R. Verdejo, R. Menéndez and M.A. López-Manchado, "The influence of graphene materials on silicone rubber properties" <i>Polymers</i> .
<i>2018</i>	R. Sanchez-Hidalgo, V. Yuste-Sanchez, R. Verdejo, C. Blanco, R. Verdejo, M.A. López-Manchado and R. Menéndez, "Main structural features of graphene materials controlling the transport properties of epoxy resin-based composites". <i>European Polymer Journal</i> 101 (2018) 56-65.
<i>2018</i>	M. Martin-Gallego, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo and M.A. López-Manchado, "Epoxy nanocomposites filled with carbon nanoparticles". <i>The Chemical Record</i> 18 (2018) 1-13
<i>2017</i>	J. M. Vazquez-Moreno, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, L. Fernández-García, C. Blanco and R. Menéndez, "Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites". <i>European Polymer Journal</i> 93 (2017) 1-7
<i>2015</i>	R. S. Hidalgo, D. López-Díaz and M. Mercedes Velázquez, "Graphene oxide thin films: influence of chemical structure and deposition methodology". <i>Langmuir</i> 31 (2015) 2697-2705

Epoxy Nanocomposites filled with Carbon Nanoparticles

M. Martin-Gallego,^[a] V. Yuste-Sanchez,^[a] R. Sanchez-Hidalgo,^[a, b] R. Verdejo,^[a] and M.A. Lopez-Manchado^{*[a]}

Dedicated to Prof. Eduardo Ruiz-Hitzky, a great scientist and a better person with whom we had the pleasure to work with.



Abstract: Over the past decades, the development of high performance lightweight polymer nanocomposites and, in particular, of epoxy nanocomposites has become one of the greatest challenges in material science. The ultimate goal of epoxy nanocomposites is to extrapolate the exceptional intrinsic properties of the nanoparticles to the bulk matrix. However, in spite of the efforts, this objective is still to be attained at commercially attractive scales. Key aspects to achieve this are ultimately the full understanding of network structure, the dispersion degree of the nanoparticles, the interfacial adhesion at the phase boundaries and the control of the localization and orientation of the nanoparticles in the epoxy system. In this Personal Account, we critically discuss the state of the art and evaluate the strategies to overcome these barriers.

Keywords: epoxy, nanocomposites, carbon nanotubes, graphene

1. Introduction

Epoxy resins are thermoset systems, which have their properties mainly governed by the polymer network structure formed through a polymerization reaction. This network can be tailored by an appropriate choice of the curing agent, being amines the most commonly used.^[1] This leads to a versatile material with excellent thermomechanical properties, good heat and chemical resistances, low density, and high adhesiveness to many substrates. Hence, epoxy resins are intensively used as adhesives, coatings or matrix in fiber composites in a wide range of fields, such as automotive, aerospace, and electronic devices. However, they present some drawbacks like their high brittleness, high tendency to uptake water, their polymerization shrinkage, and relatively high thermal expansion coefficient.^[2] Inorganic microscale fillers have been used to solve these limitations but, in general, high filler contents were needed, which led to a dramatical reduction of the mechanical properties and a sensible increase in the material density.

Over the past decades, the use of nanostructured fillers in epoxy systems has gained significant importance in the development of thermosetting composites. The incorporation of nanoparticles allows the desired properties to be achieved at low loading fractions and, therefore, limits their negative effects. The nanofillers are characterized by a high specific surface area (SSA) and long aspect ratio. In addition, they also have exceptional intrinsic mechanical, electrical, thermal, optical, electrochemical and catalytic properties. The nanoparticles most commonly used are: titania, silica, carbon

nanotubes (CNTs), carbon nanofibers (CNFs), graphene, fullerenes, nanoclays, cellulose nanowhiskers and magnetite.^[3,4] The combination of their structural and intrinsic properties is used to modify the properties of epoxy systems or to introduce new functionalities. However, despite their exceptional intrinsic properties, efficiently extrapolating these properties to the matrix has become the greatest challenge of nanocomposite development. The key aspects to overcome this challenge are the full understanding of network structure, the dispersion degree of the nanoparticles, the interfacial adhesion at the phase boundaries and the control of the localization and orientation of the nanoparticles in the epoxy system. This review provides a systematic overview of the main aspects involved in the fabrication and properties of carbon nanoparticles-epoxy nanocomposites.

2. Production of Epoxy Nanocomposites

2.1 Dispersion of the Carbon Nanoparticles

The biggest challenge in order to attain the desired nanocomposite properties is to disperse the nanoparticles as individual particles in the epoxy matrix. However, nanoparticles easily form agglomerates due to adhesive forces. Furthermore, these forces increase with increasing SSA and decreasing particle size. Poor dispersion of CNTs not only dramatically reduces their reinforcing efficiency, caused by the CNTs slipping by each other when forces are applied, but also results in the formation of micro-voids in the nanocomposites.^[5] Therefore, the way to disperse nanofillers into individually separated particles is considered the most important stage in nanocomposite processing. To date, several strategies have been used to disperse nanoparticles in epoxy matrices, such as ultrasonic methods, low and high shear mixing and functionalization of the nanoparticles. From personal experience and in agreement with other authors, shear-mixing involving a three-roll mill or calender (Figure 1) has been the most effective method to achieve a homogeneous dispersion of nanofillers into resins.^[6–10]

[a] M. Martin-Gallego, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M. Lopez-Manchado
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
C/ Juan de la Cierva, 3 Madrid, 28006, Spain <http://www.nanocom-p.ictp.csic.es/>
E-mail: lmanchado@ictp.csic.es

[b] R. Sanchez-Hidalgo
Instituto del Carbon, INCAR-CSIC
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
C/ Francisco Pintado Fe, 26 Oviedo, 33011, Spain

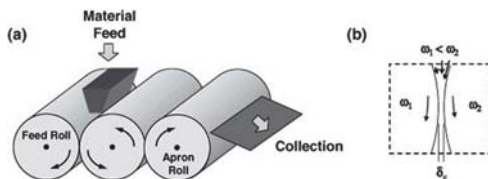


Figure 1. a) Schema of the three roll calendaring. b) high shear zone between rolls. Reprinted with permission from Elsevier.^[7]

This method involves passing the mixture through the gaps of parallel contra-rotating rollers at different angular velocities, which exert uniform high shear forces and favor the homogenization of the mixture. Vazquez-Moreno^[10] established an optimal processing protocol with three cycles where the roll gap decreased progressively while increasing their speed and cycle time. Such protocol included the observation of the liquid suspensions by optical microscopy to discriminate the best dispersion state. Prolongo et al.^[11] compared three approaches to dispersed graphene nanoplatelets (GNPs) in an epoxy resin, high-shear mixing, calendaring, and a combination of both. They observed that high-shear mixing resulted in a reduction of the GNPs lateral



Mario Martín-Gallego finished his PhD in material engineering in 2015. His thesis is based on the addition of carbon nanotubes and graphene in different epoxy formulations: epoxy foams, nanostructured polymers, UV curable resins and thermally cured epoxy resins. Even before he defended his Thesis, Mario started to work in the industry as the R&D and production manager of rubber compounds in a Spanish SME. Nowadays, Mario holds a position as project manager in the innovation department of a Spanish multinational company.



Vanesa Yuste-Sánchez is currently pursuing her Ph.D. in the Polymer Composite Group at the Institute of Polymer Science and Technology Institute, Spanish National Research Council (CSIC), Spain. She holds a Chemical Engineer BSc, and a MSc in High Specialization in Plastics and Rubber from the Menéndez Pelayo International University in 2015. Her work is focused on the development of epoxy composites for capacitive sensors, and her research area of interest is the different strategies of incorporating new fillers into nanocomposites for electric applications.



Rubén Sánchez-Hidalgo is currently a PhD student in Materials Science in the National Institute of Coal (Oviedo) and Institute of Polymer Science and Technology (Madrid), Spanish National Research Council (CSIC). He received the BSc and MSc degrees in Chemistry from the University of Salamanca in 2011 and



2012, respectively. His current research includes the preparation and structural characterization of graphene materials with controlled properties and their influence as reinforcement in both epoxy resin and silicone rubber composites.

Dr. Raquel Verdejo is Research Scientist at ICTP-CSIC (Spain). She got her MSc in Physics from the University of Valladolid (Spain) and her PhD in Metallurgy and Materials from the University of Birmingham (UK). She then joined the group lead by Prof. Milo Shaffer as a Research Associate at Imperial College London. After that, she moved back to Spain and joined ICTP-CSIC in 2006 thanks to a Juan de la Cierva contract and then, held a Ramón y Cajal contract. She works on both foamed and bulk polymer (nano) composites.



Dr. Lopez-Manchado is Research Professor at ICTP-CSIC. He got his PhD in Chemistry at the University Complutense of Madrid in 1997. From 1998–2000, he did a postdoctoral stay at University of Perugia. He is author of more than 150 publications in scientific journals and books, with more than 7500 citations and h-index 46. He works in the processing and characterization of composite materials and nanocomposites.

size by breakage, which could also increase their structural defects. Meanwhile, the calendaring process was more effective and induced a partial exfoliation of the GNPs reducing their thickness from 20–30 nm to 2–3 nm.

2.2 Cure Reaction

The performance of epoxy-based composites strongly depends on the network structure formed during the curing reaction. Hence, it is essential to study the effects of the addition of nanoparticles on the curing kinetics.^[12] Calorimetry is one of the most commonly employed techniques for the analysis of the curing reaction in epoxy resins. Recently, we have developed a new approach based on multiple-quantum NMR experiments performed in low-field spectrometers to obtain the extent of reaction. These experiments provide molecular evidence on the evolution of epoxy resins during the curing process, being especially sensitive to the final stages of the reaction where the DSC does not provide information. By optimizing the pulse sequence, we were able to establish the kinetic parameters of the epoxy cure reaction, such as induction time, vitrification time, polymerization rate and activation energy.^[13]

Independently of the type of curing agent, amine, thiols, alcohols or anhydrides, the curing reaction takes place via oxirane ring opening through the nucleophilic addition reaction. Hence, the conversion-temperature curves, obtained by traditional dynamic DSC scans, often follow a sigmoidal form, which indicates autocatalytic reaction kinetics. There is still some controversy on the effect of carbon nanoparticles (CNPs) in the kinetics of epoxy curing. Most authors have reported that the incorporation of carbon nanoparticles facilitates crosslinking (Figure 2) by decreasing the heat of reaction (ΔH_c) and the exothermic peak temperature,^[14–18] which has been ascribed to the high thermal conductivity of the CNTs and the ability of the epoxy resin to open the CNT bundles creating a higher surface for heat propagation. However, other authors have observed that the addition of CNTs hinders the crosslinking reaction between the epoxy and hardener, ascribed to a decrease of the fluidity of system.^[19,20] DSC results indicated that the level of residual unreacted epoxy increased gradually with the addition of CNTs, related to the formation of bundles and aggregates at high loading levels. This reduction of the overall degree of cure caused a sensible reduction in the glass transition temperature and the thermal stability of the composites. This discrepancy in the literature can be explained considering two possible arguments. First, the loading fraction can have an effect on the curing reaction and, second, the surface functionality of the CNPs should also be considered. Prolongo et al.^[21] observed that the incorporation of up to 5 wt.% of GNP did not have any catalytic effect, which was

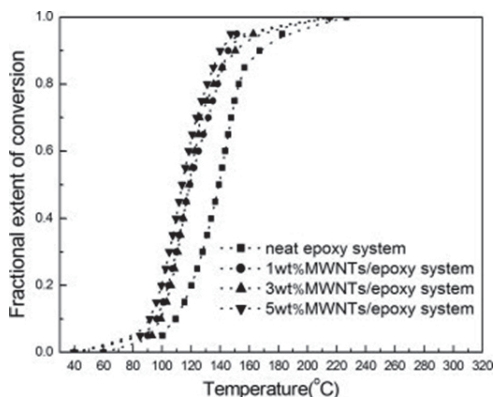


Figure 2. Extent of reaction vs temperature at 20 °C/min of MWCNTs filled epoxy systems. Reprinted with permission from Elsevier.^[16]

ascribed to the steric hindrance of GNPs that impedes the mobility of the reactants. Meanwhile, the addition of 5 wt.% GNPs accelerated the curing reaction of DGEBA. They concluded that the higher thermal conductivity of the sample with large GNPs concentrations overcomes the hindrance effect. We, on the other hand, have studied the effect of the surface functionality of the CNPs on the cure kinetics.^[9] We analyzed the effect of thermally reduced graphite oxide (TRGOs) at different temperatures, from 700 to 2000 °C, since they present different concentrations of functional groups on its structure.^[22] TRGOs reduced at low temperatures, which have a large concentration of carbonyl, hydroxyl and epoxy on its structure, caused an acceleration of the curing reaction of an epoxy resin. Meanwhile, those reduced at high temperatures, which have almost none residual functional groups, showed a similar rate than the epoxy resin. Other authors have also seen a similar catalytic behavior by adding graphene oxide, which has the highest concentration of functional groups.^[23] Hence, the presence of any type of functionality can result in a catalytic behavior of the CNPs.

A strategy to improve the dispersion state of the CNPs and the interfacial adhesion at the phase boundaries has been the surface functionalization of the CNPs, which should in turn result in enhanced physical properties. However, covalent modification of the CNPs might also influence not only the rate of the crosslinking reaction of the epoxy resins but also the type of the curing reaction. A variety of techniques and functional groups have been employed to functionalize CNTs.^[24–27] Among them, the carboxylation, halogenation, and amidation are the most commonly used methods for enhancing structural properties of CNT/epoxide

composites. In general, functionalized MWCNTs bearing reactive groups located on their surface and at defect sites promote the nanofiller reactivity, acting as curing agents and accelerating the cure reaction of epoxy. Abdalla et al.^[24] investigated the effect of carboxyl and fluorine surface modification of CNTs on the curing behavior of epoxy resins. They reported that the cure mechanism of the neat epoxy and fluorinated systems was very similar, with cure heats of 47.5 and 47.7 kJ/mol, respectively. However, in the presence of carboxylated CNTs, the heat of reaction increased to 61.7 kJ/mol, indicating a different cure mechanism. Carboxylated CNTs could facilitate the ring opening and generate an ester bond and an alcohol group; whereas the fluorinated CNTs appeared to act mainly as an amine curing agent. On the other hand, the rate constants, determined by the Kamal model, were not affected by the fluorine modifications whereas carboxylated CNTs resulted on a lower constant rate of the curing agent. A similar effect has been observed in the presence of amino functionalized CNTs. For instance, Yan et al.^[26] reported that these amino-CNTs acted as a secondary curing agent, facilitating the primary amine-epoxide reaction. This effect was more sensible at later stages of the curing reaction. In addition, they observed that increasing the concentration of amino CNTs up to 3 wt.% resulted in an increase of the vitrification degree.

3. Properties of Epoxy Nanocomposites

3.1. Mechanical Properties

One of the initial aims of adding nanoparticles to epoxy resins was to improve their mechanical properties for structural applications, which became a difficult endeavor, even from the theoretical point of view. Compared to thermoplastics, the shear forces generated while dispersing the CNPs in the thermosets matrix are much lower and the achieved dispersion state has to be maintained during the curing process. In addition, the CNP contribution to the load transfer is more effective in compression,^[28] while many of the structural applications of epoxy resins require high mechanical performance in other modes. Nevertheless, notable improvements have been made on the mechanical performance of carbon based epoxy nanocomposites. For instance, Alloui et al.^[29] doubled the Young's modulus and the yield strength of the composite by adding 1 wt.% of CNT and quadrupled with 4 wt.% CNT (Figure 3). The authors concluded that the reinforcement role is much reduced in the case of 4 wt.% composite, due to the formation of agglomerates and the presence of porosity.

Rafiee et al.^[30] comparative studied the mechanical properties of CNTs and graphene nanoplatelets in an epoxy resin at low loading fractions (Figure 4). They observed a 30 %

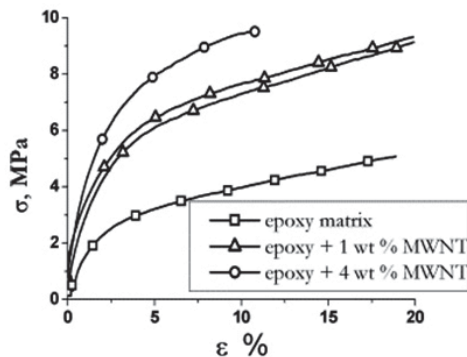


Figure 3. Stress-strain curves of the resin and its CNT composites. Reprinted with permission from Elsevier.^[29]

improvement of the Young's modulus with 0.1 wt.% of graphene. Fatigue behavior was also notable improved by the addition of graphene. The authors concluded that graphene outperformed SWCNT and MWCNT due to several reasons, which included enhanced specific area of the graphene platelets, improved mechanical interlocking/adhesion at the nanofiller/matrix interface and the planar geometry of the graphene platelets. Other authors corroborated the good performance of low loading fractions of graphene nanocomposites.^[9,31–34]

As already mentioned, the role of CNT/polymer interface is decisive in the design and development of materials with superior mechanical and multifunctional properties. Good interfacial bonding leads to improved stress transfer from the matrix to the CNPs and imparts higher mechanical strength to the composite.^[35] Surface functionalization of CNTs has been demonstrated as an effective method to tailor the CNT/polymer interface.^[36–39]

Covalent and non-covalent approaches have widely been carried out for the surface modification of CNTs. The simplest functionalization consists on the oxidation of the CNTs that results on CNTs bearing oxygen groups. These oxidized CNTs have shown to increase approximately 30 % the modulus and 15 % the tensile strength^[40,41]. The oxidized nanotubes can be used as an initial step on subsequent functionalizations, like fluorination,^[40] or amination.^[42] Amine functionalized CNT/epoxy nanocomposites have also exhibited a 25 % higher modulus at 0.5 wt.% compared to un-functionalized CNT that only increased a poor 3.2 %.^[42,43] Silanized CNTs behaved in a similar way.^[44,45]

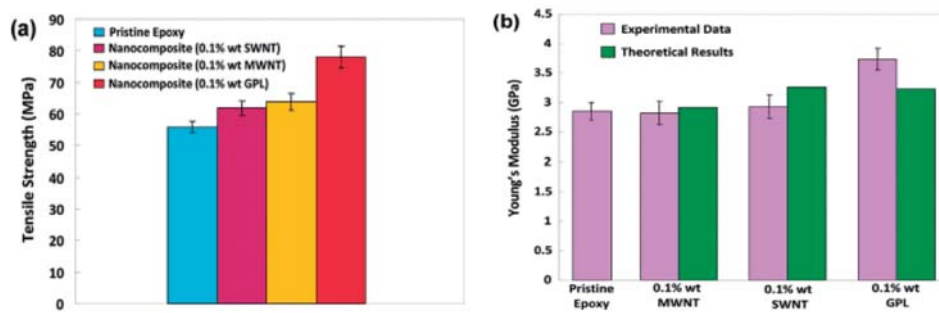


Figure 4. Mechanical comparison of nanocomposites containing CNTs and graphene nanoplatelets, a) tensile strength and b) Young's modulus (Halpin-Tsai model was used for the theoretical model). Reprinted with permission from American Chemical Society.^[30]

Rathore et al.^[46] analyzed the role of carboxyl functionalization of CNTs on the interphase of epoxy nanocomposites at high temperatures. It is well known that the working temperature has a significant effect on the interfacial durability of polymer nanocomposites, and it usually decreases their mechanical properties. The authors observed that the debonding resistance of the composite can be improved by tailoring the CNT/epoxy interphase through chemical functionalization. The epoxy functionalization of graphene oxide has also led to significant improvements on the ultimate tensile strength of up to 75 % with a 0.25 wt.% compared to one obtained without the treatment.^[47] The authors ascribed the result to a better interfacial interaction between the epoxy functionalized graphene and the matrix observed by fracture surface analysis. Similar functionalization was also carried out for expanded graphite with analogous results. Other chemical routes involving isocyanates, aminobenzoyles and silanes also improved the interaction between graphene and the matrix with success.^[48,49]

The latest trend is the development of hybrid nanocomposites containing a combination of graphene nanoplatelets and CNTs. These hybrids have so far showed a synergic effect in flexural modulus when the ratio CNT/graphene was 9/1 and 5/1 in uniaxial tension.^[50–52] The authors have suggested that the flexible CNTs can interact with graphene to form 3D hybrid structures, which would inhibit face-to-face aggregation of the graphene platelets (Figure 5). The result would be a large surface area of the carbon structure that would be able to entangle the polymer chain of the epoxy matrix and improve the mechanical properties.

3.2. Electrical Properties

The extremely high intrinsic electronic and phonon transport of CNPs led to a shift from the initial structural pursuit to a more broad task where the nanocomposites could be provided with a conductive character. Hence, the CNP/epoxy nanocomposites could act not only as a structural material but also a functional one.

The goal to achieve an electrically conductive material is to disperse the CNPs creating a continuous filler network that guarantees conductive pathways within the polymeric matrix. Such conductive network is usually achieved at a certain concentration of the CNP, which is denoted as the electrical percolation threshold. It is important to consider that the functionalization approaches of CNPs usually improves the final dispersion state of the CNPs, which facilitates the required percolated network, but functionalization processes often alter the molecular structure and/or geometry of the CNPs decreasing their intrinsic electrical properties. In addition, added CNPs usually present a surrounding thin layer of insulating polymer matrix that will be promoted by any surface functionalization, which will be a barrier to the electronic transport through the filler network.^[52,53] In conclusion, a specific functionalization can lead either to an improvement on the electrical conductivity or to a decrease on the electric conductivity. Table 1 summarizes the main results obtained on electrical percolation in CNT/epoxy nanocomposites. Sandler et al.^[55] studied the electrical conductivity of CNT epoxy nanocomposites obtaining a very low percolation threshold, of 0.0025 wt.% for CVD MWCNTs (Figure 6). Since the first publication on the subject in 1999,^[56] a huge number of papers dealing with the electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites can be found in the literature (see Table 1). In the case of graphene

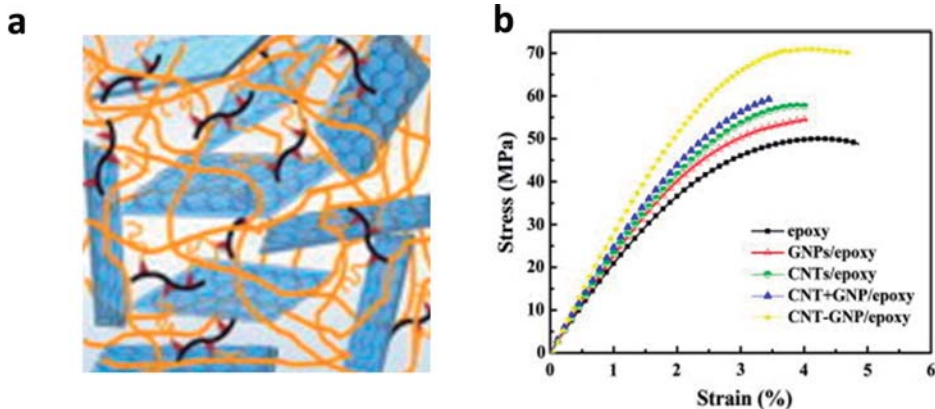


Figure 5. a) Idealized structure of a hybrid nanocomposite containing graphene and CNTs and b) stress-strain curves of the hybrids and nanocomposites. Reprinted with permission from Elsevier.^[51,52]

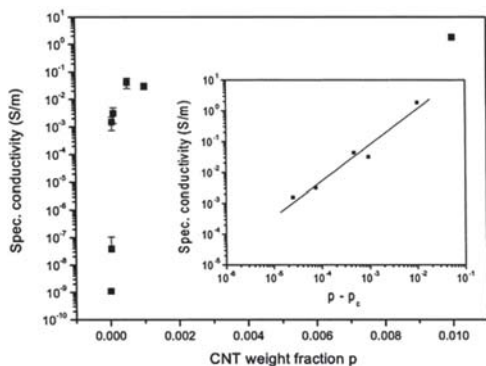


Figure 6. Conductivity as a function of wt.% of CNT (p). The insert shows a log-log plot of the conductivity as a function of $p - p_c$, p_c is the percolation threshold. Reprinted with permission from Elsevier.^[55]

nanocomposites, we find a higher percolation threshold than with CNTs nanocomposites. In general, the electrical percolation network is found in the range of 1–2 wt.%. Recently, Li et al.,^[57] prepared graphene/epoxy nanocomposites with a relatively low percolation threshold of 0.52 vol.% and a high electrical conductivity of 10^{-2} S/m at 3 wt.% GNP. The authors produced the nanocomposites in-situ through the process of three-roll milling with high conversion of graphite to graphene nanoplatelets with average aspect ratios of 300–1000 and thickness of 5–17 nm, without the

need of any additives, solvents, compatibilizers or chemical treatments.

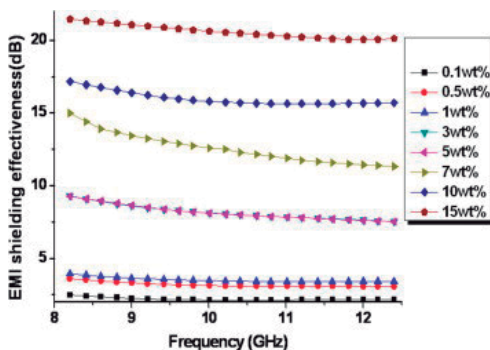
The electromagnetic interference shielding effect (EMI) of graphene has also been measured and proved that the shielding effectiveness of the nanocomposite increases with the graphene loading, which is mainly attributed to the formation of conducting interconnected graphene-based sheet networks in the insulating epoxy matrix.^[58–61] The target value of the EMI shielding effectiveness, needed for commercial applications, is around 20 dB, value that was obtained for a concentration of 15 wt.% of graphene as shown in Figure 7.

3.3. Thermal Conductivity

As for the electrical conductivity, the thermal conductivity (κ) enhancement of CNP/epoxy nanocomposites strongly depends on the formation of a conductive filler network through the matrix. Researchers have revealed two main issues associated with CNP/polymer nanocomposites for heat transfer: the first one is that CNPs tend to aggregate into ropes or bundles and the inert graphite-like surface, causing poor dispersion; the second is related to the high interfacial thermal resistance caused by the phonon mismatch at the interface of the CNPs and the polymer, leading to severe phonon scattering and a drastic reduction of thermal transport properties.^[86,87] In addition, the thermal transport through the CNP network by phonons is strongly hindered by the gaps between adjacent particles. Hence, these issues have hindered the attainment of CNP/polymer nanocomposites with high thermal conductivity. Biercuk et al.^[88] obtained

Table 1. Summary of the experimental results concerning the electrical properties of carbon nanoparticles/epoxy nanocomposites.

Filler	Funct.	Dispersion method	ρ_c (wt.%)	$\sigma_{\max}$ (S/m)
MWCNT	—	Stirring	0.0021	$10^{-3}@0.01 \text{ wt.}\%$ ^[62]
MWCNT	—	Stirring	0.0025	$2 \cdot 10^0@1 \text{ wt.}\%$ ^[55]
MWCNT	—	Stirring	0.0025	$4 \cdot 10^{-1}@0.5 \text{ wt.}\%$ ^[63]
MWCNT	—	Stirring	0.0039	$2 \cdot 10^{-1}@0.01 \text{ wt.}\%$ ^[63]
SWCNT	—	Sonication	0.005	$2 \cdot 10^{-2}@0.1 \text{ wt.}\%$ ^[64]
MWCNT	—	Stirring	0.011	$4 \cdot 10^{-1}@1 \text{ wt.}\%$ ^[65]
MWCNT	—	Sonication + stirring	0.03	$5 \cdot 10^{-1}@0.15 \text{ wt.}\%$ ^[56]
MWCNT	—	Calendering + stirring	0.03	$1 \cdot 10^{-2}@0.3 \text{ wt.}\%$ ^[6]
MWCNT	Acid	Sonication	0.034	$1 \cdot 10^{-1}@2 \text{ wt.}\%$ ^[66]
SWCNT	—	Sonication + stirring	0.04	$1 \cdot 10^1@4 \text{ wt.}\%$ ^[67]
SWCNT	Thermal ox.	Sonication + pump	0.074	$1 \cdot 10^{-2}@0.2 \text{ wt.}\%$ ^[68]
SWCNT	Acid	Stirring	0.08	$2 \cdot 10^{-2}@0.4 \text{ wt.}\%$ ^[69]
SWCNT	Acid	Sonication	0.1	$2 \cdot 10^{-6}@0.1 \text{ wt.}\%$ ^[70]
MWCNT	—	Sonication	0.1	$2 \cdot 10^{-1}@1 \text{ wt.}\%$ ^[71]
DWCNT	—	Calendering + stirring	0.15	$1 \cdot 10^{-2}@0.6 \text{ wt.}\%$ ^[6]
MWCNT	Amine	Calendering + stirring	0.25	$1 \cdot 10^{-2}@0.6 \text{ wt.}\%$ ^[6]
DWCNT	Amine	Calendering + stirring	0.25	$3 \cdot 10^{-1}@0.6 \text{ wt.}\%$ ^[6]
MWCNT	UV/O ₃	Sonication	0.27	$2 \cdot 10^{-2}@1 \text{ wt.}\%$ ^[71]
SWCNT	—	Infiltration	0.3	$5 \cdot 10^{-1}@3 \text{ wt.}\%$ ^[72]
SWCNT	—	Sonication + stirring	0.3	$1 \cdot 10^{-2}@2.5 \text{ wt.}\%$ ^[73]
SWCNT	—	Manual	0.6	$1 \cdot 10^{-2}@14 \text{ wt.}\%$ ^[74]
MWCNT	—	Stirring	0.6	$5 \cdot 10^{-3}@10 \text{ wt.}\%$ ^[75]
MWCNT	—	Stirring	0.7	$5 \cdot 10^0@4 \text{ wt.}\%$ ^[29]
MWCNT	Acid	Sonication + stirring	3.5	$1 \cdot 10^{-5}@8 \text{ wt.}\%$ ^[76]
MWCNT	—	Calendering + stirring	< 0.5	$3 \cdot 10^{-2}@2 \text{ wt.}\%$ ^[77]
MWCNT	—	Sonication + stirring	< 0.5	$3 \cdot 10^{-1}@1.5 \text{ wt.}\%$ ^[78]
MWCNT	—	Calendering	—	$1 \cdot 10^{-2}@0.5 \text{ wt.}\%$ ^[79]
SWCNT	Acid	Sonication	0.05	$1 \cdot 10^{-1}@5 \text{ wt.}\%$ ^[80]
MWCNT	Surfactant	Sonication	0.06	$1 \cdot 10^{-2}@0.25 \text{ wt.}\%$ ^[81]
MWCNT	—	—	2.7	$1 \cdot 10^{-5}@5 \text{ wt.}\%$ ^[82]
MWCNT	Non-covalent	Sonication	0.15	$1 \cdot 10^{-6}@0.25 \text{ wt.}\%$ ^[36]
GNP	—	Calendering	0.52	$1 \cdot 10^{-2}@3.0 \text{ wt.}\%$ ^[57]
MWCNT	—	Sonication	0.20	$1 \cdot 10^{-5}@1.0 \text{ wt.}\%$ ^[83]
GNP	—	Sonication	0.10	$1 \cdot 10^{-2}@1.0 \text{ wt.}\%$ ^[84]
GNP	—	Sonication	0.6	$1 \cdot 10^{-6}@2.0 \text{ wt.}\%$ ^[85]

**Figure 7.** EMI shielding effectiveness for epoxy/graphene nanocomposites. Reprinted with permission from Elsevier.^[58]

large improvements of the κ at room temperature, of about 120 %, at 1 wt.% loading of SWCNT. The authors observed that the enhancement in SWCNT/epoxy samples rised much more rapidly than in CNF/epoxy composites (Figure 8). Similar results can be found elsewhere.^[89–105]

However, the absolute values of the thermal conductivity of CNP/epoxy nanocomposites are far below the values expected from the exceptionally high thermal conductivity of these nanofillers. Such low efficiency is attributed to a poor thermal conductance interface between the nanofiller and the epoxy resin, due to their weak interactions. Several surface functionalization have been investigated to reduce the phonon vibrational modes.^[93,106–108] Recently, Zhao et al.^[93] reported a 189 % increase of the thermal conductivity of a 10 wt.% epoxy-functionalized graphene (G-EP system, reaching values of up to 3.138 W/mK (Figure 9). The authors attributed this enhancement to three factors: i) the controllable functionali-

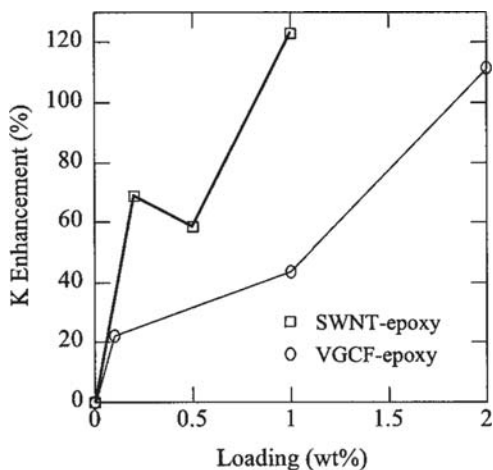


Figure 8. κ enhancement as function of SWNT and CNF loading. Reprinted with permission from AIP Publishing LLC.[88]

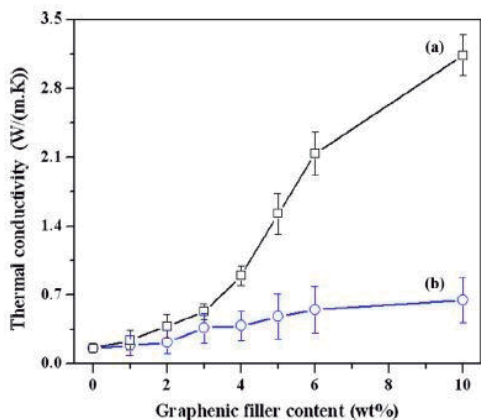


Figure 9. Thermal conductivity of epoxy composites as a function a) G-EP and b) pristine graphene. Reprinted with permission from Elsevier.[93]

zation ensured the excellent properties of pristine graphene largely inherited by G-EP; ii) the introduced epoxide moieties facilitated G-EP to be well dispersed in epoxy matrix, and iii) the covalent reaction between G-EP and triethylenetetramine hardener strengthened the mechanical adhesion at the filler-matrix interface. However, as with the electronic transport, the functionalization not always improves the heat transfer of

the final material. Some studies have reported this negative effect due to a disruption of the phonon transport characteristics of the CNPs, increasing phonon scattering at the interface.^[6,108,109]

An exceptional high thermal conductivity has been reported due to the synergic effect of hybrid systems.^[84,102,103,110,111] Hybrids of graphene or graphite with MWCNT showed an important synergy and improved κ more than 120 % respect to the neat epoxy resin and 90 % respect to the composites containing individual MWCNT or graphene. Recently, Jiang et al.^[102] have developed a new organic-inorganic hybrid composed of thermally reduced graphene oxide and ZnO tetrapods functionalized with amine groups (TGO1000@T-ZnO). They first grafted the amine groups to the surface of the T-ZnO, to facilitated the coating with GO sheets by forming covalent bonds, and then annealed this system, GO@T-ZnO, at 1000 °C to reduced the GO. The authors reported a thermal conductivity of 5.06 W/mK for the epoxy composites with 65 vol.% hybrids, which is 27 times higher than the neat epoxy resin. Huang et al.^[103] also fabricated an organic-inorganic hybrid made of hexagonal boron nitride, h-BN and reduced GO. The thermal conductivity of the hybrid is higher than pristine h-BN at the same filler concentration. The conductivity gradually increased when increasing hybrid content, achieving the highest thermal conductivity, of 3.45 W/mK for 26.04 vol.% filler. The authors suggested that h-BN-RGO avoided the agglomeration of h-BN fillers and the formation of voids.

Another promising approach to achieve materials with high thermal conductivity is the preparation of nanostructured composites containing aligned carbon nanoparticles.^[63,112–115] For instance, Marconnet et al.^[114] reported axial thermal conductivities of up to 4.87 W/mK by adding 16.7 vol.% of aligned MWCNTs. In addition, the authors observed that the CNT alignment resulted in a significantly anisotropic thermal conductivity (κ_{axial} and $\kappa_{\text{transverse}} \approx 2-5$), which is higher at higher CNT volume fractions (Figure 10).

Conclusions

We have reviewed the current progress on the production, and properties of epoxy nanocomposites. Although this field has had an important body of research, it has led to limited commercial applications. This is mainly due to lack of a proper understanding of the multiscale interfacial interactions and the resultant network structures, which is primary related to a deficient control of the processing conditions of the epoxy nanocomposites. The full exploitation of graphene filled nanocomposites will be determined both by the level of CNP dispersion and alignment, and by the cost-effective manufacturing of the final material.

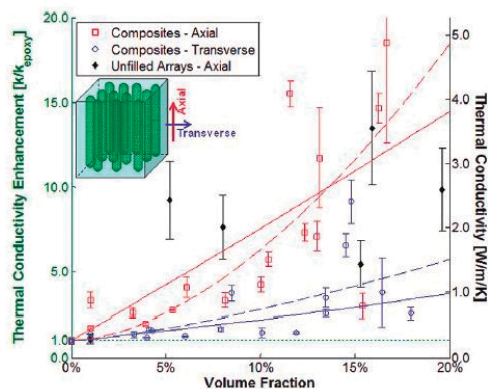


Figure 10. The axial and transverse thermal conductivity of CNT nanocomposites and unfilled CNT forests as a function of volume fraction. Reprinted with permission from American Chemical Society.^[114]

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the State Secretariat for Research, Development and Innovation of the Spanish Ministry of Economía y Competitividad, through the project MAT2016-81138-R. RSH also thanks MINECO for a FPI fellowship BET-2014-070802.

References

- [1] C. May in *Epoxy Resins-Chemistry and Technology*, Second edition, Ed. Marcel Dekker, New York, **1988**.
- [2] L. Pluart in *Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and characterization*, (Eds. S. Thomas, G. E. Zaikov, S. V. Valsaraj, A. P. Meera), VSP, Boston **2010**.
- [3] A. A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui, *Compos. Part B* **2013**, *45*, 308–320.
- [4] S. Rana, R. Alagirusamy, M. Joshi, *J. Reinf. Plast. Compos.* **2009**, *28*, 461–487.
- [5] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 750–753.
- [6] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte, *Compos. Sci. Technol.* **2004**, *64*, 2363–2371.
- [7] E. T. Thostenson, T. W. Chou, *Carbon*, **2006**, *44*, 3022–3029.
- [8] A. Jimenez-Suarez, M. Campo, I. Gaztelumendi, N. Marikaide, M. Sanchez, A. Ureña, *Compos. Part B* **2013**, *48*, 88–94.
- [9] J. M. Vázquez-Moreno, V. Yuste-Sánchez, R. Sánchez-Hidalgo, R. Verdejo, M. A. López-Manchado, L. Fernández-García, C. Blanco, R. Menéndez, *Eur. Polym. J.* **2017**, *93*, 1–7.
- [10] J. M. Vázquez-Moreno, “Development of hierarchical composites based on carbon fibres and graphene”, Doctoral Thesis, Madrid, **2017**.
- [11] S. G. Prolongo, A. Jimenez-Suarez, R. Moriche, A. Ureña, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *86*, 185–191.
- [12] A. Yousefi, P. G. Lafleur, R. Gauvin, *Polym. Compos.* **1997**, *18*, 157–168.
- [13] M. Martín-Gallego, A. González-Jiménez, R. Verdejo, M. A. López-Manchado, J. L. Valentin, *J. Polym. Sci. Part B* **2015**, *53*, 1324–1332.
- [14] D. Puglia, L. Valentini, J. M. Kenny, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 452–458.
- [15] D. Puglia, L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 827–832.
- [16] T. Zhou, X. Wang, X. Liu, D. Xiong, *Carbon* **2009**, *47*, 1112–1118.
- [17] K. Tao, S. Yang, J. C. Grunlan, Y. S. Kim, B. Dang, Y. Deng, R. L. Thomas, B. L. Wilson, X. Wei, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 5248–5254.
- [18] I. Ventura, A. Rahaman, G. Lubineau, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 2722–2733.
- [19] M. R. Saeb, H. Rastin, M. Nonahal, M. Ghaffari, A. Jannesari, K. Formela, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 45221–45230.
- [20] J. H. Sul, B. G. Prusty, A. Crosky, *Polym. Compos.* **2017**, 1873–1880.
- [21] M. G. Prolongo, C. Salom, C. Arribas, M. Sánchez-Cabezudo, R. M. Masegosa, S. G. Prolongo, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *125*, 629–636.
- [22] C. Botas, P. Alvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L. J. Romasanta, R. Verdejo, M. A. López-Manchado, R. Menéndez, *Carbon*, **2013**, *65*, 156–164.
- [23] S. L. Qiu, C. S. Wang, Y. T. Wang, C. G. Liu, X. Y. Chen, *Exp. Polym. Lett.* **2011**, *5*, 809–818.
- [24] M. Abdalla, D. Dean, D. Adibempe, E. Nyairo, P. Robinson, G. Thompson, *Polymer* **2007**, *48*, 5662–5670.
- [25] M. Abdalla, D. Dean, P. Robinson, E. Nyairo, *Polymer* **2008**, *49*, 3310–3317.
- [26] K. Yang, M. Gu, Y. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 2980–2988.
- [27] M. R. Saeb, E. Bakhshandeh, H. A. Khonakdar, E. Mäder, C. Scheffler, G. Heinrich, *Sci. World J.* **2013**, 703708.
- [28] L. S. Schadler, S. C. Giannaris, P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3842–3844.
- [29] A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, J. B. Bai, *Compos. Sci. Technol.* **2002**, *62*, 1993–1998.
- [30] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z. Z. Yu, N. Koratkar, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3884–3890.
- [31] D. R. Bortz, E. G. Heras, I. Martín-Gullón, *Macromolecules* **2011**, *45*, 238–245.
- [32] A. S. Wajid, H. S. T. Ahmed, S. Das, F. Irin, A. F. Jankowski, M. J. Green, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 339–347.
- [33] M. Martín-Gallego, M. M. Bernal, M. Hernandez, R. Verdejo, M. A. López-Manchado, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1347–1353.
- [34] F. Wang, L. T. Drzal, Y. Qin, Z. Huang, *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 1082–1093.

- [35] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim, *Compos. Part A* **2010**, *41*, 1345–1367.
- [36] R. Liu, Y. Chen, Q. Ma, J. Luo, W. Wei, X. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 45022–45031.
- [37] E. Y. Choi, L. W. Choi, C. K. Kim, *Carbon* **2015**, *95*, 91–99.
- [38] K. Y. Cho, Y. S. Yeon, H. Y. Seo, Y. H. Park, H. N. Jang, K. Y. Back, H. G. Yoon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 9841–9850.
- [39] A. Ezzedine, Z. Chen, K. S. Schanze, N. M. Khashab, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12903–12913.
- [40] J. Zhu, J. D. Kim, H. Peng, J. Margrave, V. Khabashesku, E. Barrera, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1107–1113.
- [41] X. F. Yi, A. K. Mishra, N. H. Kim, B. C. Ku, J. H. Lee, *Compos. Part A* **2013**, *49*, 58–67.
- [42] L. J. Cui, Y. B. Wang, W. J. Xiu, W. Y. Wang, L. H. Xu, X. B. Xu, Y. Meng, L. Y. Li, J. Gao, L. T. Chen, H. Z. Geng, *Mater. Des.* **2003**, *49*, 279–284.
- [43] S. Wang, Z. Y. Liang, T. Liu, B. Wang, C. Zhang, Z. Wang, T. Liang, B. Liu, C. Wang, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1551–1557.
- [44] J. H. Lee, K. Y. Rhee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 275–280.
- [45] J. H. Lee, K. Y. Rhee, S. Park, *Compos. Part A* **2011**, *42*, 478–483.
- [46] D. K. Rathore, R. K. Prusty, B. C. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *44*, 5893–5899.
- [47] Y. J. Wan, L. C. Tang, L. X. Gong, D. Yan, Y. B. Li, L. B. Wu, J. X. Jiang, G. Q. Lai, *Carbon* **2014**, *69*, 467–480.
- [48] K. Liu, S. Chen, Y. Luo, D. Jia, H. Gao, G. Hu, L. Liu, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *88*, 84–91.
- [49] T. Jiang, T. Kuila, N. H. Kim, B. C. Ku, J. H. Lee, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *79*, 115–125.
- [50] S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N. H. Tai, L. Schlagenhauf, F. A. Nüesch, B. T. T. Chu, *Carbon* **2012**, *50*, 5380–5386.
- [51] S. Y. Yang, W. N. Lin, Y. L. Huang, H. W. Tien, J. Y. Wang, C. C. M. Ma, S. M. Li, Y. S. Wang, *Carbon* **2011**, *49*, 793–803.
- [52] W. Li, A. Dichiaro, J. Bai, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *74*, 221–227.
- [53] G. A. J. Amaratunga, E. Kymakis, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 084302.
- [54] C. Li, E. Thostenson, T. W. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 223114.
- [55] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, *Polymer* **2003**, *44*, 5893–5899.
- [56] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle, *Polymer* **1999**, *40*, 5967–5971.
- [57] Y. Li, H. Zhang, H. Porwal, Z. Huang, E. Bilotti, T. Peijs, *Compos. Part A* **2017**, *95*, 229–236.
- [58] J. Liang, Y. Wang, Y. Huang, Y. Ma, Z. Liu, J. Cai, C. Zhang, H. Gao, Y. Chen, *Carbon* **2009**, *47*, 922–925.
- [59] N. Yousefi, X. Sun, X. Lin, X. Shen, J. Jia, B. Zhang, B. Tang, M. Chan, J. K. Kim, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5480–5487.
- [60] J. Gu, C. Liang, X. Zhao, B. Gan, H. Qiu, Y. Guo, X. Yang, Q. Zhang, D. Y. Wang, *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *139*, 83–89.
- [61] Y. Jiang, R. Sun, H. B. Zhang, P. Min, D. Yang, Z. Z. Yu, *Compos. Part A* **2017**, *94*, 104–112.
- [62] C. A. Martin, J. K. W. Sandler, M. S. P. Shaffer, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle, *Compos. Sci. Technol.* **2004**, *64*, 2309–2316.
- [63] A. Moiala, Q. Li, I. A. Kinloch, A. H. Windle, *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 1285–1288.
- [64] M. B. Bryning, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, A. G. Yodh, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1186–1191.
- [65] J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, W. Bauhofer, *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 922–928.
- [66] Y. J. Kim, T. S. Shin, H. D. Choi, J. H. Kwon, Y. C. Chung, H. G. Yoon, *Carbon* **2005**, *43*, 23–30.
- [67] A. Yu, M. E. Itkis, E. Bekyarova, R. C. Haddon, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 133102–133105.
- [68] B. Kim, J. Lee, I. Yu, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6724–6728.
- [69] S. Barrau, P. Demont, C. Maraval, A. Bernes, C. Lacabanne, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 390–394.
- [70] J. M. Brown, D. P. Anderson, R. S. Justice, K. Lafdi, M. Belfor, K. L. Strong, D. W. Schaefer, *Polymer* **2005**, *46*, 10854–10865.
- [71] J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang, J. K. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3207–3215.
- [72] F. Du, C. Guthy, T. Kashiwagi, J. E. Fischer, K. I. Winey, *J. Polym. Sci. Part B* **2006**, *44*, 1513–1519.
- [73] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5187–5194.
- [74] L. Liu, S. Matitsine, Y. B. Gan, L. F. Chen, L. B. Kong, K. N. Rozanov, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 94106–94113.
- [75] S. M. Yuen, C. C. M. Ma, H. H. Wu, H. C. Kuan, W. J. Chen, S. H. Liao, C. W. Hsu, H. L. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 1272–1278.
- [76] S. Cui, R. Canet, A. Derre, M. Couzi, P. Delhaes, *Carbon* **2003**, *41*, 797–809.
- [77] M. H. G. Wichmann, J. Sumfleth, B. Fiedler, F. H. Gojny, K. Schulte, *Mech. Compos. Mater.* **2006**, *42*, 395–406.
- [78] Y. S. Song, J. R. Youn, *Carbon* **2005**, *43*, 1378–1385.
- [79] J. Sumfleth, K. Prehn, S. Wedekind, K. A. Schulte, *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70*, 173–180.
- [80] Q. Wang, J. Dai, W. Li, Z. Wei, J. Jiang, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 1644–1648.
- [81] Y. Geng, M. Y. Liu, J. Li, X. M. Shi, J. K. Kim, *Compos. Part A* **2008**, *39*, 1876–1883.
- [82] S. Boukheir, A. Len, J. Fuzi, V. Kenderes, M. E. Achour, N. Eber, L. C. Costa, A. Oueriagli, A. Outzourhit, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 44514–44521.
- [83] J. Ervina, M. Mariatti, S. Hamdan, *Eur. Polym. J.* **2017**, *74*, 2513–2533.
- [84] Z. A. Ghaleb, M. Mariatti, Z. M. Ariff, *J. Reinif. Plast.* **2017**, *36*, 685–695.
- [85] Q. Meng, H. Wu, Z. Zhao, S. Araby, S. Lu, J. MA, *Compos. Part A* **2017**, *92*, 42–50.
- [86] Z. Han, A. Fina, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 914–944.
- [87] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, D. Ruch, *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *61*, 914–944.

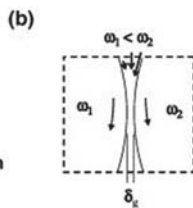
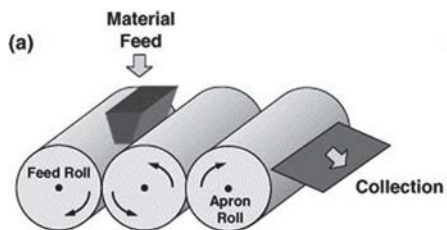
- [88] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, J. E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2767–2779.
- [89] M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M. Khayet, J. M. Ortiz de Zarate, M. Essalhi, M. A. Lopez-Manchado, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 610–616.
- [90] C. C. Teng, C. C. M. Ma, C. H. Lu, S. Y. Yang, S. H. Lee, M. C. Hsiao, M. Y. Yen, K. C. Chiou, T. M. Lee, *Carbon* **2011**, *49*, 5107–5116.
- [91] S. M. Song, K. H. Park, B. H. Kim, Y. W. Choi, G. H. Jun, D. J. Lee, B. S. Kong, K. W. Paik, S. Jeon, S. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 732–737.
- [92] Y. Wang, H. F. Zhan, Y. Xiang, C. Yang, C. M. Wang, Y. Y. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12731–12738.
- [93] S. Zhao, H. Chang, S. Chen, J. Cui, Y. Yan, *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 300–312.
- [94] X. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, J. K. Kim, *Carbon* **2016**, *108*, 412–422.
- [95] Y. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, Y. B. He, J. K. Kim, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 3585–3593.
- [96] T. Ji, Y. Feng, M. Qin, W. Feng, *Compos. Part A* **2016**, *91*, 351–369.
- [97] Y. Sun, B. Tang, W. Huang, S. Wang, Z. Wang, X. Wang, Y. Zhu, C. Tao, *Appl. Therm. Eng.* **2016**, *103*, 892–900.
- [98] J. Gu, X. Yang, Z. Lv, N. Li, C. Liang, Q. Zhang, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2016**, *103*, 892–900.
- [99] T. Zhou, F. Liu, K. Suganuma, S. Nagao, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 20621–20628.
- [100] G. B. Olowojoba, S. Kopsidas, S. Eslava, E. S. Gutierrez, A. J. Kinloch, C. Mattevi, V. G. Rocha, A. C. Taylor, *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 7323–7344.
- [101] G. Gu, C. Liang, X. Zhao, B. Gan, H. Qiu, Y. Guo, X. Yang, Q. Zhang, D. Y. Wang, *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *139*, 83–89.
- [102] Y. Jiang, R. Sun, H. B. Zhang, P. Min, D. Yang, Z. Z. Yu, *Compos. Part A* **2017**, *94*, 104–112.
- [103] T. Huang, X. Zeng, Y. Yao, R. Sun, F. Meng, J. Xu, C. Wong, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 23355–23362.
- [104] J. Jiang, F. Liu, K. Zhuang, D. Chen, G. Chen, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 40761–40766.
- [105] R. Metz, L. Diaz, R. Aznar, L. Alvarez, V. Flaud, S. Ananthakumar, J. L. Bantignies, *Exp. Heat Transfer* **2017**, *30*, 66–76.
- [106] T. Luo, J. R. Lloyd, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2495–2502.
- [107] M. Wang, N. Hu, L. Zhou, C. Yan, *Carbon* **2015**, *85*, 414–421.
- [108] S. Ganguli, A. K. Roy, D. P. Anderson, *Carbon* **2008**, *46*, 806–817.
- [109] M. T. Hung, O. H. Choi, Y. S. Ju, H. T. Hahn, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 023117.
- [110] A. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Bekyarova, R. C. Haddon, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4740–4744.
- [111] H. Im, J. Kim, *Carbon* **2012**, *50*, 5429–5440.
- [112] S. Sihn, S. Ganguli, A. K. Roy, L. Qu, L. Dai, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 658–665.
- [113] W. Lin, K. S. Moon, C. P. Wong, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2421–2424.
- [114] A. M. Marconnet, N. Yamamoto, M. A. Panzer, B. L. Wardle, K. E. Goodson, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4818–4825.
- [115] T. Ji, Y. Feng, M. Qin, W. Fen, *Compos. Part A* **2016**, *91*, 351–369.

Received: October 16, 2017

Accepted: January 2, 2018

Published online on ■■■■ ■■■■ ■■■■ ■■■■

PERSONAL ACCOUNT



*M. Martin-Gallego, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M. Lopez-Manchado**

1 – 13

Epoxy Nanocomposites filled with Carbon Nanoparticles



Main structural features of graphene materials controlling the transport properties of epoxy resin-based composites

R. Sánchez-Hidalgo^{a,b}, V. Yuste-Sanchez^b, R. Verdejo^b, C. Blanco^a, M.A. Lopez-Manchado^{b,*}, R. Menéndez^a

^a Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

^b Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC, C/Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Graphene
Epoxy
Transport properties
Polymer nanocomposites

ABSTRACT

Graphene materials (GMs) are deeply studied as nanoreinforcements of polymer matrices, especially for epoxy matrices. Here, we analyze the effect of GMs on the transport properties of a poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin) resin. In particular, we focus on the effect of the morphology, chemical composition and structure of different GMs obtained by varying the reduction temperature of the thermal/exfoliation treatment of graphite oxide synthesized by a modified Hummers method. The dispersion degree of the GMs was studied by microscopy techniques, showing a strong dependence on the specific surface area and chemical composition of the graphene material. The transport properties imposed different requirements on GMs. The thermal conductivity benefited from a high aromatic restoration. Meanwhile, the electrical conductivity required the right balance of filler/matrix interaction and aromatic restoration.

1. Introduction

The intrinsic properties of epoxy resins, such as strong adhesion, mechanical behavior and chemical resistance, make them suitable for a wide spectrum of applications in diverse areas such as adhesives, paints and coatings, aerospace and electrical systems [1]. Nonetheless, different carbonaceous materials, such as carbon nanotubes [2], and fullerenes [3], have been incorporated in order to improve the mechanical or transport properties of epoxy resins. Graphene is a 2D material with a one-atom thick planar sheet of sp^2 bonded carbon atoms in a hexagonal lattice with excellent properties like Young's modulus (1 TPa) [4], high electrical (6000 S cm^{-1}) and thermal conductivity ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [5] and a good fracture toughness performance [6]. Therefore, it is not only expected to improve the mechanical performance of epoxy resins but also to bring new properties like enhanced electrical and thermal conductivities [7,8].

In recent years, several studies have been reported regarding the properties of epoxy resin based composites filled with different graphene materials (GMs), e.g. graphene oxide [9,10], reduced graphene oxide [11], graphene nanoplatelets [12,13] or thermally reduced graphene oxide [8,14]. Although a detailed review can be found about the effect of sheet size focusing on their mechanical properties [15], to our knowledge, there are no detailed studies concerning the effect of the structure or morphology of the different GMs on the transport

properties of the resin composite.

Our research group has developed a production method that enables the control of different GM characteristics, such as specific surface area, oxygen content and lateral size, by tuning the exfoliation/reduction temperatures of the graphite oxide and the parent graphite used [16–18]. In the present study, four graphene materials were selected to evaluate the role of their structure, morphology and chemical composition on the transport properties of epoxy-graphene resin composites.

Thus, the objectives of this study are: (i) a deep characterization of the graphene materials obtained by the methodology developed by our research group (ii) to study the dispersion behavior of the different graphene materials (GMs) in the epoxy resin; (iii) to evaluate the transport properties of the composites reinforced with the different GMs as a function of their chemical and structural composition and the degree of dispersion of graphene.

2. Experimental

2.1. Preparation of graphite oxide (GrO) and thermally reduced graphene oxides (TRGOs)

GrO was prepared from synthetic graphite (Sigma Aldrich < $20 \mu\text{m}$ Ref. 282863) using a modified Hummers' method [19]. Briefly, concentrated H_2SO_4 (360 mL) was added to a mixture of graphite (7.5 g)

* Corresponding author.

E-mail address: lmanchado@ictp.csic.es (M.A. Lopez-Manchado).

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.02.018>

Received 21 December 2017; Received in revised form 5 February 2018; Accepted 11 February 2018

Available online 12 February 2018

0014-3057 / © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

and NaNO_3 (7.5 g). Subsequently, KMnO_4 (45 g) was slowly added in small quantities to keep the reaction temperature below 20 °C. The solution was heated to 35 °C and stirred for 3 h. Finally, 3% H_2O_2 (1.5 L) was slowly added to the reactor. The reaction mixture was stirred for 30 min and, subsequently, centrifuged (4000 rpm for 10 min) and the supernatant was decanted away. Then, the remaining solid material was washed with 500 mL of deionized water and centrifuged again. This process was repeated until neutral pH. The bulk resulting product was vacuum dried and then ground to obtain graphite oxide powder (GrO) [19].

Thermally reduced graphene oxides (TRGOs) were obtained at different temperatures. Initially, graphite oxide (GrO) was subjected to a flash pyrolysis exfoliation at 300 °C (TRGO-300) in a vertical tube furnace under a N_2 atmosphere (100 mL min^{-1}) [16]. The obtained TRGO-300 was immediately collected after the exfoliation process and natural cooled to room temperature under N_2 atmosphere. The resultant exfoliated sample was submitted to a thermal treatment at 1000 °C (TRGO-1000) in a horizontal tubular furnace under a N_2 atmosphere (100 mL min^{-1}) and with a heating rate of 5°C min^{-1} up to the selected final temperature. This temperature was maintained for 1 h. The treatment at 2000 °C was performed in a graphitization furnace (Pyrox VI 150/125) under an Ar atmosphere (3 L min^{-1}) at a heating rate of 5°C min^{-1} up to 800 °C and, then, at $10^\circ\text{C min}^{-1}$ up to 2000 °C. This temperature was maintained for 1 h [19]. Both, TRGO-1000 and TRGO-2000 were natural cooled to room temperature inside the furnace under their respective inert atmospheres. The obtained samples were labeled as TRGO-300, TRGO-1000 and TRGO-2000, respectively.

2.2. Preparation of resin-based composites

Poly(Bisphenol A-co-epichlorohydrin) resin (405493) and diethylenetriamine curing agent (D93856) were purchased from Sigma-Aldrich. The TRGOs were dispersed in the epoxy resin using a three-roll calender (EXAKT 80E). Different TRGO contents were studied: 0.25, 0.5, 1, 2, 3 and 4 wt.%, which corresponds to 0.13, 0.26, 0.52, 1.04, 1.56 and 2.06 vol.% respectively, calculated using a density value of $\text{GM of } 1.92 \text{ g cm}^{-3}$. In order to obtain a good dispersion of the TRGOs in the epoxy matrix, a method based in three cycles was used. The parameters of this method (roller gap, velocity and time) are summarized in Table 1. The liquid formulations containing GMs and epoxy resin were mixed immediately after the calender mixing process with the curing agent in a mixing ratio (epoxy: hardener) of 100:12.

The mixture was degassed for 10 min at room temperature in a vacuum chamber and then poured into silicone molds for its thermal and electrical characterization. The samples were cured in an oven at 70 °C for 60 min and then, post-cured at 140 °C for 90 min.

2.3. Characterization

X-ray diffractograms of the graphene materials were recorded in a Bruker D8 Advance diffractometer. The radiation frequency used was the $K_{\alpha 1}$ line from Cu ($1.5406 \text{ \AA}$), with a power supply 40 kV and 40 mA. All the XRD patterns were obtained at steps of 0.01 and intervals of 6 s per step. The crystallite size along the c-axis (L_c) and the crystallite size along a-axis (L_a) were obtained by fitting respectively the (002) and (100) reflections of XRD patterns using the Scherrer equation [20]. A pseudo-Voigt function was used in order to obtain the best fit of (100)

reflection of the XRD patterns. The number of graphene layers was estimated from $(L_c/d_{002}) + 1$ [21].

The oxygen content of the samples was determined in a LECO-TF-900 furnace coupled to a LECO-CHNS-932 microanalyzer. The analysis was performed using 1 mg of ground sample. The results were calculated from an average of the values of three batches with an experimental error < 3% of the absolute value.

XPS analysis of graphene materials were carried out on a SPECS system operating under 107 Pa connected to a MgK α X-ray source (100 W). All the spectra were energy calibrated by assigning 284.5 eV to the C1s binding energy of the 'graphitic' peak. In order to evaluate the functional groups present in the samples, the XPS C1s peaks were curve-fitted using pseudo-Voigt functions having 80% Gaussian and 20% Lorentzian character [22]. The binding energy profiles were deconvoluted as follows: undamaged structures of Csp^2 – hybridized carbon (284.5 eV), damaged structures or Csp^3 – hybridized carbons (285 eV), C–OH groups (285.7 eV), C–O–C functional groups (287 eV), $\text{C}=\text{O}$ groups (287.5 eV), C(O)OH groups (288.7 eV) and π – π^* transition (290 eV) [23,24].

Raman spectra were recorded from 750 to 3500 cm^{-1} on a Renishaw 2000 Confocal Raman Microprobe (Renishaw Instruments, England) using a 514.5 nm argon ion laser. To ensure the consistency of the results, at least five measurements were carried out for each sample. All spectra were corrected using the Si band at 520 cm^{-1} . The resulting Raman spectra were evaluated with a fitting method using two Gaussian functions and three pseudo-Voigt profiles in the first-order region from 800 cm^{-1} to 2000 cm^{-1} . The Raman spectra were normalized and then the baseline of the spectrum was subtracted using Shirley correction before fitting.

The specific surface area was calculated from the N_2 adsorption isotherms at 77 K using the BET equation. The analysis was carried out in ASAP 2020 Micromeritics equipment using over 100 mg of sample for each test. Samples were degassed at 300 °C for 3 h under vacuum prior to the test. The error of the experiment data found was less of 8% in all cases.

The dispersion of the different graphene materials into the epoxy matrix (uncured) was studied by optical microscopy with a NIKON DS-Fi2 microscope. On the other hand both, the structure of graphene materials and their dispersion in the cured samples, were studied using TEM JEOL 2000 EX-II instrument operating at 160 keV.

The thermal conductivity of uncured resin dispersions was studied with KD2-Pro thermal analyzer at 25 °C. The error of the experiment data was found to be less than 1% in all cases. The thermal diffusivity (α) of cured samples was measured on a laser flash thermal analyzer (NETZSCH-LFA 447 Microflash, Germany). The analyzed samples were square-shaped with dimensions $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$.

Electrical conductivity of the cured composites was determined on an ALPHA high-resolution dielectric analyzer (Novocontrol Technologies GmbH) with voltage amplitudes of 1 V ac and 0 V dc over a frequency range of 10^{-1} – 10^7 Hz at room temperature. Five cylindrical samples, 20 mm diameter and $\sim 1.5 \text{ mm}$ thickness, were measured between two parallel gold-plated electrodes.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the graphene materials

The main features of the different graphene materials were investigated prior to the preparation of the composites. The flash pyrolysis exfoliation of GrO at 300 °C causes a reduction of the oxygen content from 49.3 to 30.8 wt.% obtaining a partially reduced graphene oxide (TRGO-300). Beyond 1000 °C, the oxygen content decreases drastically (1 wt.%) and it practically disappears in the case of the graphene obtained at 2000 °C (0.2 wt.%) (Table 2). The type of oxygen functionalities present in the graphene materials was studied by XPS. Fig. S1 presents the C_{1s} core level spectra of the different samples,

Table 1
Calender dispersion protocol.

	Gap 1 (μm)	Gap 2 (μm)	Velocity (rpm)	Time (min)
Cycle 1	100	50	150	10
Cycle 2	50	25	200	10
Cycle 3	25	5	250	30

Table 2
Oxygen content determined by elemental analysis and fitted results of C1s core level XPS spectra.

Sample	O ^a (wt.%)	Csp ² (%)	Csp ³ (%)	C–OH (%)	C–O–C (%)	>C=O (%)	COOH (%)	π - π^*
GrO	49.3	6.0 ± 1.3	35.8 ± 5.0	6.1 ± 1.2	27.7 ± 2.3	11.5 ± 5.9	13.0 ± 3.6	0.0
TRGO-300	30.8	43.3 ± 2.2	24.5 ± 1.0	10.3 ± 1.7	11.6 ± 0.7	3.9 ± 0.8	6.4 ± 0.2	0.0
TRGO-1000	1.0	67.8 ± 0.3	15.1 ± 0.3	11.7 ± 1.2	0.0	4.2 ± 0.2	0.0	1.2 ± 0.1
TRGO-2000	0.2	82.7 ± 1.3	10.1 ± 0.3	5.9 ± 1.3	0.0	0.0	0.0	1.3 ± 0.2

^a Determined by elemental analysis.

which is in all cases an asymmetric band that can be fitted by seven components. Table 2 shows the percentage of the different species.

The C1s core-level spectrum of GrO shows a bimodal distribution. Most of the carbon atoms present sp³ hybridization due to the covalent bonds with oxygen atoms formed during the highly oxidative Hummers reaction. Most of the oxygen groups in this sample have been assigned to epoxy, carbonyl and carboxylic groups in agreement with results previously reported [24–26]. TRGO-300 shows an increase in the carbon sp² content as a result of the removal of the most labile oxygenated groups such as carboxylic, epoxy and carbonyl groups [27–29]. At higher annealing temperatures (1000 °C), the epoxy and carboxylic groups were entirely removed, being the remaining oxygen mainly in the form of hydroxyl groups [19,23]. As a consequence of the aromatic restoration, a weak band appears around 290.5 eV which is assigned to π - π^* transition. Meanwhile, the asymmetric band of the core-level C1s of the TRGO-2000 can be fitted to only four bands: a very intense one corresponding to aromatic carbon (sp²) and the other three less intense, corresponding to the carbon with sp³ hybridization, hydroxyl groups and π - π^* transition, respectively [19,23].

The XRD patterns also show significant differences between the samples. GrO shows an XRD pattern with the characteristic strong and sharp signal at $2\theta = 10^\circ$ [19]. Thermal exfoliation/reduction of GrO produces aggregated and randomly packed layers with a broad and low intensity diffracted signal centered at 23 – 26° (Fig. S2). The broadening of the peak in TRGO-300, could be due to the abrupt process of flash pyrolysis exfoliation favoring the removal of water molecules and more labile oxygen groups such as carboxylic groups. Compared to other diffractograms reported in the literature for this reduction temperature [29], no significant peaks were found at 10 – 15° due to an effective exfoliation/reduction process. As a consequence of this thermal exfoliation/reduction, the interlaminar distance d_{002} decreases from 0.852 nm, in the case of GrO, to 0.371 nm. The L_c value found for TRGO-300 is significant lower compared to GrO, which indicates the decrease in the periodicity in the c-axis as a result of the thermal exfoliation treatment. Furthermore, there is a drastic decrease of the number of layers, estimated from L_c , after the exfoliation process, resulting in ~ 4 layers for TRGO-300.

When increasing the temperature of the thermal treatment up to 1000 °C, an interlaminar distance of 0.360 nm was calculated from the peak centered at 24° . In this case the broad peak was ascribed to the presence of hybrid structures with sp² and sp³ hybridization [29].

The peak in TRGO-2000 is more intense and sharper due to a significant increase of the crystalline quality as a result of the higher temperature of the treatment. The reflection (002), centered at 26° , corresponds to the interlaminar distance of 0.341 nm, close to that of pristine graphite [30]. The sharp peak reveals the presence of large graphitic domains with a large crystallite size in the c-axis (6.10 nm) and crystallite size in the a-axis (11.56 nm) (Table 3). Hence, a significant restoration of aromatic domains was achieved with this high annealing treatment corroborating the XPS results.

As the aromatic network is restored, morphological changes occur in the structure causing low sheet roughness, as observed by TEM (Fig. 1). Thus, the morphological changes achieved in the graphene sheets cause the stacking of the layers, increasing the estimated number of layers to 19. Therefore, the used protocol, i.e. flash pyrolysis

Table 3
BET surface area and XRD data of the graphene materials.

Samples	S_{BET} (m ² /g)	XRD			
		d_{002} (nm) ^a	L_c (nm) ^b	n^c	L_a (nm) ^d
GrO	45	0.852	9.60	12	26.20
TRGO-300	251	0.371	1.18	4	7.31
TRGO-1000	467	0.360	1.39	5	8.43
TRGO-2000	161	0.341	6.10	19	11.56

^a Interlaminar distance.

^b Crystallite size in the c-axis.

^c Number of layers estimated by XRD from $(L_c/d_{002}) + 1$.

^d Crystallite size in the a-axis calculated from (1 0 0) reflection.

exfoliation and subsequent thermal reduction, produces more exfoliated graphene materials with fewer number of layers compared to other GMs obtained in previous studies [19].

Raman spectroscopy reflects the significant structural changes occurred during the annealing treatment. The first order Raman spectra of graphene materials shows a characteristic G band, around 1580 cm^{-1} , which is due to the vibration of the aromatic domains in the basal plane assigned to the zone center phonons of E_g symmetry. The peak at 1360 cm^{-1} (D-peak) is attributed to phonon A_{1g} symmetry [31]; while the peak around 1615 cm^{-1} (D'-peak) is ascribed to the disorder produced by crystal defects, such as atomic vacancies (Fig. 2) [32]. Moreover, two additional peaks were introduced to the fitting of these first-order Raman spectra; the I-peak, at around 1200 cm^{-1} , related to disordered graphitic lattice by sp²-sp³ bonds at the edges of network [33], and the D''-peak, at 1500 cm^{-1} , related to the amorphous lattices in carbon materials [34].

The intensity ratio of D and G bands provides information on the crystallinity of the materials and the disorder in the basal-plane [35]. GrO spectrum exhibits a broad and prominent D band, mainly due to the presence of large amounts of oxygenated functional groups and atomic vacancies ($I_D/I_G = 1.12$). The I_D/I_G ratio increases with the annealing temperature to reach a maximum with TRGO-1000 ($I_D/I_G = 1.48$). Even though at this temperature, most of the oxygenated groups (mainly epoxy ones) have been removed the high value measured could be explained considering the small average size of the restored aromatic domains in the basal plane [19]. Moreover, a significant decrease of D''-peak was observed (Table 4), corroborating the partial aromatic restoration in the basal plane. Beyond this temperature, as in the case of TRGO-2000, the aromatic domain is significantly restored and, hence, the I_D/I_G ratio decreases to 0.18, which is close to pristine graphite values [35]. Additionally, the almost disappearance of the I and the significant decrease of D'' and D' peaks is in agreement with the reduction of edge defects and atomic vacancies as a consequence of the high temperature of the thermal treatment.

The morphological and structural changes of the graphene materials previous discussed (Fig. 1) were also revealed by the BET results (Table 3). These values vary from $45\text{ m}^2/\text{g}$ for GrO to a maximum of $467\text{ m}^2/\text{g}$ for TRGO-1000, due to the abrupt expansion of the graphite oxide layers caused by the removal of occluded water and the more labile oxygen groups.

As discussed above, the reduction treatment at higher temperatures

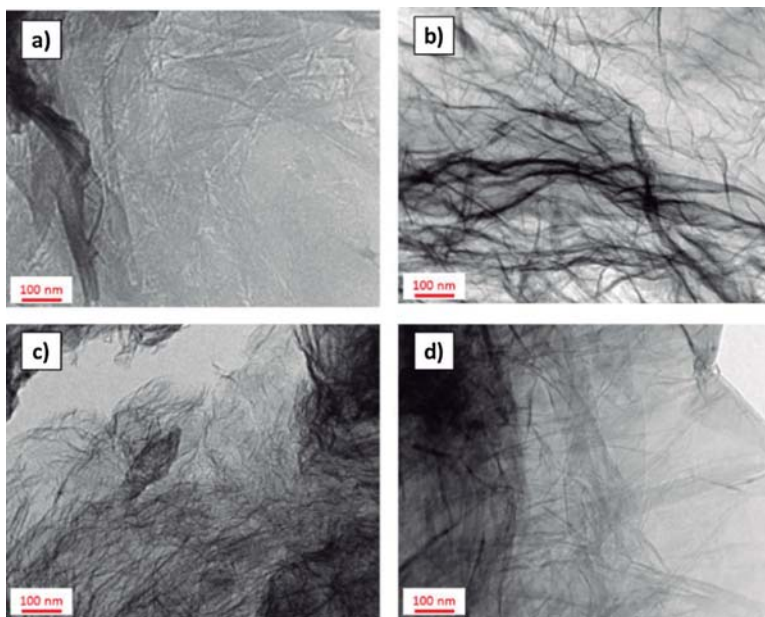


Fig. 1. TEM images of (a) GrO, (b) TRGO-300, (c) TRGO-1000 and (d) TRGO-2000.

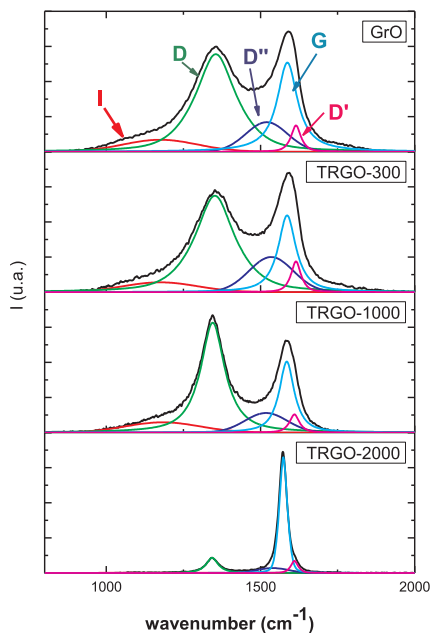


Fig. 2. Raman spectra of GrO and TRGOs.

Table 4

Intensity ratios of characteristics peaks after deconvolution of Raman spectra.

Samples	I_D/I_G	$I_{D'}/I_G$	$I_{D''}/I_G$	$I_{D''}/I_D$
GrO	1.12 ± 0.03	0.13 ± 0.01	0.37 ± 0.03	0.26 ± 0.03
TRGO-300	1.21 ± 0.04	0.11 ± 0.02	0.38 ± 0.09	0.34 ± 0.03
TRGO-1000	1.48 ± 0.05	0.13 ± 0.02	0.23 ± 0.06	0.25 ± 0.01
TRGO-2000	0.18 ± 0.08	0.00 ± 0.00	0.04 ± 0.01	0.10 ± 0.03

results in tightly packed material (TRGO-2000) due to the large aromatic domain restoration (Table 2). This fact favours the re-stacking of the material by π - π^* interactions, thus explains the increase of L_c value and a decrease in the BET specific surface area (Table 3). Due to these morphological changes, a lower roughness of the layers compared to the other TRGOs was observed by TEM (Fig. 1d).

These four graphene materials with notable morphological, chemical and structural differences were further used as reinforcement in epoxy resin to evaluate not only their dispersion in the polymer matrix but also their transport features.

3.2. The effect of GMs morphology on their dispersability into the epoxy resin matrix

Prior to the study of the transport properties of graphene filled epoxy composites, the dispersion of GrO and the TRGOs into the uncured epoxy resin was investigated by optical microscopy. The micrographs show a homogeneous dispersion of the graphene materials in the resin (Fig. 3), with significant differences among them.

While the different behavior in the dispersion could be explained based on the BET specific surface areas and the oxygen content, it appears that the dominant factor is the BET surface area. It would be expected that both GrO and TRGO-300, with a high oxygen content, i.e. more polar, would readily dispersed in the epoxy resin, also polar.

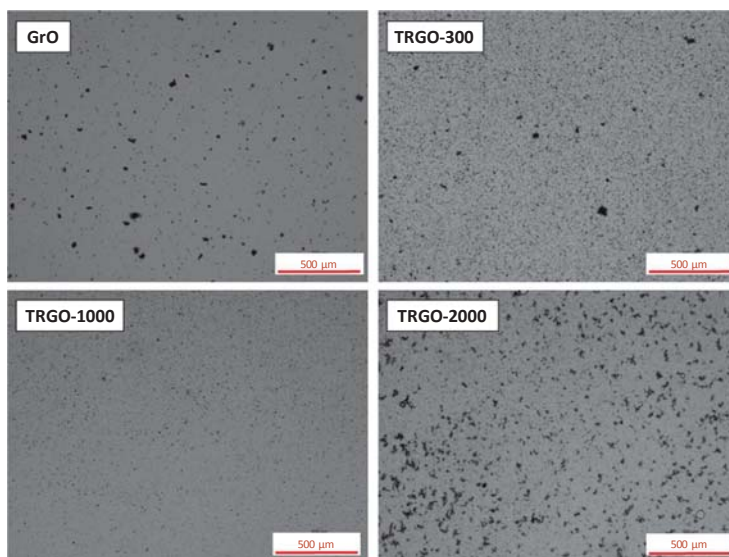


Fig. 3. Neat resin dispersion with 0.13 vol.% of GMs.

However, both materials show the presence of agglomerates, being smaller in the case of TRGO-300 due to the larger BET surface area compared to GrO. The formation of large agglomerates of graphene oxides has previously been observed [36] and has also been ascribed to the weak interactions between matrix and particle. Comparing the dispersion behavior of the different TRGOs, the most homogeneous dispersion in the resin corresponds to TRGO-1000, followed by TRGO-300 and, then TRGO-2000, which is directly related to their BET surface area (467, 251, and 161 m²/g, respectively). This dispersion trend with respect to the specific surface area is maintained with the concentration of the GMs, but we observed an increase of the size of the aggregates (Fig. S4).

Therefore, BET surface area is the key factor on the dispersion degree of TRGOs since it can allow the intercalation of the epoxy resin chain between the layers, preventing the formation of agglomerates.

The dispersion after curing was studied by TEM (Fig. 4). The curing protocol does not seem to alter the dispersion degree observed by optical microscopy. Again, the best dispersion is achieved for TRGO-1000 and the most prominent aggregates are observed in GrO and TRGO-2000.

3.3. Electrical conductivity of the composites

Impedance spectroscopy, as a function of frequency, of the obtained composites was also studied and the conductivity calculated from the modulus of the complex impedance and the sample geometry. The dielectric properties of the GMs/epoxy composites at different loading nanofiller contents are represented in Fig. 5. The conductivity spectra present the typical behaviour of two-phase systems: below a concentration, the AC conductivity is linearly dependant with the frequency, and, above it, the conductivity presents a plateau up to a critical frequency, where the dispersion regime is again observed. This behaviour is commonly described by the percolation theory [37], which states the existence of a concentration, or percolation threshold, where the filler forms a conductive network. The critical frequency is ascribed to the dominant character of the capacitor admittance of the insulating matrix. In a composite, the AC conductivity is composed of two terms:

$$\sigma_{AC}^* = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (1)$$

where σ_{DC} is the direct current conductivity, A is a pre-exponential factor and s is an experimental parameter with values between 0 and 1 [38]. For insulating materials $s = 1$. Hence, from Eq. (1), the DC conductivity values can be obtained by extrapolating the broadband AC conductivity to 10⁻¹ Hz.

Fig. 6 shows DC conductivity for the composites studied as a function of nanofiller content. The dotted areas show the electrical percolation region for each type of GM. The electrical percolation is attained at lower loading fractions, 0.8 vol.% for TRGO-300 while TRGO-1000 at 1.6 vol.% forms the most effective filler network, resulting in high values of electrical conductivity. The lower percolation threshold of TRGO-300 compared to TRGO-1000 could be related to a good interaction between the TRGO-300 and the matrix that would eliminate micro-voids that hinder the formation of a conductive network [39,40]. Meanwhile, the high electrical conductivity of TRGO-1000 can be ascribed to a balanced combination of two critical parameters: a sufficient aromatic restoration of the basal plane (Table 2) and the large BET surface area (Table 3), which results in a good dispersion state. Such dispersion is considered to enable the electrical conduction via tunnelling between adjacent graphene material layers [41]. The GrO composites do not show significant changes in electrical conductivity, which indicates that the percolation threshold is not reached. The oxygen groups in the basal plane, the large aggregates and low BET surface area of GrO would hinder the electrical conductivity of the fillers and their interconnection.

It could have been expected that TRGO-2000, with the most aromatic restored lattice, would be the ideal GMs-filler, as observed in our own previous work [42]. This study showed that the electrical conductivity depended on the reduction temperature of the GMs, reaching its maximum with graphene material reduced at 2000 °C. This conflicting result could be due to the different epoxy matrices used for the studies and, hence, differences on the filler/matrix interaction and/or the different initial graphite source use for the oxidation. Therefore, to study the first option, we analyzed the possible interaction of the hardener and oxygen groups of the GMs. Hence, we reacted the

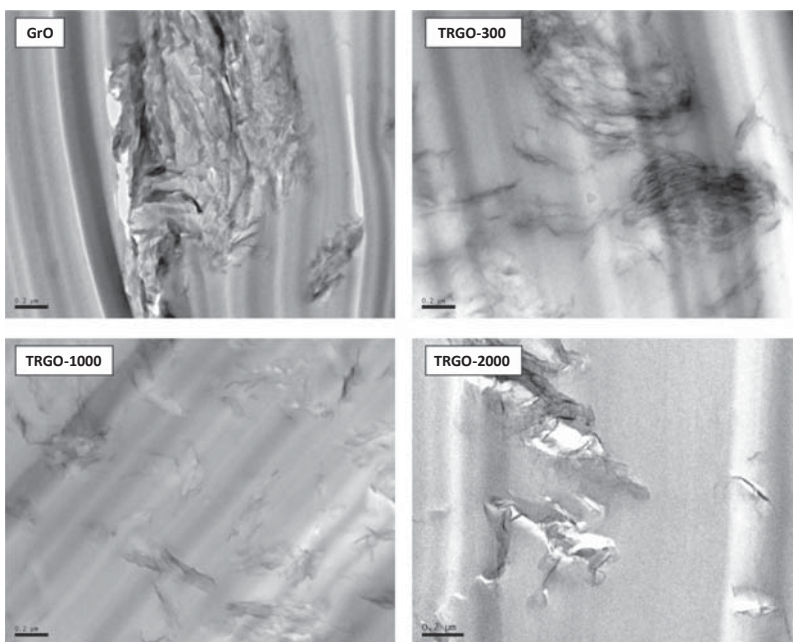


Fig. 4. Representative TEM images of the 2.06 vol.% GMs/epoxy composites showing the effect of chemical composition and BET surface area on the dispersion.

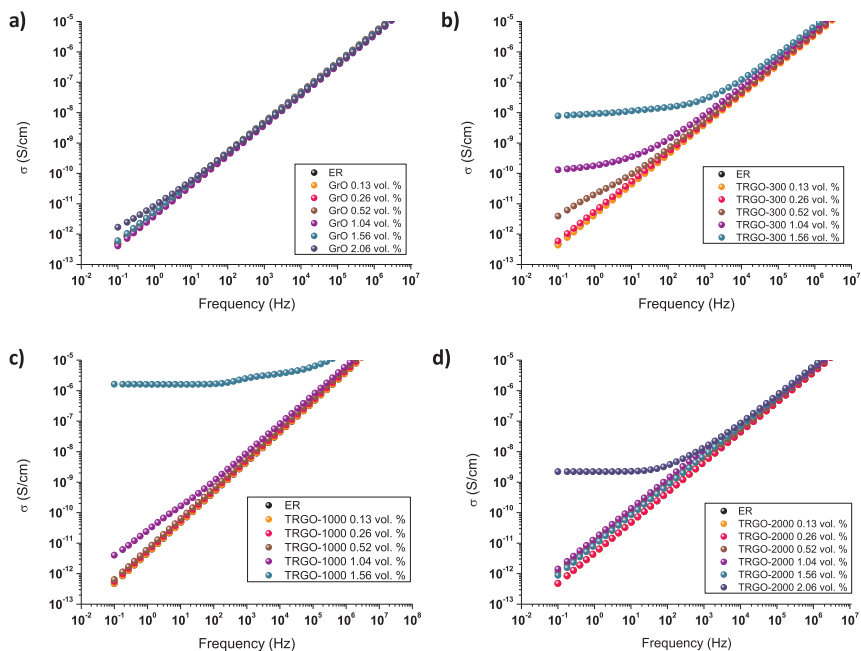


Fig. 5. AC electrical conductivity versus frequency of (a) GrO, (b) TRGO-300, (c) TRGO-1000 and (d) TRGO-2000 composites.

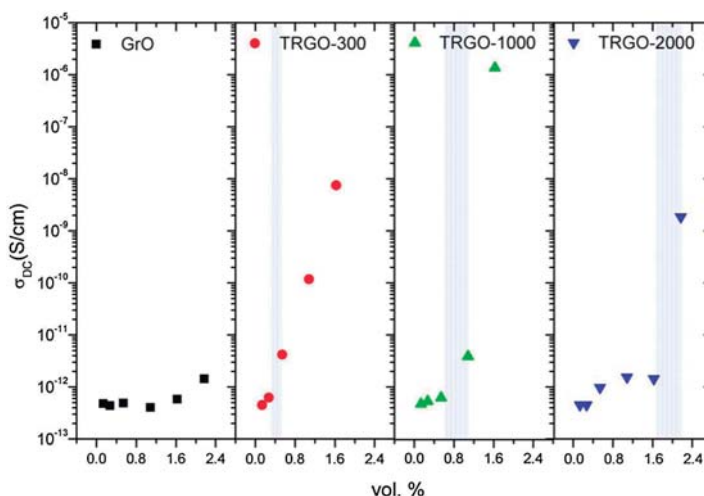


Fig. 6. DC electrical conductivity of the GMs/epoxy composites as a function of the filler content.

Table 5
Atomic percentage of C, O and N of the functionalized GMs.

Sample	C (%)	O (%)	N (%)
FGrO	76.0	19.3	4.7
FTRGO-300	82.4	14.4	3.2
FTRGO-1000	94.9	4.5	0.6
FTRGO-2000	96.8	3.2	–

graphene materials with diethylenetriamine (DETA) in the same conditions as for the curing process. XPS measurements of the reacted materials revealed the formation of covalent bonds C–N in all cases except for TRGO-2000 (Table 5).

The possible reactions are epoxide ring opening and reduction of carbonyl groups [43,44] (Fig. 7). The large quantity of oxygen in GrO and TRGO-300 (in the form of epoxy and carbonyl groups in the basal planes) is susceptible to be attacked by the amine groups of hardener

agent. Although functionalization of the carbon nanofillers can reduce their intrinsic conductivity, it also results in a good dispersion state and, as already discussed, more electrical percolation pathways [39,40]. The oxygen groups of TRGO-1000 are mostly hydroxyl groups in the basal plane [23]. However, there are still enough remaining carbonyl groups susceptible to be attacked by the amine. Meanwhile, TRGO-2000 showed no formation of C–N bonds, due to the lack of oxygen groups amenable to amination. We are currently analyzing the possible interactions with the epoxy resin used on our previous work and the effect of the starting graphitic material to corroborate these assumptions.

Hence, the BET surface area and oxygen functionalization of GMs play a decisive role in the formation of the percolation network and, subsequently, in the electrical properties achieved on epoxy composites.

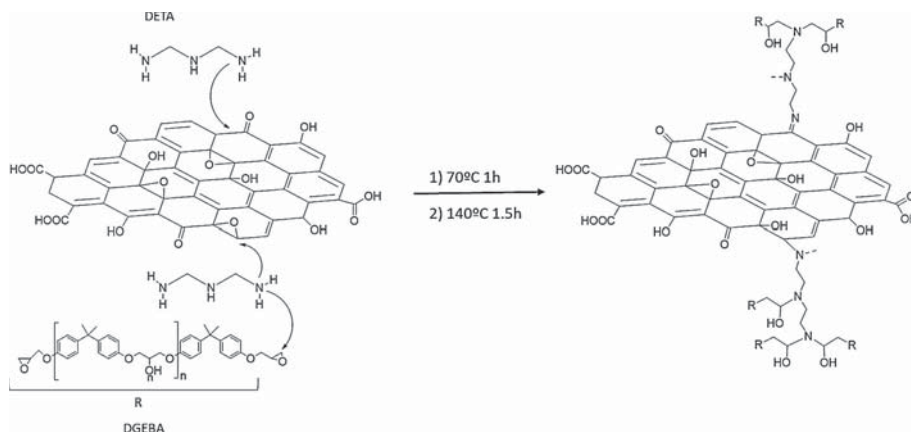


Fig. 7. Schematic representation of possible reaction of oxygen groups of GMs and DETA.

3.4. Thermal conductivity of the uncured nanofluids and diffusivity of the cured composites

The thermal conductivity of composites containing carbon fillers is known to depend on the interfaces between the fillers and matrix, the dispersion of the fillers, and the intrinsic thermal conductivity of the fillers [45]. Likewise, the thermal conductivity of films of graphene oxide reduced at different temperatures has also been reported to vary with the annealing temperature. Renteria et al. and Huang et al. showed an upward trend of the thermal conductivity with the reduction temperature, reporting in-plane conductivity values from about 14 to 61 W m⁻¹ K⁻¹ at room temperature for 300 °C and 1000 °C annealing temperatures, respectively [46], and 106 W m⁻¹ K⁻¹ and 826.0 W m⁻¹ K⁻¹ for 1200 °C and 2800 °C annealing temperatures, respectively [47]. The combination of these factors makes the development of high thermal conductivity polymer composites a challenging endeavor and limited studies can be found in the literature on the subject. Several studies on the thermal conductivity of GMs/epoxy composites have showed its dependency with the GM characteristics, such as size [48], waviness [49] and number of layers [50] and surface functionalization [51–53]. Here, we analyze the combined effect of several of those factors through the annealing temperature of thermally reduced graphene on uncured and cured samples.

Initially, the thermal conductivity of the uncured state was determined at room temperature since it is a key parameter that can affect the curing variables and, hence, the cross-link density and the final properties of the system. Previous studies of graphene nanofluids [54], formed by a stable suspension of the graphene nanoparticles in a base fluid host, have shown that the thermal conductivity follows a modified effective medium theory developed by Maxwell, which can be reduced to the ratio of the nanofluid thermal conductivity to the thermal conductivity of the base fluid [54]. Fig. 8 presents the relative thermal conductivity ($\lambda_{\text{NF}}/\lambda_{\text{ER}}$, where λ_{NF} is the thermal conductivity of the nanofluid and λ_{ER} is the thermal conductivity of the epoxy resin) and the thermal conductivity enhancement as a function of the loading fraction.

The thermal conductivity of the nanofluids presents a positive trend with both the loading fraction and the annealing temperature. This GrO does not significantly affect the effective thermal conductivity of the system, probably due to the presence of large quantities of oxygen groups in the basal plane. The presence of oxygen groups i.e., epoxy, hydroxyl, carbonyl and carboxylic, can act as scattering point for the phonons through the graphene layers. The reduction of the GrO improves the relative thermal conductivity of the nanofluids (Fig. 8b), up to 9%, 31% and 99% in TRGO-300, TRGO-1000 and TRGO-2000 at 2.06 vol.%, respectively. The improvements of the thermal conductivities for both TRGO-300 and TRGO-1000 are in good agreement with previously reported studies [55]. Meanwhile, the thermal

conductivity enhancement observed with TRGO-2000 is among the largest reported in the literature [54]. This dependency of the thermal conductivity with the annealing temperature is related to the resistance to heat flow at the interface, known as Kapitza resistance, which depends on the structural composition and morphology of the graphene materials. Hence, the best performance of the TRGO-2000 sample would be the result of its greater aromatic restoration, the absence of the oxygen groups and the presence of several layers. These characteristics would result in better vibration of the network, minimize coupling losses and improved the transport of phonons between layers [56].

Looking at the cured composite diffusivity, which is proportional to the thermal conductivity, we observed a similar trend with the loading fraction (Fig. 9). This almost linear dependency with the loading fraction has previously been reported in various polymer composites [57]. Meanwhile, the dependency with the GM annealing temperature presents a slightly different behavior to that of the uncured state. GrO, TRGO-300 and TRGO-1000 samples have similar diffusivity values, in the 0.12 to 0.17 mm²/s range. Meanwhile, TRGO-2000 again shows the best performance with diffusivity enhancements varying from 20 to 142%. As previously discussed, such different behavior could be related to the absence of the oxygen groups on the surface of the TRGO-2000. While the interaction of the hardener and oxygen groups at the GM/epoxy interfaces could lead to reducing the thermal resistance, the intrinsic thermal conductivity of the filler is decreased with functionalization [57]. The effect of filler functionalization on the thermal conductivity is still a subject of study but, according to the literature, it appears to be more detrimental with scarce studies reporting only marginal enhancement [57].

4. Conclusions

The transport properties are strongly influenced by the structural composition and morphology of graphene materials obtained by varying the temperature of the thermal exfoliation/reduction of graphite oxide. The dispersion was analyzed by microscopy techniques in both uncured and cured state. The GMs with high BET surface area show the best dispersion results. Thermal conductivity of composite presents a clear correlation with the structural and chemical composition of GMs, being optimum in case of TRGO-2000 due to high aromatic restoration and structural performance. On the contrary, the electrical properties are determined by the interaction between the GMs and the dispersion in the polymer. We demonstrated the possibility to modulate the thermal and electric properties by changing the quantity and type of graphene material. The ability to modulate chemical composition and structure of graphene materials and understand the interaction between filled and polymer matrix involved holds significant advantages for the transport application.

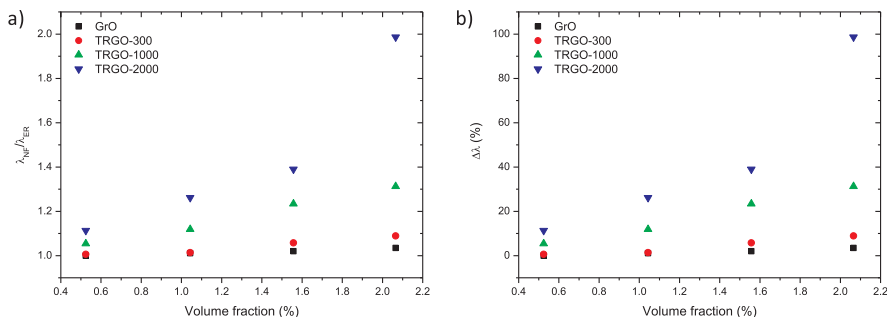


Fig. 8. Relative thermal conductivity and thermal conductivity enhancement of the uncured dispersions.

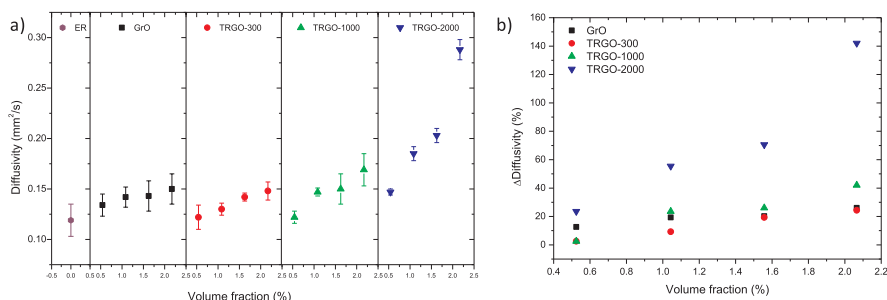


Fig. 9. (a) Thermal diffusivity and (b) thermal diffusivity enhancement of the cured composites.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of the MINECO, Spain, through the project MAT2013-48107-C3. R. Sánchez-Hidalgo thanks to MINECO, Spain for the Predoctoral grant BES-2014-070802.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.02.018>.

References

- [1] F.-L. Jin, X. Li, S.-J. Park, Synthesis and application of epoxy resins: a review, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 1–11.
- [2] M. Martín-Gallego, M.M. Bernal, M. Hernandez, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 1347–1353.
- [3] D.V. Pikhurov, V.V. Zuev, The effect of fullerene C60 on the dielectric behaviour of epoxy resin at low nanofiller loading, *Chem. Phys. Lett.* 601 (2014) 13–15.
- [4] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385–388.
- [5] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters* 8 (2008) 902–907.
- [6] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 652.
- [7] C.-C. Teng, C.-C.M. Ma, C.-H. Lu, S.-Y. Yang, S.-H. Lee, M.-C. Hsiao, M.-Y. Yen, K.-C. Chiou, T.-M. Lee, Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites, *Carbon* 49 (2011) 5107–5116.
- [8] M. Martín-Gallego, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, M. Sangermano, Epoxy-graphene UV-cured nanocomposites, *Polymer* 52 (2011) 4664–4669.
- [9] D. Galpaya, M. Wang, G. George, N. Motta, E. Wacławik, C. Yan, Preparation of graphene oxide/epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 053518–10.
- [10] J. Tang, H. Zhou, Y. Liang, X. Shi, X. Yang, J. Zhang, Properties of graphene oxide/epoxy resin composites, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 1–5.
- [11] G.B. Olowojoba, S. Eslava, E.S. Gutierrez, A.J. Kinloch, C. Mattevi, V.G. Rocha, A.C. Taylor, In situ thermally reduced graphene oxide/epoxy composites: thermal and mechanical properties, *Appl. Nanosci.* 6 (2016) 1015–1022.
- [12] Z. Anwar, A. Kausar, I. Rafique, B. Muhammad, Advances in epoxy/graphene nanoplatelet composite with enhanced physical properties: a review, *Polymer-Plastics Technol. Eng.* 55 (2016) 643–662.
- [13] S.G. Prolongo, A. Jiménez-Suárez, R. Moriche, A. Ureña, Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites, *Eur. Polym. J.* 53 (2014) 292–301.
- [14] C. Vallés, F. Beckert, L. Burk, R. Mülhaupt, R.J. Young, I.A. Kinloch, Effect of the C/O ratio in graphene oxide materials on the reinforcement of epoxy-based nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 54 (2016) 281–291.
- [15] R.J. Young, I.A. Kinloch, L. Gong, K.S. Novoselov, The mechanics of graphene nanocomposites: a review, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 1459–1476.
- [16] P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, P. Blanco, Z. González, L. Fernández-García, U. Sierra, M. Granda, A. Pérez, R. Menéndez, Tuning graphene properties by a multi-step thermal reduction process, *Carbon* 90 (2015) 160–163.
- [17] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, R. Menéndez, Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon* 65 (2013) 156–164.
- [18] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinos, R. Menéndez, The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 275–282.
- [19] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinos, R. Menéndez, Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide, *Carbon* 52 (2013) 476–485.
- [20] A.L. Patterson, The Scherrer formula for X-Ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982.
- [21] H.-M. Ju, S.H. Huh, S.-H. Choi, H.-L. Lee, Structures of thermally and chemically reduced graphene, *Mater. Lett.* 64 (2010) 357–360.
- [22] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice Jr, R.S. Ruoff, Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon* 47 (2009) 145–152.
- [23] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17009–17019.
- [24] S. Abdolhosseinzadeh, H. Asgharzadeh, H. Seop Kim, Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10160.
- [25] C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peñado, J.D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization, *Carbon* 33 (1995) 1585–1592.
- [26] J.P. Rourke, P.A. Pandey, J.J. Moore, M. Bates, I.A. Kinloch, R.J. Young, N.R. Wilson, The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets, *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011) 3173–3177.
- [27] M. Acik, C. Mattevi, C. Gong, G. Lee, K. Cho, M. Chhowalla, Y.J. Chabal, The role of intercalated water in multilayered graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 5861–5868.
- [28] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Y. Chabal, The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 19761–19781.
- [29] S.H. Huh, Thermal Reduction of Graphene Oxide, INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [30] S. Stankovich, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (2007) 1558–1565.
- [31] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanece, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 1–5.
- [32] F. Reichert, A.M. Pérez-Mas, D. Barreda, C. Blanco, R. Santamaría, C. Kuttner, A. Fery, N. Langhof, W. Krenkel, Influence of the carbonization temperature on the mechanical properties of thermoplastic polymer derived C/C-SiC composites, *J. Eur. Ceramic Soc.* 37 (2017) 523–529.
- [33] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information, *Carbon* 43 (2005) 1731–1742.
- [34] S. Vollebrecht, R. Ishihara, F.D. Tichelaar, Y. Hou, C.I.M. Beenakker, Influence of the growth temperature on the first and second-order raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers, *Carbon* 50 (2012) 3542–3554.
- [35] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130.
- [36] R. Konnola, J. Joji, J. Parameswaranpillai, K. Joseph, Structure and thermo-mechanical properties of CTBN-grafted-GO modified epoxy/DDS composites, *RSC Adv.* 5 (2015) 61775–61786.
- [37] S. Chatterjee, F. Nafaezari, N.H. Tai, L. Schlagenhauf, F.A. Nüesch, B.T.T. Chu, Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites, *Carbon* 50 (2012) 5380–5386.
- [38] M. Martín-Gallego, M. Hernández, V. Lorenzo, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, M. Sangermano, Cationic photocured epoxy nanocomposites filled with different carbon fillers, *Polymer* 53 (2012) 1831–1838.
- [39] V.D. Punetha, S. Rana, H.J. Yoo, A. Chaurasia, J.T. McLeskey, M.S. Ramasamy, N.G. Sahoo, J.W. Cho, Functionalization of carbon nanomaterials for advanced

- polymer nanocomposites: a comparison study between CNT and graphene, *Prog. Polym. Sci.* 67 (2017) 1–47.
- [40] J. Li, M.L. Sham, J.-K. Kim, G. Marom, Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 296–305.
- [41] D. Tokar, D. Azulay, N. Shimoni, I. Balberg, O. Millo, Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials, *Phys. Rev. B – Condensed Matter Mater. Phys.* 68 (2003) 041403.
- [42] J.M. Vazquez-Moreno, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, L. Fernández-García, C. Blanco, R. Menéndez, Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 93 (2017) 1–7.
- [43] M.R. Acocella, C.E. Corcione, A. Giuri, M. Maggio, A. Maffezzoli, G. Guerra, Graphene oxide as a catalyst for ring opening reactions in amine crosslinking of epoxy resins, *RSC Adv.* 6 (2016) 23858–23865.
- [44] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–240.
- [45] H. Chen, V.V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen, Thermal conductivity of polymer-based composites: fundamentals and applications, *Prog. Polym. Sci.* 59 (2016) 41–85.
- [46] J.D. Renteria, S. Ramirez, H. Malekpour, B. Alonso, A. Centeno, A. Zurutuza, A.I. Cocemasov, D.L. Nika, A.A. Balandin, Strongly anisotropic thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 4664–4672.
- [47] Y. Huang, Q. Gong, Q. Zhang, Y. Shao, J. Wang, Y. Jiang, M. Zhao, D. Zhuang, J. Liang, Fabrication and molecular dynamics analyses of highly thermal conductive reduced graphene oxide films at ultra-high temperatures, *Nanoscale* 9 (2017) 2340–2347.
- [48] Y. Sun, B. Tang, W. Huang, S. Wang, Z. Wang, X. Wang, Y. Zhu, C. Tao, Preparation of graphene modified epoxy resin with high thermal conductivity by optimizing the morphology of filler, *Appl. Therm. Eng.* 103 (2016) 892–900.
- [49] K. Chu, W.-S. Li, H. Dong, Role of graphene waviness on the thermal conductivity of graphene composites, *Appl. Phys. A* 111 (2013) 221–225.
- [50] X. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, Y.-B. He, J.-K. Kim, Multilayer graphene enables higher efficiency in improving thermal conductivities of graphene/epoxy composites, *Nano Letters* 16 (2016) 3585–3593.
- [51] T. Zhou, F. Liu, K. Suganuma, S. Nagao, Use of graphene oxide in achieving high overall thermal properties of polymer for printed electronics, *RSC Adv.* 6 (2016) 20621–20628.
- [52] Y. Wang, H.F. Zhan, Y. Xiang, C. Yang, C.M. Wang, Y.Y. Zhang, Effect of Covalent functionalization on thermal transport across graphene–polymer interfaces, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 12731–12738.
- [53] X. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, J.-K. Kim, Effect of functionalization on thermal conductivities of graphene/epoxy composites, *Carbon* 108 (2016) 412–422.
- [54] E. Sadeghinezhad, M. Mehrali, R. Saidur, M. Mehrali, S. Tahan Latibari, A.R. Akhiani, H.S.C. Metselaar, A comprehensive review on graphene nanofluids: recent research, development and applications, *Energy Convers. Manage.* 111 (2016) 466–487.
- [55] M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M. Khayet, J.M.O. de Zarate, M. Essalhi, M.A. Lopez-Manchado, Thermal conductivity of carbon nanotubes and graphene in epoxy nanofluids and nanocomposites, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–7.
- [56] Y.S. Song, J.R. Youn, Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites, *Carbon* 43 (2005) 1378–1385.
- [57] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, D. Ruch, Review of thermal conductivity in composites: mechanisms, parameters and theory, *Prog. Polym. Sci.* 61 (2016) 1–28.



Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites

J.M. Vazquez-Moreno^a, V. Yuste-Sanchez^a, R. Sanchez-Hidalgo^{a,b}, R. Verdejo^a,
M.A. Lopez-Manchado^{a,*}, L. Fernández-García^b, C. Blanco^b, R. Menéndez^b

^a Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC, C/Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

^b Instituto Nacional del Carbon, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Graphene

Epoxy

Brodie

Hummers

Polymer nanocomposites

ABSTRACT

Graphene oxide (GO) can be produced through diverse synthetic routes in large quantities that lead to clear differences in the resulting graphene morphology and properties. Here, we analysed the effect of several thermally reduced graphene oxides (TRGOs), at two different concentrations, on the electrical and mechanical properties of epoxy resin nanocomposites. Natural graphite was oxidised using two methods, Brodie (GO-B) and Hummers (GO-H), and, then, thermally reduced at different temperatures, 700, 1000, and 2000 °C. Intrinsic graphene properties, such as remaining oxygen groups, specific surface area, and aspect ratio, among others, have a profound effect on the final properties of the nanocomposite. The dispersion state was heavily influenced by the specific surface area and the remaining oxygen groups on the graphene. Meanwhile, the electrical and mechanical properties showed a strong and opposite dependency with the reduction temperature, with low temperatures resulting in flakes with high reinforcing characteristics and high temperatures in flakes with high electrical conductivity performance. Finally, TRGOs synthesised via Hummers and reduced at low temperatures appeared to be more suited as reinforcing particles, while TRGOs synthesised via Brodie were more effective as electrically conductive nanofillers.

1. Introduction

Over the recent years, graphene and its derivatives have emerged as a promising material on a number of applications, such as energy technologies, biomedical, liquid separation, electronic [1,2]. Among these materials, graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide are being heavily studied as reinforcing and functional nanofillers in polymer materials [3–7] due to their excellent physical and chemical properties and their potential to be produced on the ton scale. Common synthesis routes are the Hummers, Staudenmaier and Brodie methods, which have been suggested to result in differences in the levels of oxidation and final structure of the GO [1,2]. Such differences could significantly affect the final properties of the resulting polymer nanocomposite and could pave the way for the production of tailor-made graphene materials. Here, we investigate such hypothesis by analysing the effect of distinct thermally reduced graphene oxide (TRGO) on the performance of an epoxy resin with special attention to its mechanical and electrical properties.

In a previous work [8], we demonstrate that both the oxidation process of the graphite and the exfoliation temperature of the oxide play a crucial role on the characteristics of the resultant graphene. We thoroughly analysed the resulting material of two

* Corresponding author.

E-mail address: lmanchado@ictp.csic.es (M.A. Lopez-Manchado).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.026>

Received 22 March 2017; Received in revised form 9 May 2017; Accepted 16 May 2017

Available online 18 May 2017

0014-3057/ © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

oxidising protocols, Brodie and Hummers, and established crucial differences among them. Brodie method introduces a smaller amount of oxygen than Hummers, but favours the formation of conjugated epoxy groups and hydroxyl, that at moderate temperatures generates groups that are more thermally stable. Thus, the Csp^2 structure of the carbon lattice is not recovered at all, and some of the residual oxygen cannot be removed. However, GO obtained through Hummers oxidation method exhibits less conjugated oxygen groups resulting in a better restoration of the sp^2 structure. In addition, the functional groups content is clearly decreased as increasing the exfoliation temperature of the graphite oxide. So, GO obtained by the Hummers process contains 47.8% of oxygen, whereas that reduced at 700 °C exhibits an 11.1% and at 2000 °C, the oxygen content is practically negligible.

Epoxy resins are an important class of polymers due to their strong adhesion and excellent overall mechanical properties, high chemical, thermal, and dimensional stability and solvent resistance. The intrinsic properties of epoxy resins make them suitable for a wide spectrum of applications in diverse areas due to the fact that epoxies can be chemically and physically tailored to fulfil specific requirements. Several interesting studies have already been reported illustrating the potential of graphene nanocomposites based on epoxy resin [9–18]. These studies have shown large improvements on the mechanical and electrical properties of the epoxy nanocomposites. Graphene/epoxy nanocomposites have thoroughly been reviewed by Wei et al. [19].

The aim of this paper is to analyse the effect of the structure and morphology of the graphene on the physical and mechanical properties of the resin composite, which to the authors' best knowledge has not previously been studied.

2. Experimental section

2.1. Materials

Hexflow RTM 6 monocomponent epoxy system used in this study was gently provided by Hexcel. Thermal reduced graphite oxide (TRGO) was obtained by the rapid thermal expansion of graphite oxide (GO) at several temperatures: 700, 1000 and 2000 °C. GO was previously synthesised from natural graphite powder, purchased from Sigma-Aldrich (universal grade, purum powder 60.1 mm, 200 mesh, 99.9995%), following two oxidation protocols, Brodie and modified Hummers methods. The main characteristics of the studied materials are detailed in Table 1. The samples are labelled as TRGH-700, TRGH-1000, TRGH-2000, TRGB-700, TRGB-1000 and TRGB-2000, where H and B refer to the oxidation method (H: Hummers and B: Brodie).

2.2. Preparation of TRGOs/epoxy nanocomposites

The dispersion of the TRGOs in the epoxy resin was carried out by means of a three-roll calender (EXAKT 80E), where contra-rotating rollers exert large shear forces in the knead-vortex generated between them. The materials were prepared at two TRGO contents: 1.5 and 2 wt.%. The optimal processing conditions were previously evaluated and the procedure used to achieve a fine dispersion of the flakes in the epoxy resin consists of three cycles. Details of the processing parameters, time, roller gap and velocity are presented in Table 2.

Once the mixing process has been completed, the blends were degassed for 1 h at room temperature in a vacuum chamber. Subsequently, the material was poured into preheated silicone moulds for its mechanical and electrical characterisation. The samples were cured in an oven at 160 °C for 2 h and then, post-cured at 180 °C for 1 h.

2.3. Characterisation

Optical microscopy images were taken with a NIKON DS-Fi2 microscope in order to evaluate the dispersion degree of TRGOs in the liquid formulations. The curing process was examined in a Mettler Toledo DSC822 differential scanning calorimetry. The samples were held at an isothermal scan of 160 °C. The morphology of the cured samples was observed using a Philips XL30 environmental scanning electron microscopy (ESEM) at 15 kV. The fractured cross-sections from tensile tests were sputter coated with gold/palladium (Au/Pd 80/20) in order to prevent electrical discharge during observation.

Tensile tests were measured according to ASTM D 3379-75 specifications in an Instron dynamometer (model 3366) at 23 °C, and

Table 1
Main characteristics of GOs and TRGOs.

	Elemental analysis (wt.%)			XPS					S_{BET} m ² /g
	C	O	H	C/O	O (%)	C (%)	sp^2 (%)	sp^3 (%)	
GO-H	48.0	47.8	2.2	1.8	35.2	64.8	32.2	12.8	–
TRGH-700	87.8	11.1	0.8	9.2	9.8	90.2	74.6	15.1	390
TRGH-1000	97.9	1.1	0.1	57.8	1.7	98.3	82.4	13.9	300
TRGH-2000	99.5	0.5	0.0	332.3	0.3	99.7	88.9	9.6	140
GO-B	70.1	28.2	0.9	2.9	25.7	74.3	39.2	14.5	–
TRGB-700	90.1	9.7	0.2	13.1	7.1	92.9	75.0	13.1	660
TRGB-1000	98.0	1.6	0.3	25.3	3.8	96.2	77.3	14.1	570
TRGB-2000	99.3	0.7	0.0	37.5	2.6	97.4	81.8	13.0	140

Table 2
Calendar process parameters.

	Gap 1, μm	Gap 2, μm	Velocity, rpm	Time, min
Cycle 1	100	50	350	10
Cycle 2	50	25	350	10
Cycle 3	25	5	350	25

at a cross-head speed of 5 mm/min. At least five specimens of each sample were tested to determine a mean value of the results.

Electrical conductivity of the cured nanocomposites was determined on an ALPHA high resolution dielectric analyser (Novocontrol Technologies GmbH) over a frequency range window of 10^{-1} – 10^7 Hz at room temperature. The cured films were held in the dielectric cell between two parallel gold-plated electrodes. The amplitude of the alternating current electric signal applied to the samples was 1 V.

3. Results and discussion

3.1. Morphology

The degree of dispersion of the TRGO in the liquid epoxy resin prior to its curing is investigated by optical microscopy. The images in Fig. 1 show that, in general, all TRGOs are homogeneously dispersed in the epoxy, indicating that the three-roll milling is an effective method to disperse the flakes in the liquid resin. The TRGOs thermally reduced at lower temperatures, 700 °C show a more homogeneous dispersion in the resin and a lower agglomerate size due both to the presence of a higher content of functional groups on its structure and its larger surface area. Furthermore, TRGOs synthesised by Brodie exhibit less agglomerates as compared to Hummers TRGOs. The different dispersion state could be attributed to the observed differences on the BET surface area between the Hummers and Brodie methods, being the later almost twice the BET surface area of the former. The larger surface area of the Brodie method should facilitate the intercalation of the polymer chain within the layers and the breakage of the agglomerates.

These results were corroborated by the SEM images of the cured samples (Fig. 2) where no large agglomerates were observed. This observation indicates that the graphene dispersion is not altered during the curing. As indicated, TRGB-700 and TRGH-700 show a finer and more homogeneous dispersion in the resin matrix. In addition, it is observed that the fracture surface of the pristine epoxy resin is smooth showing regular river patterns. Thus, the fracture pattern of net epoxy resin exhibits a brittle fracture. Meanwhile, the addition of TRGOs changes the fracture surface of the composites, becoming rougher with the appearance of cracks on it. Similar results have previously been reported on similar TRGOs/epoxy nanocomposites and suggested a correlation between surface roughness and fracture toughness [12,20,21]. The high level of roughness observed on the fracture surfaces of these systems has been related to the flake thickness and the good filler/matrix interaction due to the presence of remaining oxide groups [20,21]. Additionally, the two main toughening mechanisms of graphene based epoxy composites have been ascribed to crack pinning by the nanofiller and separation between the graphitic layers [20]. Finally, TRGH-700 appears to present higher roughness level than TRGB-700, which suggests a higher toughening ability (discussed below).

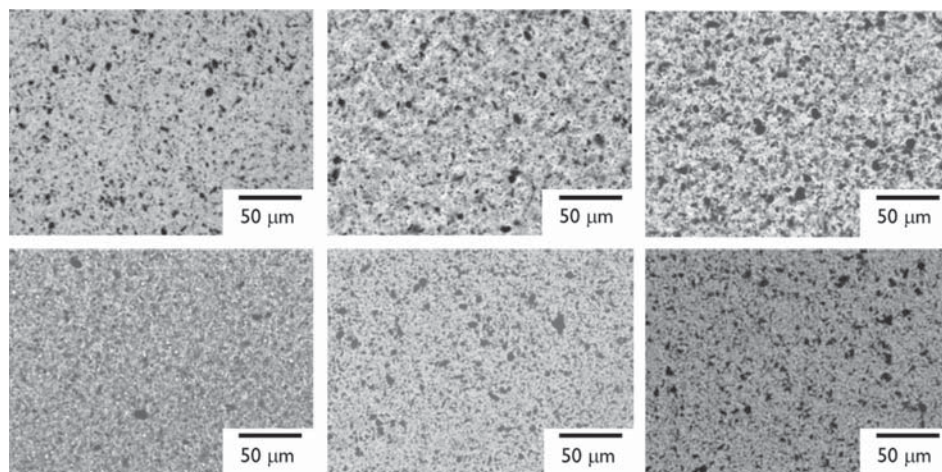


Fig. 1. Epoxy dispersions with 2 wt.% TRGO. From top to bottom and left to right: TRGH-700, TRGH-1000, TRGH-2000, TRGB-700, TRGB-1000 and TRGB-2000.

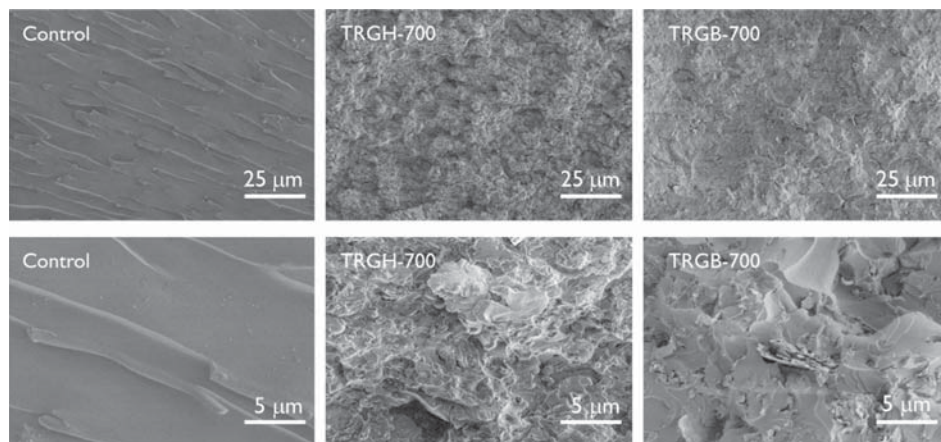


Fig. 2. Representative SEM images of the TRGOs/epoxy resin nanocomposites showing the effect of the oxidation method in the dispersion.

Isothermal DSC scans at 160 °C were used to determine the effect of the TRGOs on the evolution of the epoxy resins during the curing process. The addition of TRGOs causes an acceleration of the curing reaction showing a clear trend with the exfoliation temperature: the lower the exfoliation temperature, the faster the cure reaction proceeds (Fig. 3). This catalytic behaviour of the nanoparticles is attributed to the presence of functional groups, mainly carbonyl, hydroxyl and epoxy, on the graphene structure. Low temperature reduced TRGOs, 700 °C, presented a higher number of functional groups on its structure, than those reduced at 2000 °C which presents a similar rate to the epoxy resin. Furthermore, no significant differences are observed between both oxidation methods. Previous studies with both carbon nanotubes [22] and graphene oxides [11] have also reported a similar catalytic behaviour in epoxy resins.

3.2. Mechanical properties

The tensile response at room temperature of the nanocomposites is shown in Table 3. RTM 6 epoxy resin is a brittle and tough material with high Young's modulus, extraordinary tensile strength and relatively low elongation at break.

Although the materials obtained by both oxidation methods appear to have a similar trend, with the low temperature TRGOs showing higher reinforcing effect, there are clear differences among Hummers and Brodie TRGOs. Hummers TRGOs present a strong dependency of their reinforcing character with the exfoliation temperature, while the reinforcing character of Brodie TRGOs is less dependent with it (Fig. 4). Such effect is consistent with the different stability of the functional groups with the temperature of the two oxidation protocols. As shown in Table 1, although GO-H has a higher amount of oxygen functional groups (C/O of 1.8 in GO-H vs 2.9 in GO-B), their elimination at moderate temperatures is more pronounced, which would then limit the formation of filler/matrix interactions and result in the dramatic decrease of the mechanical properties of the composite.

Overall TRGH-700 is the most effective nanofiller to improve the mechanical properties of the resin nanocomposites showing an

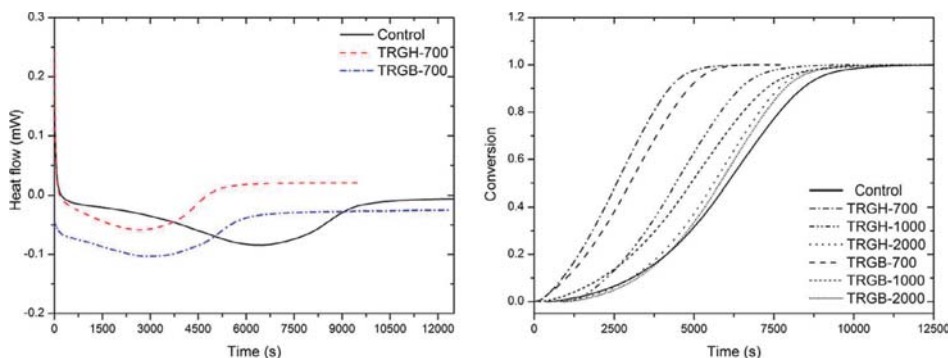


Fig. 3. DSC isothermal curves showing the effect of the oxidation protocol and conversion.

Table 3
Mechanical properties of TRGOs/epoxy resin nanocomposites.

Sample	Young's modulus, MPa	Strength max., MPa	Elongation at break, %
RTM 6	2110 ± 44	61 ± 5	6.1 ± 0.8
TRGH-700 1.5%	2248 ± 46	56 ± 4	5.5 ± 0.7
TRGH-700 2%	2457 ± 51	51 ± 3	4.6 ± 0.6
TRGH-1000 1.5%	1958 ± 34	49 ± 5	3.6 ± 0.7
TRGH-1000 2%	2102 ± 42	48 ± 5	3.6 ± 0.5
TRGH-2000 1.5%	1782 ± 32	44 ± 4	3.5 ± 0.7
TRGH-2000 2%	1835 ± 34	42 ± 3	3.4 ± 0.5
TRGB-700 1.5%	2199 ± 42	55 ± 5	5.4 ± 0.7
TRGB-700 2%	2279 ± 45	53 ± 3	5.4 ± 0.4
TRGB-1000 1.5%	2071 ± 35	52 ± 3	4.9 ± 0.5
TRGB-1000 2%	2326 ± 58	50 ± 4	4.5 ± 0.6
TRGB-2000 1.5%	2048 ± 42	48 ± 3	4.4 ± 0.5
TRGB-2000 2%	2025 ± 34	44 ± 3	4.1 ± 0.4

improvement of 16% in the Young's modulus with 2 wt.% loading fraction. This result can be ascribed to two contributions, the amount of functional groups present on the surface of the graphene layers and their size. Low temperature Hummers present a higher amount of residual oxygen groups than Brodie (Table 1), and, hence, they should form a stronger interaction with the epoxy resin. Both theoretical and experimental studies have found a direct correlation between the flake lateral sizes and the reinforcing efficiency of graphene in polymer nanocomposites [23–26], which has been ascribed to an enhanced filler-to-matrix contact area. We have previously reported that the lateral size of the Brodie layers were smaller than the Hummers layers [8], consistent with those previous studies.

The elongation at break of the nanocomposite decreases by the addition of TRGO. No significant differences with the oxidation method and the exfoliation temperature are observed. This reduction of the elongation at break is commonly observed on epoxy nanocomposites reinforced with carbon-based epoxy [14].

3.3. Electrical conductivity

The AC electrical conductivity at room temperature as a function of frequency is shown in Fig. 5. The electrical conductivities of all samples with 1.5 wt.% TRGO show a linear dependency with the frequency, characteristic of dielectric materials (Fig. S1). Hence, the electrical percolation is attained above 1.5 wt.% loading fraction, independently of the type of TRGOs used. Such high percolation threshold could be related to the flexibility of these nanofillers, which is a direct consequence of their wrinkled morphology [27,28]. Recent theoretical investigations have shown that flexible nanofillers are less likely to form a percolating network as they become less anisotropic [28]. Once the percolation is reached, the achieved electrical conductivity shows a clear dependency with both the exfoliation temperature and oxidation protocol. It is observed that the TRGOs reduced at the highest temperature, 2000 °C, form the

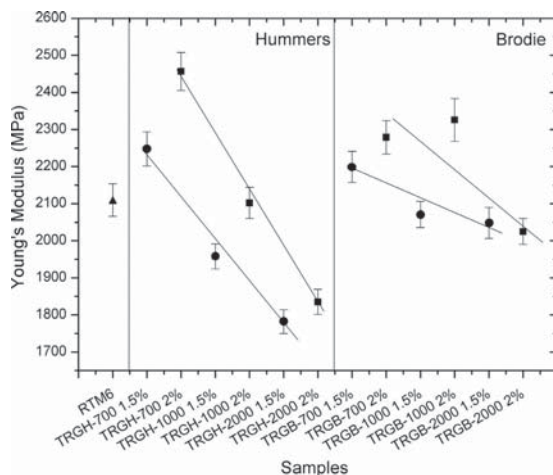


Fig. 4. Young's modulus as a function of TRGOs. Samples with 1.5 wt.% and 2 wt.% loading fraction are represented as dots and squares, respectively. The straight lines are drawn as a guide to the eyes.

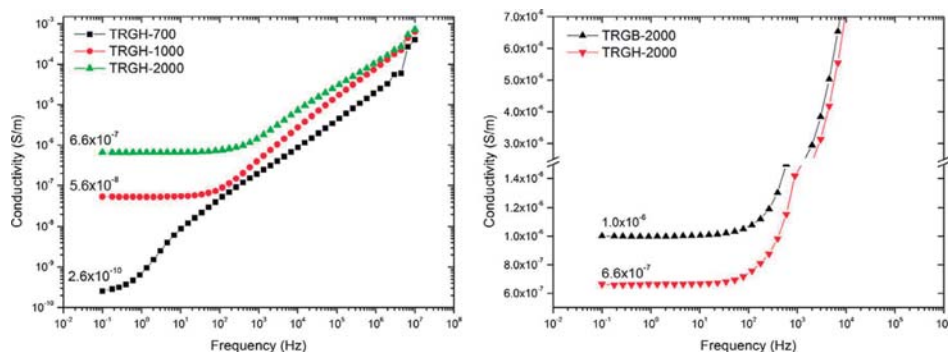


Fig. 5. Electrical conductivity of 2 wt.% TRGOs/epoxy resin nanocomposites: (left) effect of the exfoliation temperature of GO and (right) effect of the oxidation method.

most effective filler network with higher values of the electrical conductivity (Fig. 5a) reaching 1×10^{-6} S/m with TRGB-2000. This dependency of the electrical conductivity with the exfoliation temperature is the result of two combined effects: the reduction temperature efficiency, higher temperatures are able to reduce further the oxygen groups present on the surface, and the restoration of the crystalline graphitic structure as the temperature increases. Hence, it would be expected that the ideal nanofiller would have none or almost none functional groups, a restored crystalline graphitic morphology and a high aspect ratio (since several theoretical [29] and experimental results [30] have suggested that high aspect ratio particles result in a higher conductivity). However, the results show that TRGB-2000 with a smaller flake size than TRGH-2000 forms a more effective electrical network (Fig. 5b). Such result could be attributed to the already mentioned better dispersion achieved with this nanofiller, which facilitates the conduction via tunnelling between adjacent and isolated graphene layers [31].

4. Conclusions

By controlling the structure and morphology of graphene it is possible to obtain composite materials with tailored properties. It has been observed that not only the oxidation method but also the reduction temperature are key factors affecting the physical properties of the epoxy nanocomposites. Intrinsic graphene properties, such as remaining oxygen groups, specific surface area, and aspect ratio among others have a profound effect on the macroscopic properties. Thus, the material with better mechanical performance is obtained by using TRGOs reduced at low temperatures and oxidised by the Hummers method. While, to achieve a material with a high electrical conductive, it is necessary to exfoliate the graphite oxide at high temperatures, 2000 °C, and use Brodie's oxidising protocol.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the State Secretariat for Research, Development and Innovation of the Spanish Ministry of Economía y Competitividad, through the project MAT2013-48107-C3.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.026>.

References

- [1] D. Dreyer, S. Park, C. Bielawski, R. Ruoff, Harnessing the chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5288–5301.
- [2] S. Park, R.S. Ruoff, Synthesis and characterization of chemically modified graphenes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 322–328.
- [3] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules* 43 (2010) 6515–6530.
- [4] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, Recent advances in graphene based polymer composites, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1350–1375.
- [5] R. Verdejo, M.M. Bernal, L.J. Romasanta, M. Lopez-Manchado, Graphene filled polymer nanocomposites, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3301–3310.
- [6] J.J. Phiri, P. Gane, T.C. Maloney, General overview of graphene: production, properties and application in polymer composites, *Mater. Sci. Eng., B* 215 (2017) 9–28.
- [7] M. Zhang, Y. Li, Z. Su, G. Wei, Recent advances in the synthesis and applications of graphene–polymer nanocomposites, *Polym. Chem.* 6 (2015) 6107–6124.
- [8] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, et al., Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon* 65 (2013) 156–164.
- [9] M.A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, N. Koratkar, Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content, *ACS Nano* 3 (2009) 3884–3890.
- [10] M.A. Rafiee, J. Rafiee, I. Srivastava, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, et al., Fracture and fatigue in graphene nanocomposites, *Small* 6 (2010) 179–183.

- [11] S.L. Qiu, C.S. Wang, Y.T. Wang, C.G. Liu, X.Y. Chen, H.F. Xie, et al., Effects of graphene oxides on the cure behaviors of a tetrafunctional epoxy resin, *Expr. Polym. Lett.* 5 (2011) 809–818.
- [12] M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, M. Sangermano, Epoxy-graphene UV-cured nanocomposites, *Polymer* 52 (2011) 4664–4669.
- [13] W.K. Li, A. Dichiaro, J.B. Bai, Carbon nanotubes-graphene nanoplatelet hybrids as high performance multifunctional reinforcements in epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.* 74 (2013) 221–227.
- [14] M. Martin-Gallego, M.M. Bernal, M. Hernandez, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 1347–1353.
- [15] S.G. Prolongo, A. Jimenez-Suarez, R. Moriche, A. Ureña, In situ processing of epoxy composites reinforced with graphene nanoplatelets, *Compos. Sci. Technol.* 86 (2013) 185–191.
- [16] S.G. Prolongo, A. Jimenez-Suarez, R. Moriche, A. Ureña, Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites, *Eur. Polym. J.* 53 (2014) 292–301.
- [17] R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sanchez, A. Jimenez-Suarez, M.J. Sayagua, A. Ureña, Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods, *Compos. Part B-Eng.* 72 (2015) 199–205.
- [18] J.E. An, Y.G. Jeong, Structure and electric heating performance of graphene/epoxy composite films, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 1322–1330.
- [19] J. Wei, T. Vo, F. Inam, Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review, *RSC Adv.* 5 (2015) 3510–73524.
- [20] S. Chandrasekaran, N. Sato, F. Tölle, R. Mülhaupt, B. Fiedler, K. Schulte, Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.* 97 (2014) 90–99.
- [21] M. Quaresimin, K. Schulte, M. Zappalorto, S. Chandrasekaran, Toughening mechanisms in polymer nanocomposites: from experiments to modelling, *Compos. Sci. Technol.* 123 (2016) 187–204.
- [22] A. Terenzi, C. Vedova, G. Lelli, J. Mijovic, L. Torre, L. Valentini, et al., Chemorheological behaviour of double-walled carbon nanotube-epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 1862–1868.
- [23] U. Khan, P. May, A. O'Neill, J.N. Coleman, Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane, *Carbon* 48 (2010) 4035–4041.
- [24] L. Gong, I.A. Kinloch, R.J. Young, I. Riaz, R. Jalil, K.S. Novoselov, Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite, *Adv. Mater.* 22 (2010) 2694–2697.
- [25] P. May, U. Khan, A. O'Neill, J.N. Coleman, Approaching the theoretical limit for reinforcing polymers with graphene, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 1278–1282.
- [26] J. Kim, J. Kim, S. Song, S. Zhang, J. Cha, K. Kim, H. Yoon, Y. Jung, K.W. Paik, S. Jeon, Strength dependence of epoxy composites on the average filler size of non-oxidized graphene flake, *Carbon* 113 (2017) 379–386.
- [27] Y.B. Yi, E. Tawerghi, Geometric percolation thresholds of interpenetrating plates in three-dimensional space, *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* 79 (2009) 041134.
- [28] S. Kwon, H.W. Cho, G. Gwon, H. Kim, B.J. Sung, Effects of shape and flexibility of conductive fillers in nanocomposites on percolating network formation and electrical conductivity, *Phys. Rev. E* 93 (2016) art. no. 032501.
- [29] R.A. Vaia, J.F. Maguire, Polymer nanocomposites with prescribed morphology: going beyond nanoparticle-filled polymers, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2736–2751.
- [30] P. Akcora, H. Liu, S.K. Kumar, J. Moll, Y. Li, B.C. Benicewicz, et al., Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles, *Nat. Mater.* 8 (2009) 354–359.
- [31] D. Toker, D. Azulay, N. Shimoni, I. Balberg, O. Millo, Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mat. Phys.* 68 (2003) 414031–414034.

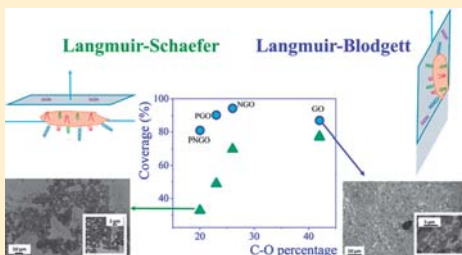
Graphene Oxide Thin Films: Influence of Chemical Structure and Deposition Methodology

R. S. Hidalgo, D. López-Díaz, and M. Mercedes Velázquez*

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, E-37008 Salamanca, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: We synthesized graphene oxide sheets of different functionalization by oxidation of two different starting materials, graphite and GANF nanofibers, followed by purification based on alkaline washing. The chemical structure of graphene oxide materials was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the nanoplatelets were characterized by ζ potential and dynamic light scattering (DLS) measurements. The XPS results indicated that the chemical structure depends on the starting material. Two different deposition methodologies, Langmuir–Blodgett (LB) and Langmuir–Schaefer (LS), were employed to build the graphene oxide thin films. The film morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The SEM images allow us to conclude that the LB methodology provides the highest coverage. This coverage is almost independent of the chemical composition of sheets. Conversely, the coverage obtained by the LS methodology increases with the percentage of C–O groups attached to sheets. Surface–pressure isotherms of these materials were interpreted according to the Volmer model.



1. INTRODUCTION

Graphene has emerged as a new material with a bright future due to its unique properties that include high charge mobility, high thermal conductivity, transparency, and good mechanical properties.^{1,2} Due to these extraordinary properties, graphene has been suggested as a promising candidate for the manufacture of transparent conducting electrodes,³ transistors,⁴ hydrogen storage,⁵ and gas sensors.⁶ However, each application requires a different set of properties. Thus, graphene synthesized by physical methods such as chemical vapor deposition (CVD) or micromechanical exfoliation renders high-quality sheets suitable for electronic applications, while these materials cannot be used for the fabrication of inks or composites because they do not present functionalized groups. In these cases, chemical graphene⁷ is preferred because it contains reactive oxygen functional groups that can attach small molecules, polymers, or nanoparticles to the graphitic surfaces for potential use in polymer composites,⁸ gas sensors,⁹ or photovoltaic applications.^{10,11}

Chemical graphene, also known as graphene oxide, GO, is usually synthesized by oxidation of graphite¹² or carbon nanofibers^{13,14} by the method of Staudenmaier¹⁵ or Hummers and Offeman.¹⁶ The graphene oxide thus obtained is often reduced by chemical agents^{17–20} or thermal annealing²¹ to restore the graphene structure. However, GO reduced by chemical agents, also called reduced graphene oxide (RGO), retains some O-groups attached to the basal plane of GO.

Despite the great interest raised by graphene oxide, its chemical structure is still subject to debate. The variability of

the starting material, even in the case of graphite, and the oxidation protocols seem to be the main cause for discrepancies.²² The best-known GO structure²³ consists of two main regions constituted by hydrophobic π -conjugated Csp² and Csp³ domains. The latter are mainly constituted by alcohol and epoxy groups located at the basal plane and carboxylic acid groups at the edges. However, in recent years, the chemical structure of GO has been revisited because it has been demonstrated that oxidation of carbon-based materials originated highly oxidized organic fragments, referred to as oxidative debris (OD).^{22,24} These fragments are strongly adsorbed on the graphitic sheets through π – π stacking interactions^{8,25} and can be removed by alkaline washing of GO. The purified material contains a lower amount of O-groups than nonpurified ones^{14,22,24,26} and presents a similar oxidation degree to that achieved by chemical reduction of GO.¹⁴ According to this information, the structure of purified graphene oxide is quite different from the nonpurified one. However, although the presence of OD represents a clear disadvantage when applications demand chemical purity of graphene materials, it can play an important role in anchoring nanoparticles or polymers^{27,28} to the GO sheets across the carboxylic or epoxy and hydroxyl groups.

Another important issue is related to the implementation of chemical graphene into devices, because it requires uniform and

Received: July 23, 2014

Revised: January 19, 2015

Published: February 19, 2015

reproducible deposition techniques. Several techniques such as drop-casting²⁹ or spin-coating³⁰ often result in nonuniform films due to uncontrolled capillary flow and dewetting processes during solvent evaporation. These processes force the sheets to fold and wrinkle,³¹ losing the excellent properties of graphene.¹ An alternative method is the Langmuir–Blodgett technique (LB), based on the transfer process of Langmuir films from the air–water interface onto solids by vertical dipping of the substrate in the Langmuir monolayer.³² The LB technique allows continuous variation of particle density, spacing, and arrangement by compressing or expanding the film by use of barriers. Consequently, it offers the possibility of preparing reproducible films with the control of interparticle distance necessary to exploit the nanocomposites in technological applications. Despite the fact that this methodology has been successfully used for transferring water-insoluble molecules^{32–34} and nanoparticles,^{35–39} it was less commonly employed to transfer graphene oxide onto solid substrates. However, some works reported results for LB films of GO synthesized from graphite^{19,31,40–43} and from nanofibers.¹⁴ In most of these works, LB films were prepared with nonpurified graphene oxide; however, in the case of graphene oxide obtained from nanofibers, LB films of purified and nonpurified graphene oxides were prepared.¹⁴ The results proved that the purified graphene oxide presented less adsorption on the solid substrate (Si/SiO₂) than the nonpurified one.¹⁴ This behavior was attributed to elimination of an elevated number of carboxylic acids attached to the organic fragments (OD). However, more efforts must be carried out to understand the role of chemical composition on the properties of graphene oxide films since this information is critical to develop new materials that may be used in technological applications. With this objective in mind, we focus our attention on analyzing the effect of the chemical structure of graphene on the properties of films deposited on Si/SiO₂ substrate. To synthesize graphene oxide of different chemical compositions, two starting materials, graphite and GANF nanofibers, were used. The oxidation procedure was previously reported by our group and consists of a slight modification of the Hummers method,^{14,19} combined with alkaline washing. Graphene oxide materials were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ζ potential measurements, and dynamic light scattering (DLS). All these techniques make it possible to determine the chemical composition, surface electric charge and size of the different materials. After characterization, graphene oxides were deposited at the air–water interface and subsequently transferred from the air–water interface onto the substrate by two deposition methodologies, vertical dipping (LB) and horizontal dipping, also known as Langmuir–Schaefer methodology (LS). The LS method has successfully been employed to obtain surfactants, polyelectrolytes, and nanoparticles films,^{44–47} but to the best of our knowledge, it has not yet been used to build graphene oxide films. We choose these two deposition methodologies because the contact between the substrate and GO materials takes place across different groups for the two techniques; therefore we expect that this fact shall provide an excellent way to analyze the influence of chemical composition on the properties of graphene oxide thin films.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials. NaNO₃ (99%), H₂SO₄ (98% w/w), KMnO₄ (>99%), H₂O₂ (30% w/w), NaOH, and HCl (35%) were provided by Sigma–Aldrich and used without further purification. Millipore

ultrapure water was obtained by a combination of RiOs and Milli-Q systems from Millipore and was used to prepare solutions, reaction media, and the subphase of the Langmuir trough. The solid substrate is As-doped silicon wafers (100) with 300 nm of dry thermal SiO₂ thin film, and it was supplied by CENER (Spain). Acid subphase pH was adjusted by addition of HCl (Sigma–Aldrich) and of sodium hydroxide solutions (1 N) Normex from Carlo Erba.

Graphite flakes (99.02 fixed C) were from Qingdao Super Graphite Co., Ltd., and the commercial GANF nanofibers have been supplied by GRANPH Nanotech (Grupo Antolín Ingeniería). GANF consists of a stacked cup of carbon nanofibers composed of graphitic ribbons of approximately five graphene layers, rolled along the fiber axis to develop a continuous spiral. The material presents a low number of stacked graphene layers in its structure and constitutes an excellent starting material to obtain a few layers of graphene oxide.¹³

2.2. Synthesis of Graphene Oxide. Graphite oxide (GO) was synthesized by a modified Hummers method developed by our group.¹⁹ Using this method, highly oxidized GO nanoplatelets of a few layers are obtained. Synthesis of graphene oxide from GANF nanofibers was reported in a previous work.¹⁴ The purification procedure used in the current work was reported by Rourke et al.²⁴ to purify graphite oxide and was previously used by our group to purify graphene oxide obtained by oxidation of GANF.¹⁴ Briefly, graphene oxide is dispersed in water (0.1 mg·mL⁻¹) and sonicated in an ultrasound bath for 10 min. A 1 M solution of NaOH is added dropwise until the solution becomes turbid. Then the solution is kept at reflux for 1 h. In a typical experiment, 50 mL of graphene oxide solution requires around 1 mL of NaOH solution to observe the color change from brown to black. Purified graphene oxide solutions were neutralized at reflux with HCl (1 M) for at least 1 h. The solution thus obtained was centrifuged (5 min) at 1900g and the supernatant was discarded, while black aggregates were dispersed in water. The washing procedure was repeated at least 10 times.

2.3. Experimental Methods. Pressure–area isotherms of graphene oxide materials were recorded on the Langmuir mini-trough (KSV, Finland) placed on an antivibration table. A KSV2000 system 2 was used for LB and LS deposition. Holder model KN 0006 from KSV was used for LS deposition. Surface pressure was measured with a Pt–Wilhelmy plate connected to an electrobalance. Subphase temperature was maintained at 20.0 ± 0.1 °C by flowing thermostated water through jackets at the bottom of the trough. The temperature close to the surface was measured with a calibrated sensor from KSV, while the water temperature was controlled by means of a thermostat/cryostat, Lauda Ecoline RE-106.

The spreading solution was prepared with water/methanol mixtures (1:5 v/v) as solvent, because it was demonstrated to be a good spreading solvent for graphene oxide.⁴⁰ We use two different spreading solutions for GO synthesized from graphite (0.18 mg·mL⁻¹) and from GANF (0.5 mg·mL⁻¹). Graphene oxide materials were dispersed by sonication for 30 min and then deposited onto the slightly acid water subphase with a micrometer Hamilton syringe. The pH of the aqueous subphase ranges from 2 to 3. We selected these pH values because when materials with acid groups are spread on an alkaline subphase the functional groups are ionized, exhibiting greatly enhanced solubility in water as compared with the corresponding uncharged monolayers.⁴⁸ In this pH range, GO materials are in nonionic form ($pK_a \approx 4$)⁴⁹ and consequently are irreversibly pinned to the interface.^{14,50} Monolayer stability was checked by the procedure previously reported.¹⁴ Briefly, after deposition of spreading solution at the aqueous interface, the isotherm was recorded until it reached a given surface pressure value; then the barriers stopped and the surface pressure was recorded for at least 10 min. Results showed that the surface pressure remained constant with time, proving the stability of these monolayers.³² On the other hand, surface pressure isotherms in the pH range studied are averaged from at least three curves.

Nanoplatelets were transferred from the air–water interface onto silicon wafers by symmetric barrier compression (20 mm/min) with the substrate into the trough by vertical (LB) and horizontal (LS) dipping at 2 mm/min.

X-ray photoelectron spectra of powder samples were measured in a VG Escalab 200R spectrometer (Fisons Instruments) equipped with an excitation source of Mg $K\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) radiation and a hemispherical electron analyzer. High-resolution spectra were recorded at 20 eV analyzer pass energy. The residual pressure in the analysis chamber was maintained under 4×10^{-7} Pa during data acquisition.

ζ Potential and dynamic light scattering measurements were carried out on a Zetasizer Nano ZS device (Malvern, U.K.). The concentration of graphene oxide dispersions was $0.12 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. For ζ potential experiments, the electrophoretic mobility was measured at 20.0°C in the DTS 1060C disposable cell and converted into ζ potential via the Smoluchowski relationship. DLS experiments were performed at 20.0°C and the intensity autocorrelation function was obtained at 13° and transformed into electric field autocorrelation functions according to the Siegert relationship.

SEM images were taken with a Carl Zeiss Evo HD microscope with an accelerating voltage of 5 kV.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of Graphene Oxide. Prior to film preparation, it is necessary to characterize the graphene oxide materials by XPS spectroscopy. Figure 1a,b presents two illustrative examples of the C_{1s} core-level spectra for purified (PGO) and nonpurified (GO) graphene oxide obtained by oxidation of graphite.

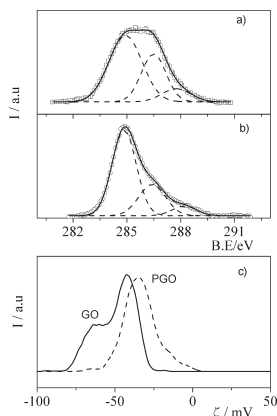


Figure 1. X-ray photoelectron spectra of C_{1s} core levels of (a) GO and (b) PGO, and (c) ζ potential values of GO and PGO aqueous solutions.

In both samples, the C_{1s} core-level spectrum is an asymmetric band that can be fitted by three components centered at 284.8, 286.4, and 287.9 eV, where the first two are more intense than the third one. These peaks are assigned to C=C bonds of the aromatic carbon bonds (284.8 eV), to C–O bonds of alcohol or epoxy groups (286.4 eV), and to COO[−] groups (287.9 eV).⁵¹ From the areas of these peaks, the atomic percentages of the different groups were determined. Table 1 collects band position, percentage of different species, and C/O and C_{sp^2}/C_{sp^3} ratios. For comparative purposes, the values corresponding to nanofiber graphene oxide (NGO) and purified nanofiber graphene oxide (PNGO) are also presented in Table 1. These values were taken from our previous work.¹⁴

Table 1. Binding Energies, C/O Surface Atomic Ratios, Percentage of Different Groups, and C_{sp^2}/C_{sp^3} Ratios for Different Graphene Oxides^a

bond	max binding energy (eV)	composition (%)	C/O	C_{sp^2}/C_{sp^3}
Graphene Oxide, GO ^a				
C=C	284.8	51 ± 3	1.6	1.04
C–O	286.4	42 ± 2		
COO [−]	287.9	7 ± 0.4		
Purified Graphene Oxide, PGO ^a				
C=C	284.8	72 ± 4	4.3	2.6
C–O	286.4	20 ± 1		
COO [−]	288.2	8.0 ± 0.4		
Nanofiber Graphene Oxide, NGO ^b				
C=C	284.8	60 ± 3	1.6	1.5
C–O	286.4	26 ± 1		
COO [−]	287.9	14.0 ± 0.7		
Purified Nanofiber Graphene Oxide, PNGO ^b				
C=C	284.8	72 ± 4	2.63	2.6
C–O	286.4	23 ± 1		
COO [−]	287.9	5.0 ± 0.3		

^aCalculated from XPS. ^bData taken from ref 15.

Results in Table 1 show significant differences between the chemical composition of graphene oxide obtained by oxidation of graphite or GANF nanofibers. Thus, although the percentage of C_{sp^2} is quite similar for nonpurified materials GO and NGO, the percentage of COOH groups attached to NGO is twice that for GO. Conversely, the percentage of hydroxyl or epoxy groups localized at the basal plane is higher for GO than for NGO. We have observed this behavior in a previous work,¹⁴ in which it was hypothesized that it could be related to differences between the size of nanoplatelets obtained from graphite and GANF. This is because the carboxylic groups are mainly localized at the edge of sheets, while the hydroxyl or epoxy groups are attached to the basal plane; consequently, one expects that the smallest sheets, such as those provided by oxidation of GANF nanofibers, rendered the highest number of carboxylic groups at the edges. To confirm this assumption, we estimate the size of nanoplatelets by dynamic light scattering (DLS; see below).

As far as the influence of the purification process on chemical functionalization of graphene oxide is concerned, our results confirm that alkaline washing increases the C_{sp^2}/C_{sp^3} ratio. It is also interesting to point out that the C_{sp^2}/C_{sp^3} value is the same for the two purified materials. Another interesting result was that the percentage of alcohol or epoxy groups becomes similar for the two purified materials, although it differs for the nonpurified materials. To interpret this behavior, it is necessary to take into account theoretical and spectroscopic results regarding the removal of the oxygenated groups from GO nanoplatelets at low temperatures,⁵² 350–400 K. According to those results, the surface density of epoxy groups seems to be critical for the selective elimination of O-groups. Thus, high coverage of epoxy groups creates precursors for the release of CO/CO₂ mixtures from the epoxy groups, while low surface density of epoxy groups favors the elimination of O atoms from other O-groups.⁵² Our results confirm theoretical predictions since GO contains a higher percentage of epoxy groups than NGO, and consequently it loses a higher number of epoxy groups than NGO during alkaline washing at 373 K.

Our results demonstrated that the chemical composition of GO sheets can be tuned by a combination of starting material and purification procedure. Accordingly, in order to analyze the influence of chemical functionalization of GO on the properties of films, the next step will be to transfer the materials from the air–water interface to the solid substrate by LB and LS methods. However, since solid coverage and sheet wrinkles can be influenced by nanoplatelet size³¹ and electric charge,⁵³ ζ potential and nanoplatelet size were previously determined. In a previous work,¹⁴ ζ potential values of NGO and PNGO aqueous solutions were determined and they showed a bimodal distribution for NGO, centered at -34 and -50 mV, and a broad distribution centered at -20 mV for PNGO. In the current work, the ζ potential values obtained for GO and PGO, shown in Figure 1c, present a similar trend: a bimodal distribution centered at -42 and -65 mV for the nonpurified sample, GO, and a broad distribution centered at -34 mV for PGO, although the electric charge of graphene oxide synthesized from graphite is higher than that of sheets obtained from GANF. The ζ potential values of our graphene oxides are similar to those found by other authors.⁵⁴ Comparison between the ζ potential values of purified and nonpurified sheets allows us to conclude that the electric charge is higher for the nonpurified materials than for the purified ones. This fact is consistent with the elimination of highly oxidative debris reported from XPS measurements.

We use dynamic light scattering measurements to obtain information about the effect of purification procedure on nanoplatelet size. It is necessary to consider that, in order to calculate the hydrodynamic radius by DLS, our equipment uses the Stokes model, which considers a spherical geometry the graphene sheets lack; therefore, our results are just a raw estimation that acceptably agrees with the size values estimated from the SEM images (see below). All the DLS experiments present nonexponential correlation functions that when analyzed by use of regularized inverse Laplace transforms, (ILT) CONTIN, yield complex distribution functions; see more details in Figure S1 of Supporting Information. The distribution functions on the apparent hydrodynamic diameter scale, $d_{\text{H}}^{\text{app}}$, presented as insets in Figure S1, are asymmetric and very broad; this is indicative of populations of different size. On the other hand, the maximum position of the distribution functions is different for each material. Thus, nanoplatelets of graphene oxide synthesized by oxidation of graphite (GO and PGO) are bigger than those obtained from GANF (NGO and PNGO). This result confirms our previous assumption.¹⁴ Moreover, sheets of purified graphene oxide are smaller than those of nonpurified ones. This fact has been reported for graphene oxide obtained from graphite and was attributed to breaking of the sheets due to the sonication procedure used to disperse purified materials.²² However, in our case the same sonication methodology was applied for all samples, and consequently we expect that breaking cannot be the main reason for this difference in our graphene oxides, although it is possible that the sonication process did not affect purified and nonpurified sheets in a similar way. An alternative explanation is to consider that the washing procedure eliminates the OD adsorbed on the basal plane of the graphene oxide sheets, decreasing the apparent size of nanoplatelets determined by DLS. We think that a combination of all these factors could interpret the observed behavior.

For comparison purposes, we have calculated the size of graphene oxide sheets from SEM images of films transferred

onto the solid using ImageJ 1.46 software. Details of calculations are presented in Supporting Information. Comparison between frequency analysis of sheets and DLS curves (Figure S3 of Supporting Information) shows good correspondence between the sizes obtained by the two methodologies, DLS and SEM. This gives strong support to the values of nanoparticle size determined by DLS measurements.

3.2. Graphene Oxide Thin Films. Our results show that the oxidation and purification procedures reported in this work provide graphene oxide of different chemical composition and nanoplatelets of different size and electric charge; therefore, the next step was to study the effect of these factors on the morphology of graphene oxide films.

To study the effect of chemical structure of GO on Langmuir monolayers, surface pressure–area isotherms were recorded (Figure 2a). In this work we have recorded only the isotherms

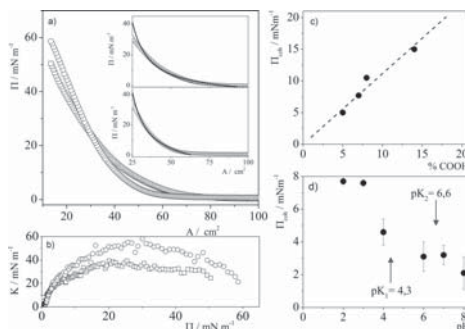


Figure 2. (a) Surface pressure and (b) compressional elastic modulus isotherms for (□) GO and (○) PGO at 293 K. Solid lines represent values calculated from eq 2 and parameters in Table 2; see text. Variation of surface cohesion pressure values with (c) percentage of carboxylic acids and (d) pH is also shown. Dashed line is a visual guide.

of graphene oxide obtained by oxidation of graphite, because the isotherms of NGO and PNGO were reported in a previous paper.¹⁴ We determine the compressional elastic modulus, K , to obtain information about the surface state of materials at the air–water interface. The compressional elastic modulus was calculated from surface-pressure isotherms and eq 1, and the values are plotted against surface pressure in Figure 2b.

$$K = -A \left[\frac{\partial \Pi}{\partial A} \right]_{T,p} \quad (1)$$

Surface pressure and compressional elastic modulus isotherms present similar morphology to that obtained for NGO and PNGO.¹⁴ Therefore, we interpret the isotherms of GO and PGO in a similar way. Accordingly, monolayers of surface pressure value close to 0 were assigned to surface states in which the nanoplatelets are isolated in a two-dimensional gas state. When the surface area is further decreased, the nanoplatelets are pushed closer to each other, resulting in small domains that grow until the maximum of compressional elastic modulus is reached. This two-dimensional region is commonly assigned to the liquid expanded (LE) state.⁵⁰ Beyond the compressional elastic modulus maximum, the nanoplatelets form wrinkles, overlaps, and 3D structures.^{40,55}

Comparison between compressional elastic modulus isotherms of purified and nonpurified materials shows that K values are higher for PGO than for GO monolayers (Figure 2b). Similar behavior was observed for NGO and PNGO monolayers.¹⁴ Some authors related this behavior to the increase of electrostatic repulsions between COO^- groups attached to the graphene oxide nanoplatelets;⁴⁰ however, this is not our situation, since we deposited the graphene oxide sheets on an acidic subphase, pH 2–3, in which the carboxylic groups were in the nonionized form, COOH . Therefore, in order to analyze the origin of these interactions, we used the Volmer model adapted for nanoparticle monolayers⁵⁶ to interpret the surface pressure isotherms of NGO and PNGO, respectively.¹⁴ This model was proposed to interpret the isotherms of monolayers within the two-dimensional LE state. Therefore, we have selected results corresponding to this state, from 0.6 to 21 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ for GO and from 1.8 to 27 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ for PGO. Briefly, the model describes the interface as a mixture of different components in which the cohesion pressure, Π_{coh} , is the parameter related to different interactions between water molecules in the aqueous subphase, between water and nanoplatelets, and between nanoplatelets. The model relates surface pressure to minimum area occupied by nanoplatelets in the LE state (ω) to area occupied by water molecules in this state (ω_0), and to cohesion pressure (Π_{coh}) through the following equation:

$$\Pi = \frac{kT(\omega/A)}{\omega_0[1 - (\omega/A)]} - \Pi_{\text{coh}} \quad (2)$$

The values calculated from eq 2, using the best-fit parameters collected in Table 2, are plotted as lines in the insets of Figure

Table 2. Parameters Obtained from Fit of Experimental Isotherms to Equation 2^a

sample	ω (cm^2)	ω_0 (nm^2)	Π_{coh} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
GO	13.6 ± 0.1	0.10 ± 0.01	7.7 ± 0.1
PGO	14.2 ± 0.1	0.10 ± 0.01	10.5 ± 0.1
NGO ^b	57 ± 3	0.13 ± 0.01	15.4 ± 0.8
PNGO ^b	53.0 ± 0.2	0.23 ± 0.01	4.5 ± 0.1

^aSee text for details. ^bData from ref 15.

2a. As can be seen, values calculated from the model agree well with experimental values, indicating that the model acceptably interprets the isotherms of graphene oxides inside the LE region.^{14,50} For the sake of comparison, Table 2 presents parameter values obtained from the fit of experimental isotherms of NGO and PNGO to eq 2. These values are taken from ref 15.

The ω_0 values ranges from 0.10 to 0.23 nm^2 and agree very well with values obtained by other authors.⁵⁰ The ω value found in this work is almost the same for materials obtained from the same starting material, although it is not possible to compare the values of samples obtained from different starting materials because the mass deposited at air–water surface is very different.

It is interesting to note that results in our previous work pointed to attractive interactions between sheets across the carboxylic acids of nanoplatelets, likely caused by hydrogen-bond interactions⁵⁷ as the main component of the cohesion pressure parameter. To confirm this assumption, we plot in Figure 2c the cohesion pressure values, Π_{coh} , against the

percentage of COOH groups obtained by XPS measurements. As can be seen in Figure 2c, the cohesion pressure linearly increases with the percentage of COOH groups. This behavior points to attractive interactions between carboxylic acids as the main contribution of the surface cohesion pressure parameter. In an attempt to confirm this fact, we have analyzed the effect of oxygen functionalities on the surface cohesion pressure parameter by modifying the pH of the water subphase. Recent results reported three pK values for graphene oxide: 4.3, 6.6, and 9.8.⁵⁸ These pK values were assigned to carboxylic groups in close proximity to a hydroxyl group (4.3), to the remaining carboxylic groups (6.6), and to phenolic groups ionized to give phenolate anions, (9.8). According to these pK values, the pH range selected in this work was 2–14; however, monolayers adsorbed on alkaline subphases ($\text{pH} \geq 9$) present high solubility in the subphase, and consequently their isotherms are not reproducible. Therefore, we present results corresponding to stable monolayers, $\text{pH} \leq 9$. On the other hand, to minimize GO dissolution in the aqueous subphase, we have chosen graphene oxide synthesized from graphite because it renders the most stable Langmuir monolayer. This is because it presents the most accurate charge/size ratio to remain pinned at the interface.^{14,50}

Isotherms of GO adsorbed on water subphases of different pH are presented in Figure S4 of Supporting Information. The LE region of isotherms was fitted to the Volmer model, eq 2, and the best-fit parameters are collected in Table S1 of Supporting Information. The surface cohesion pressure parameter, Π_{coh} , is plotted against pH in Figure 2d. Results clearly show that Π_{coh} decreases when the pH of the aqueous surface increases. According to pK values of the carboxylic groups, 4.3 and 6.6, respectively, when the pH increases, the carboxylic group percentage decreases, decreasing the hydrogen bonds between graphene oxide sheets, and as a consequence the Π_{coh} value also decreases. On the other hand, when the pH value increases, the carboxylate anions also increase, providing electric negative charge to sheets. In this situation, repulsions between sheets can also contribute to the decrease of the Π_{coh} value. All results allow us to demonstrate that hydrogen bonds between carboxylic groups at the edges of sheets are one of the most important contributions of the surface cohesion pressure parameter, Π_{coh} .

We have demonstrated the important role of the carboxylic group in assembly of Langmuir monolayers of graphene oxides. Therefore, the next step is to study the role of O-functional groups on the morphology and coverage of films prepared by Langmuir–Blodgett and Langmuir–Schaefer methodologies. We expect that differences between these two deposition methodologies will make it possible to understand the role of the chemical composition of graphene oxide on structure and coverage of graphene oxide thin films. We have transferred graphene oxide monolayers at the liquid expanded state because they provide films of interconnected sheets without wrinkles, overlaps, and 3D structures, which are responsible for the low quality of films.^{14,59} Accordingly, we transfer Langmuir monolayers at the surface pressure value of 5 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Figure 3 collects SEM images of LB films of different graphene oxide sheets. Magnification of some regions is presented as insets in these figures.

The SEM images show some differences between films. Thus, simple visual inspection of images seems to indicate that solid coverage increases for nonpurified films. On the other hand, the nanoplatelets of nonpurified materials are bigger than

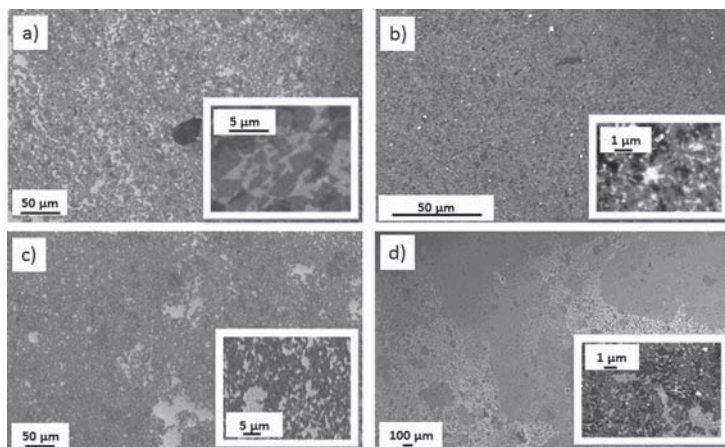


Figure 3. Langmuir–Blodgett films of (a) GO, (b) NGO, (c) PGO, and (d) PNGO; see text.

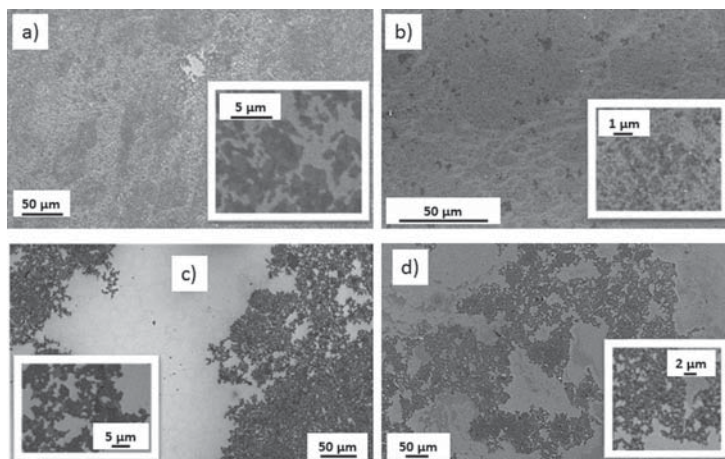


Figure 4. Langmuir–Schaefer films of (a) GO, (b) NGO, (c) PGO, and (d) PNGO, obtained at $\pi = 5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

those of purified ones, and nanoplatelets corresponding to graphene oxide synthesized by oxidation of GANF are the smallest ones. These facts are consistent with DLS measurements.

Figure 4 shows SEM images of graphene oxide films obtained by Langmuir–Schaefer methodology. As can be seen, the film morphology presents similar trends to LB films, although the highest coverage seems to be reached by means of the Langmuir–Blodgett method.

In an attempt to quantify these differences, we have calculated the solid coverage from SEM images by using ImageJ 1.46 software. Details of calculations and some illustrative images are presented in Supporting Information. The solid coverage values thus calculated were plotted against the percentage of Csp² obtained from XPS in Figure 5a. Error

bars represent the standard deviation determined from at least 10 images.

Results in Figure 5 show that LB films present higher coverage than LS ones. Moreover, the solid coverage reached by LB methodology is almost independent of the percentage of aromatic carbon, while it decreases as the Csp² percentage increases for films prepared by the LS technique. In an attempt to interpret this behavior, we analyze the influence of the O-groups attached to graphene oxide sheets on solid coverage. Therefore, we plot the solid coverage against the percentage of C–O groups determined by XPS in Figure 5b. We choose these groups because they can be responsible for interactions between SiO₂ of the solid substrate and nanoplatelets. It is necessary to consider that some authors prefer to use the optical contrast of graphene oxide normalized to the optical

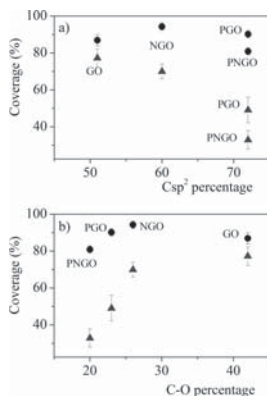


Figure 5. Variation of solid coverage of films, built by (●) LB and (▲) LS methods, with (a) percentage of aromatic carbon Csp² and (b) percentage of epoxy or hydroxyl groups, C–O.

contrast of pristine graphene as an indicator of the relative surface density of C–O groups.⁶⁰ This choice is the most correct one. However, the percentage of C–O groups determined by XPS also can be used, considering that such percentage is directly correlated to the optical contrast.⁶⁰ This latter choice is, in this case, more suitable because of the lower uncertainty that XPS measurements exhibit.

Data in Figure 5b show that the solid coverage of LB films weakly increases when the percentage of C–O groups attached to sheets increases; however, it increases with the percentage of C–O groups for films prepared by LS methodology. This behavior can be understood by considering the different orientation of the substrate relative to the monolayer in the two deposition techniques. In the case of LS deposition, the solid substrate is horizontally dipped in the air–water interface and the contact between solid substrate and nanoplatelets is mainly across the epoxy and hydroxyl groups attached to graphene oxide sheets²³ and the silanol groups. Consequently, when the percentage of C–O groups increases, attractive interactions between substrate and graphene oxide also increase, favoring the adsorption of sheets. In contrast, when deposition is carried out by LB methodology, the solid is vertically dipped in the interface, and the contact between silanol groups of the solid and graphene oxide sheets is across all the O-groups of graphene oxides; consequently, the solid coverage presents less dependence on C–O groups. The diagram in Figure 6 illustrates this explanation.

4. CONCLUSIONS

Results in this work demonstrated that it is possible to tune the chemical composition of graphene oxide sheets by combining the chemical oxidation of two different starting materials, graphite or GANF nanofibers, with purification by alkaline washing. Our results demonstrated that the influence of starting material on the chemical composition of graphene oxides is greater for nonpurified materials than for purified ones. We also proved that graphene oxide sheets obtained from graphite are bigger and present higher surface electric charge than those synthesized from GANF nanofibers. The surface pressure isotherms were interpreted according to the Volmer model, and

Langmuir-Blodgett

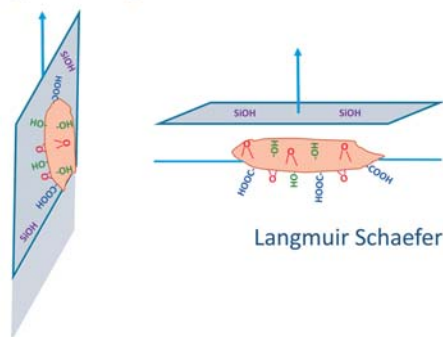


Figure 6. Diagram illustrating groups involved in contact between solid substrate (Si/SiO₂) and graphene oxide sheets for Langmuir-Blodgett (LB) and Langmuir-Schaefer (LS) methodologies.

the parameters obtained from the fit of experimental isotherms to the model point to the existence of attractive interactions between the carboxylic acids of nanoplatelets.⁵⁷ The solid coverage of graphene oxide depends on the chemical composition of graphene oxide and on the deposition methodology employed to build the film. Our results demonstrate that the LB methodology renders the highest solid coverage and does not present significant dependence on chemical structure. On the contrary, the solid coverage found for films prepared by the LS methodology increases when the amount of C–O groups attached to the basal plane of sheets increases. In summary, our results proved that it is possible to modulate the coverage of graphene oxide films by modifying the chemical composition of graphene oxide sheets and the deposition methodology. This strategy could be presented as an easy way to obtain reproducible graphene oxide films of different morphology and coverage.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Additional text describing nanoplatelet size determination from DLS measurements and SEM images, isotherms of graphene oxide at different pH subphases, and determination of solid coverage from SEM images; eight figures showing time ACFs and relaxation time distribution peaks obtained by DLS, SEM image of GO nanoplatelets, size frequency analysis of different samples obtained from SEM images, surface pressure isotherms for GO at different pH values, and determination of solid coverage from SEM images; one table listing parameters obtained from fitting experimental isotherms to eq 2. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Fax 00-34-923-294574; e-mail mvsal@usal.es.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the European Regional Development Fund (ERDF), Ministerio de Educación y Ciencia (MAT 2010-19727), and Ministerio de Economía y Competitividad (IPT-2012-0429-420000) for financial support. We thank Dr. García Fierro (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid) for XPS measurements. Centro Nacional de Energías Renovables (CENER) is also acknowledged for the generous gift of wafers.

■ REFERENCES

- (1) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (3), 183–191.
- (2) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **2008**, *321* (5887), 385–388.
- (3) Wang, X.; Zhi, L.; Mullen, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* **2007**, *8* (1), 323–327.
- (4) Wang, X.; Ouyang, Y.; Li, X.; Wang, H.; Guo, J.; Dai, H. Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (20), No. 206803.
- (5) Dimitrakakis, G. K.; Tyliaakis, E.; Froudakis, G. E. Pillared graphene: A new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3166–3170.
- (6) Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (9), 652–655.
- (7) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (33), 3906–3924.
- (8) Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* **2011**, *52* (1), 5–25.
- (9) Prezioso, S.; Perrozzi, F.; Giancaterini, L.; Cantalini, C.; Treossi, E.; Palermo, V.; Nardone, M.; Santucci, S.; Ottaviano, L. Graphene oxide as a practical solution to high sensitivity gas sensing. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (20), 10683–10690.
- (10) Eda, G.; Chhowalla, M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (22), 2392–2415.
- (11) Loh, K. P.; Bao, Q.; Eda, G.; Chhowalla, M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (12), 1015–1024.
- (12) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 228–240.
- (13) Varela-Rizo, H.; Rodríguez-Pastor, L.; Merino, C.; Martín-Gullón, I. Highly crystalline graphene oxide nano-platelets produced from helical-ribbon carbon nanofibers. *Carbon* **2010**, *48* (12), 3640–3643.
- (14) Lopez-Diaz, D.; Velazquez, M. M.; Blanco de La Torre, S.; Perez-Pisonero, A.; Trujillo, R.; García Fierro, J. L.; Claramunt, S.; Cirera, A. The role of oxidative debris on graphene oxide films. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (17), 4002–4009.
- (15) Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31* (2), 1481–1487.
- (16) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339–1339.
- (17) Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Fernández-Merino, M. J.; Guardia, L.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (2), 298–306.
- (18) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, *45* (7), 1558–1565.
- (19) Martín-García, B.; Velázquez, M. M.; Rossella, F.; Bellani, V.; Diez, E.; García Fierro, J. L.; Pérez-Hernández, J. A.; Hernández-Toro, J.; Claramunt, S.; Cirera, A. Functionalization of reduced graphite oxide sheets with a zwitterionic surfactant. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (16), 3682–3690.
- (20) Fernández-Merino, M. J.; Guardia, L.; Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (14), 6426–6432.
- (21) Bagri, A.; Mattevi, C.; Acik, M.; Chabal, Y. J.; Chhowalla, M.; Shenoy, V. B. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (7), 581–587.
- (22) Thomas, H. R.; Day, S. P.; Woodruff, W. E.; Vallés, C.; Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Morley, G. W.; Hanna, J. V.; Wilson, N. R.; Rourke, J. P. Deoxygenation of graphene oxide: Reduction or cleaning? *Chem. Mater.* **2013**, *25* (18), 3580–3588.
- (23) Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of graphite oxide revisited. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (23), 4477–4482.
- (24) Rourke, J. P.; Pandey, P. A.; Moore, J. J.; Bates, M.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Wilson, N. R. The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50* (14), 3173–3177.
- (25) Wang, Z.; Shirley, M. D.; Meikle, S. T.; Whitby, R. L. D.; Mikhailovsky, S. V. The surface acidity of acid oxidized multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions. *Carbon* **2009**, *47* (1), 73–79.
- (26) Wu, Z.; Pittman, C. U., Jr.; Gardner, S. D. Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH. *Carbon* **1995**, *33* (5), 597–605.
- (27) Huang, X.; Yin, Z.; Wu, S.; Qi, X.; He, Q.; Zhang, Q.; Yan, Q.; Boey, F.; Zhang, H. Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications. *Small* **2011**, *7* (14), 1876–1902.
- (28) Wang, H.; Robinson, J. T.; Diankov, G.; Dai, H. Nanocrystal growth on graphene with various degrees of oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (10), 3270–3271.
- (29) Gilje, S.; Han, S.; Wang, M.; Wang, K. L.; Kaner, R. B. A chemical route to graphene for device applications. *Nano Lett.* **2007**, *7* (11), 3394–3398.
- (30) Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano* **2008**, *2* (3), 463–470.
- (31) Zheng, Q.; Li, Z.; Yang, J.; Kim, J.-K. Graphene oxide-based transparent conductive films. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *64*, 200–247.
- (32) Roberts, G. *Langmuir-Blodgett Films*; Plenum Press: New York, 1990.
- (33) Martín-García, B.; Velázquez, M. M.; Pérez-Hernández, J. A.; Hernández-Toro, J. Langmuir and Langmuir-Blodgett films of a maleic anhydride derivative: Effect of subphase divalent cations. *Langmuir* **2010**, *26* (18), 14556–14562.
- (34) Alejo, T.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M. Specific ion effects on the properties of cationic Gemini surfactant monolayers. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (16), 5689–5695.
- (35) Collier, C. P.; Saykally, R. J.; Shiang, J. J.; Henrichs, S. E.; Heath, J. R. Reversible tuning of silver quantum dot monolayers through the metal-insulator transition. *Science* **1997**, *277* (5334), 1978–1981.
- (36) Alejo, T.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M.; Pérez-Hernández, J. A. Polymer/surfactant assisted self-assembly of nanoparticles into Langmuir-Blodgett films. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *138* (1), 286–294.
- (37) Martín-García, B.; Velázquez, M. M. Block copolymer assisted self-assembly of nanoparticles into Langmuir-Blodgett films: Effect of polymer concentration. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *141* (1), 324–332.
- (38) Martín-García, B.; Paulo, P. M. R.; Costa, S. M. B.; Velázquez, M. M. Photoluminescence dynamics of CdSe QD/polymer Langmuir-Blodgett thin films: Morphology effects. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (28), 14787–14795.
- (39) Martín-García, B.; Velázquez, M. M. Nanoparticle self-assembly assisted by polymers: The role of shear stress in the nanoparticle arrangement of Langmuir and Langmuir-Blodgett films. *Langmuir* **2013**, *30* (2), 509–516.
- (40) Cote, L. J.; Kim, F.; Huang, J. Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131* (3), 1043–1049.

- (41) Zheng, Q.; Ip, W. H.; Lin, X.; Yousefi, N.; Yeung, K. K.; Li, Z.; Kim, J.-K. Transparent conductive films consisting of ultralarge graphene sheets produced by Langmuir–Blodgett assembly. *ACS Nano* **2011**, *5* (7), 6039–6051.
- (42) Zheng, Q.; Zhang, B.; Lin, X.; Shen, X.; Yousefi, N.; Huang, Z.-D.; Li, Z.; Kim, J.-K. Highly transparent and conducting ultralarge graphene oxide/single-walled carbon nanotube hybrid films produced by Langmuir–Blodgett assembly. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (48), 25072–25082.
- (43) Lin, X.; Jia, J.; Yousefi, N.; Shen, X.; Kim, J.-K. Excellent optoelectrical properties of graphene oxide thin films deposited on a flexible substrate by Langmuir–Blodgett assembly. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (41), 6869–6877.
- (44) Brosseau, C. L.; Leitch, J.; Bin, X.; Chen, M.; Roscoe, S. G.; Lipkowski, J. Electrochemical and PM-IRRAS a glycolipid-containing biomimetic membrane prepared using Langmuir–Blodgett/Langmuir–Schaefer deposition. *Langmuir* **2008**, *24* (22), 13058–13067.
- (45) Lowman, G. M.; Nelson, S. L.; Graves, S. M.; Strouse, G. F.; Buratto, S. K. Polyelectrolyte–quantum dot multilayer films fabricated by combined layer-by-layer assembly and Langmuir–Schaefer deposition. *Langmuir* **2004**, *20* (6), 2057–2059.
- (46) Lambert, K.; Capek, R. K.; Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V.; Van Thourhout, D.; Heiss, W.; Hens, Z. Langmuir–Schaefer deposition of quantum dot multilayers. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 7732–7736.
- (47) Heisig, S. E.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M. Interaction between polyethyleneimine and zwitterionic surfactant: Effect on association processes in bulk and deposition onto solid wafers. *J. Colloid Sci. Biotechnol.* **2012**, *1* (1), 33–41.
- (48) Gaines, G. L. *J. Insoluble Monolayers at Liquid–Gas Interfaces*; Interscience: New York, 1966.
- (49) Dimiev, A. M.; Alemany, L. B.; Tour, J. M. Graphene oxide: Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano* **2012**, *7* (1), 576–588.
- (50) Imperiali, L.; Liao, K.-H.; Clasen, C.; Franssaer, J.; Macosko, C. W.; Vermant, J. Interfacial rheology and structure of tiled graphene oxide sheets. *Langmuir* **2012**, *28* (21), 7990–8000.
- (51) Hontoria-Lucas, C.; López-Peinado, A. J.; López-González, J. d. D.; Rojas-Cervantes, M. L.; Martín-Aranda, R. M. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. *Carbon* **1995**, *33* (11), 1585–1592.
- (52) Larciprete, R.; Fabris, S.; Sun, T.; Lacovig, P.; Baraldi, A.; Lizzit, S. Dual path mechanism in the thermal reduction of graphene oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (43), 17315–17321.
- (53) Motschmann, H.; Möhwald, H. Langmuir Blodgett films. In *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*; Holmberg, K., Ed.; Wiley: New York, 2001; pp 629–648.
- (54) Li, M.-j.; Liu, C.-m.; Xie, Y.-b.; Cao, H.-b.; Zhao, H.; Zhang, Y. The evolution of surface charge on graphene oxide during the reduction and its application in electroanalysis. *Carbon* **2014**, *66*, 302–311.
- (55) Luo, J.; Cote, L. J.; Tung, V. C.; Tan, A. T. L.; Goins, P. E.; Wu, J.; Huang, J. Graphene oxide nanocolloids. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (50), 17667–17669.
- (56) Fainerman, V. B.; Kovalchuk, V. I.; Lucassen-Reynders, E. H.; Grigoriev, D. O.; Ferri, J. K.; Leser, M. E.; Michel, M.; Miller, R.; Möhwald, H. Surface-pressure isotherms of monolayers formed by microsize and nanosize particles. *Langmuir* **2006**, *22* (4), 1701–1705.
- (57) Lackinger, M.; Heckl, W. M. Carboxylic acids: Versatile building blocks and mediators for two-dimensional supramolecular self-assembly. *Langmuir* **2009**, *25* (19), 11307–11321.
- (58) Konkana, B.; Vasudevan, S. Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pK_a measurements. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (7), 867–872.
- (59) Cote, L. J.; Kim, J.; Zhang, Z.; Sun, C.; Huang, J. Tunable assembly of graphene oxide surfactant sheets: Wrinkles, overlaps and impacts on thin film properties. *Soft Matter* **2010**, *6* (24), 6096–6101.
- (60) Perrozzi, F.; Prezioso, S.; Donarelli, M.; Bisti, F.; De Marco, P.; Santucci, S.; Nardone, M.; Treossi, E.; Palermo, V.; Ottaviano, L. Use of optical contrast to estimate the degree of reduction of graphene oxide. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *117* (1), 620–625.

II. Contribuciones a congresos nacionales e internacionales

- 2018 R. Sanchez-Hidalgo, M. Rallini, V. Yuste-Sanchez, Z. Gonzalez, C. Blanco, R. Verdejo, L. Torre, R. Menéndez and M.A. López-Manchado, "Influence of the dispersion method of graphene materials on the transport properties of epoxy resin-based nanocomposites". Carbon conference. Comunicación: Oral.
- 2018 R. Sánchez-Hidalgo, R. Verdejo, R. Menéndez and M.A. López-Manchado, "Modulación de las propiedades mecánicas y de transporte en composites silicona/grafeno" XIV Congreso internacional en energía y recursos minerales. Comunicación: Póster.
- 2018 R. Sanchez-Hidalgo, V. Yuste-Sanchez, M. Peñas-Caballero, Luciana Lescano, M. Hernández, M.A. Lopez-Manchado and R. Verdejo. "Carbon nanoparticles for epoxy hierarchical composites" The 4th International Conference on Structural Nano Composites. Comunicación: Oral.
- 2017 R. Sanchez-Hidalgo, C. Blanco, R. Verdejo, R. Menéndez and M.A. López-Manchado, "The influence of graphene materials on silicone rubber properties" Carbon conference. Comunicación: Oral.
- 2017 R. Sánchez-Hidalgo, C. Blanco, R. Verdejo, R. Menéndez y M.A. López-Manchado, "Influencia de la adición de materiales grafénicos en las propiedades de silicona" XIV Reunión del Grupo Español del Carbón. Comunicación: Póster.
- 2016 R. Sánchez-Hidalgo, S. Rubiera, C. Blanco, R. Santamaría, A. Argüelles, J. Viña, R. Verdejo, M.A. López-Manchado y R. Menéndez "The role of the structure of thermally reduced graphene oxide (TRGO) on the properties of epoxy resin-based composites" Workshop on graphene/ceramic composites (WGCC'16). Comunicación: Póster.

- | | |
|------|---|
| 2015 | R. Sánchez-Hidalgo, S. Rubiera, C. Blanco, R. Santamaría, A. Argüelles, J. Viña, R. Verdejo, M.A. López-Manchado y R. Menéndez. “Influencia de la temperatura de reducción de óxidos de grafeno en las propiedades de materiales compuestos resina epoxi/grafeno. XIV Congreso Nacional de Materiales. Comunicación: Oral |
| 2015 | A.M. Pérez-Mas, L. Fernández-García, R. Sánchez-Hidalgo, P. Blanco, R. Santamaría, P. Álvarez, M. Granda, C. Blanco y R. Menéndez, “Efecto del sustrato en la reducción térmica del óxido de grafeno” XIII Reunión del Grupo Español del Carbón. Comunicación: Poster. |
| 2014 | R. Sánchez-Hidalgo, D. López-Díaz y M.M. Velázquez, “Graphene Oxide: The role of chemical composition on the properties of thin film”, Trends in nanotechnology (TNT). Comunicación: Oral |

III. Estancias predoctorales

Se ha desarrollado una estancia predoctoral en el Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale de la Università degli Studi di Perugia bajo la supervisión del Prof. Luigi Torre, gracias a la ayuda para la movilidad Ref. EEBB-I-17-12708 concedida por el Ministerio de Economía y Competitividad durante los meses de septiembre-diciembre de 2017. Durante esta estancia, se evaluó la aplicabilidad de estos materiales como sensores piezoresistivos sobre un material compuesto de resina/fibra de vidrio.

