



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
Posgrado en Materiales Poliméricos

PROPIEDADES ELECTRO-MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS
TERMOFIJOS MODIFICADOS CON HÍBRIDOS DE HOJAS GRAFÉNICAS Y
NANOTUBOS DE CARBONO SIN FUNCIONALIZAR Y FUNCIONALIZADOS

Tesis que presenta

Carlos Alfredo Sierra Chi

En opción al título de

Doctor en Ciencias
(Materiales Poliméricos)

Mérida, Yucatán, México

Noviembre 2021

Declaración de propiedad

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma: _____

A handwritten signature in blue ink, consisting of several fluid, overlapping strokes, is written over a horizontal line.

Nombre: Carlos Alfredo Sierra Chi

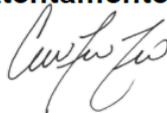
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Carlos Alfredo Sierra Chí** titulado **“Propiedades electro-mecánicas de materiales compuestos termofijos modificados con híbridos de hojas grafénicas y nanotubos de carbono sin funcionalizar y funcionalizados”**, fue realizado en la Unidad de Materiales, línea de investigación en Materiales Compuestos y Nanomateriales, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del **Dr. Francis Avilés Cetina**, y pertenece al Programa de Doctorado en Ciencias en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 15 de noviembre de 2021.

Índice

Agradecimientos	iv
Lista de tablas	v
Lista de figuras	vi
Resumen	ix
Objetivos	xi
Objetivo general	xi
Objetivos específicos	xi
Introducción	1
Capítulo 1: Antecedentes	3
1.1 El carbono y sus formas alotrópicas	3
1.1.1 Diamante y grafito	3
1.1.2 Nanotubos de carbono y sus propiedades.....	4
1.1.3 Hojas grafénicas y sus propiedades.....	5
1.1.4 Materiales híbridos de nanoestructuras de carbono.....	9
1.1.5 Generación de híbridos a partir de nanoestructuras de carbono.....	11
1.2 Nanocompuestos poliméricos modificados con nanoestructuras de carbono e híbridos de hojas grafénicas-nanotubos	15
1.2.1 Propiedades mecánicas	15
1.2.2 Propiedades eléctricas y piezorresistivas	17
Capítulo 2: Propiedades electro-mecánicas de materiales compuestos modificados con híbridos de hojas grafénicas y nanotubos de carbono sin funcionalizar	20
2.1 Materiales	20
2.2 Metodologías para la caracterización fisicoquímica de nanoestructuras de carbono.....	21
2.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	21
2.2.2 Espectroscopía Raman	22
2.2.3 Difracción de rayos X	22
2.2.4 Espectroscopía de fotones emitidos por rayos X	23
2.2.5 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno.....	23
2.2.6 Microscopía electrónica de trasmisión.....	24
2.3 Fabricación y caracterización de nanocompuestos	24
2.3.1 Fabricación de nanocompuestos	24
2.3.2 Caracterización morfológica de nanocompuestos.....	26
2.3.3 Caracterización eléctrica	26

2.3.4 Modelos analíticos eléctricos	27
2.3.5 Ensayo de flexión piezorresistiva	29
2.4 Resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas de nanoestructuras de carbono	31
2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	31
2.4.2 Espectroscopía Raman	33
2.4.3 Difracción de rayos X	35
2.4.4 Espectroscopía de fotones emitidos por rayos X	36
2.4.5 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno	39
2.4.6 Morfología de hojas grafénicas por microscopia electrónica de barrido	40
2.5 Propiedades electro-mecánicas de nanocompuestos híbridos	41
2.5.1 Microestructura de los nanocompuestos	41
2.5.2 Conductividad eléctrica	43
2.5.3 Propiedades mecánicas	46
2.5.4 Respuesta piezorresistiva a flexión	48
2.5.5 Discusión del comportamiento piezorresistivo	52
Capítulo 3: Propiedades electro-mecánicas de materiales compuestos modificados con híbridos de hojas grafénicas y nanotubos de carbono funcionalizados	53
3.1 Materiales	53
3.2 Síntesis de hojas grafénicas	54
3.3 Funcionalización de nanotubos y hojas grafénicas	55
3.3.1 Hipótesis de generación de híbridos	55
3.3.2 Oxidación química de nanotubos de carbono	55
3.3.4 Generación de híbridos	56
3.4 Metodología para la caracterización fisicoquímica de hojas grafénicas funcionalizadas con polietilenimina	57
3.4.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	57
3.4.2 Espectroscopía Raman	57
3.4.3 Espectroscopía de fotones emitidos por rayos X	57
3.4.4 Potencial Zeta	58
3.4.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	59
3.5 Fabricación y caracterización de nanocompuestos	59
3.5.1 Fabricación de nanocompuestos	59
3.5.2 Caracterización morfológica de nanocompuestos	59
3.5.3 Caracterización eléctrica	60
3.5.4 Ensayo de flexión piezorresistiva	60

3.6 Resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas de nanoestructuras de carbono	61
3.6.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	61
3.6.2 Espectroscopía Raman	64
3.6.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	67
3.6.4 Potencial Zeta	73
3.6.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	74
3.7 Propiedades electro-mecánicas de nanocompuestos híbridos	75
3.7.1 Microestructura de los nanocompuestos	75
3.7.2 Conductividad eléctrica	77
3.7.3 Respuesta piezorresistiva a flexión	77
Conclusiones	80
Apéndice A: Comportamiento piezorresistivo de muestras sin funcionalizar	83
Apéndice B: Síntesis y caracterización de hojas grafénicas	84
B.1 Materiales y métodos	84
B1.1 Materiales	84
B1.2. Oxidación de grafito comercial	84
B1.3 Exfoliación y reducción térmica de óxido de grafito	85
B.2 Caracterización fisicoquímica de hojas grafénicas	85
B.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	85
B.2.2 Espectroscopía Raman	86
B.2.3 Difracción de rayos X	86
B.2.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	86
B.3 Resultados: Caracterización Fisicoquímica de hojas grafénicas sintetizadas	86
B.3.1 Espectroscopía infrarroja	86
B.3.2 Espectroscopía Raman	89
B.3.3 Difracción de rayos X	92
B.3.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	94
Apéndice C: Espectros XPS de muestras funcionalizadas con polietilenimina	97
Referencias bibliográficas	100

Agradecimientos

Al CONACYT por el apoyo económico a través de mi beca doctoral No. 240300

A los proyectos de investigación del Dr. Francis Avilés Cetina, los cuales brindaron el soporte económico para desarrollar esta investigación.

A mi director de tesis, el Dr. Francis Avilés por su amistad, el soporte brindado, las enseñanzas, los consejos y sobre todo la paciencia que tuvo durante mi estancia en esta etapa.

Al Dr. Juan Valerio Cauich Rodríguez, por el interés y su valiosa aportación de la parte química de este trabajo.

Al Dr. Alejandro May Pat (AFM) y la Q.I. Rossana F. Vargas Coronado (SEM), al Q.I. Santiago Duarte Aranda (SEM) por la asistencia técnica que me brindaron durante el desarrollo de mi trabajo. Al Ing. Miguel A. Rivero Ayala por su ayuda en las caracterizaciones mecánicas.

Al grupo de trabajo del Dr. Avilés, (Gaby, Raúl, Balam, Cesar, Iván, y todos los demás) por su amistad, apoyo y enseñanzas compartidas. A mis compañeros del CICY (Luciano, Miguel) y la UMAT, profesores, técnicos y personal en general, por los momentos compartidos.

Finalmente agradezco a mis revisores de tesis y miembros del sínodo, por su tiempo y amabilidad para la revisión de este trabajo.

Al proyecto CONACYT No. 268595 a cargo del Dr. Avilés, por la infraestructura proporcionada (Raman-AFM).

Al M.C. Daniel Aguilar y la Dra. Patricia Quintana por las mediciones de difracción de rayos X y XPS realizadas en el LANNBIO del Cinvestav-Mérida, con el apoyo de los proyectos FOMIX-YUCATÁN 2008-108160 y CONACYT LAB-2009-01 No. 123913. Así mismo, al Dr. Fidel Gamboa Perera por su asesoría técnica para el uso del potencial Zeta.

Al Dr. Miguel Ángel López Manchado, por la aceptación, seguimiento y ayuda en la estancia que realicé en la institución a la que pertenece, aspecto importante para el desarrollo de la investigación. Así mismo, a la Dra. Raquel Verdejo y al Dr. Héctor Aguilar Bolados por la asesoría técnica brindada durante la estancia en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros.

Al SUTITSPR, principalmente a la Dra. Gabriela Solís García por su apoyo y sobretodo su amistad.

A mi esposa Nanis por ayudarme y soportarme en esta etapa trascendental, además de ser parte fundamental de esta vida junto con el regalo más grande que he tenido, Oliver.

A mis padres y hermana por apoyarme en las decisiones que he tomado en mi vida para mi desarrollo humano y académico.

Lista de tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1. Propiedades físicas del grafito.

Tabla 1.2. Propiedades físicas de los nanotubos de carbono.

Tabla 1.3. Propiedades físicas del grafeno.

Capítulo 2

Tabla 2.1. Nomenclatura y propiedades de las nanoestructuras utilizadas en la elaboración de nanocompuestos.

Tabla 2.2. Cantidades y concentraciones de NTCs y HGs en los nanocompuestos con REV, para una masa de polímero constante de 45.315 g.

Tabla 2.3. Conductividades eléctricas y densidades utilizados en las Ec. (2.8) y (2.9).

Tabla 2.4. Resumen de enlaces encontrados en espectros de FT-IR de muestras de HGs.

Tabla 2.5. Parámetros Raman obtenidos para cada tipo de hojas grafénicas.

Tabla 2.6. Comparación de parámetros estructurales de las muestras HC y HS obtenidos de los difractogramas.

Tabla 2.7. Área superficial específica BET (S_{BET}) y área específica de mesoporo (MS_{BJH}) de las HGs.

Capítulo 3

Tabla 3.1. Nomenclatura y concentraciones de polietilenimina utilizadas.

Tabla 3.2. Resumen de bandas de infrarrojo para la polietilenimina.

Tabla 3.3. Resumen de bandas de infrarrojo para las hojas grafénicas sin funcionalizar y/o funcionalizadas.

Tabla 3.4. Parámetros Raman obtenidos para hojas grafénicas sin funcionalizar y funcionalizadas con PEI.

Tabla 3.5. Resumen general de la concentración de elementos encontrados en las hojas grafénicas por XPS.

Tabla 3.6. Contribución relativa de la deconvolución de las bandas de C1s, O1s y N1s obtenidas por XPS.

Apéndices

Tabla B1. Resumen de enlaces encontrados en espectros de FT-IR de muestras analizadas.

Tabla B2. Parámetros Raman obtenidos para cada lote.

Tabla B3. Comparación de parámetros estructurales de las muestras utilizadas obtenidos de los difractogramas.

Lista de figuras

Capítulo 1

- Figura 1. Ejemplo de aplicaciones de nanoestructuras de carbono. a) reforzamiento mecánico de rines para bicicletas de montaña creado por la empresa ZYVEX, b) sensores de detección de movimiento para dedos.
- Figura 1.1. Arreglo estructural de dos alótropos de carbono. a) diamante, b) grafito
- Figura 1.2. Aplicaciones de grafeno. a) sustratos para emisión de luz en pantallas OLED, b) incorporación a sistemas de refrigeración líquida para procesadores.
- Figura 1.3. Esquema del comportamiento electromecánico de un material compuesto con grafeno bajo la aplicación de una fuerza uniaxial.
- Figura 1.4. Esquema de compuestos con nanoestructuras de carbono preparados por mezclado simple con una matriz e híbridos de nanoestructuras de carbono preparados por recubrimiento de un segundo componente o nanoestructura.
- Figura 1.5. Síntesis ex situ de híbridos con nanoestructuras de carbono prístinos u oxidados, utilizando métodos para la formación de enlaces covalentes y no covalentes.
- Figura 1.6. Ejemplos de híbridos entre NTC y hojas gráficas, a) adsorción horizontal, b) crecimiento perpendicular.

Capítulo 2

- Figura 2.1. Geometría y dimensiones de especímenes para medir la conductividad eléctrica.
- Figura 2.2. Caracterización electromecánica a flexión. a) esquema de la probeta a flexión, b) esquema de la cara inferior (a tensión) y los electrodos para la medición de la resistencia eléctrica durante la prueba mecánica, c) fotografía de la probeta en la máquina de pruebas universales.
- Figura 2.3. Espectros de FT-IR de HGs. a) HC, b) HS.
- Figura 2.4. Espectro Raman de las HGs.
- Figura 2.5. Difractogramas XRD para las hojas gráficas. a) HC, b) HS.
- Figura 2.6. Espectros de XPS para la muestra HC. (a) general de inspección, (b) ventana de alta resolución de C1s, (c) ventana de alta resolución para el O1s.
- Figura 2.7. Espectros de XPS para la muestra HS. (a) espectro general de inspección, (b) espectro de alta resolución de C1s, (c) espectro de alta resolución para el O1s.
- Figura 2.8. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de HC y HS.
- Figura 2.9. Micrografías de hojas gráficas. a) HC, b) HS.
- Figura 2.10. Micrografía óptica de la dispersión de nanoestructuras en los nanocompuestos.
- Figura 2.11. Micrografía SEM de la zona de fractura en pruebas de flexión.
- Figura 2.12. Respuesta del comportamiento eléctrico de nanocompuestos híbridos. a) conductividad eléctrica, b) comparación entre modelos micromecánicos, c) propuestas de zonas de interacción.
- Figura 2.13. Respuesta mecánica a flexión de nanocompuestos a diferentes concentraciones de hojas gráficas multicapas (HC y HS).

Figura 2.14. Propiedades mecánicas a flexión de los nanocompuestos como función de la concentración relativa de las nanoestructuras. a) deformación última, b) esfuerzo máximo, c) módulo elástico.

Figura 2.15. Respuesta piezorresistiva a flexión para ambas caras (+ y -) de las probetas para nanocompuestos híbridos con diferentes concentraciones relativas de nanoestructuras de carbono. a) nanocompuestos con HC b) nanocompuestos con HS.

Figura 2.16. Factores de galga promedio medidos en la cara tensión y compresión. a) cara a compresión para $0 \leq \varepsilon \leq 0.5\%$, b) cara a compresión para $1\% \leq \varepsilon \leq 2\%$, c) cara a tensión para $1\% \leq \varepsilon \leq 2\%$.

Capítulo 3

Figura 3.1. Posibles enlaces entre las HGs y el polímero PEI para la generación de híbridos.

Figura 3.2. Estructura molecular de la PEI utilizada.

Figura 3.3. Esquema de las capas de Stern y difusa, así como el potencial Zeta para una partícula con carga negativa.

Figura 3.4. Espectro de FT-IR. a) PEI, b) HS sin funcionalizar, c) HS con diferentes concentraciones de PEI.

Figura 3.5. Espectros Raman y deconvoluciones de hojas grafénicas. a) HS, b) HSPEI1, c) HSPEI2, d) HSPEI3, e) HSPEI4.

Figura 3.6. Espectros XPS para la muestra HS. (a) espectro general de inspección, (b) espectro de alta resolución de C1s, (c) espectro de alta resolución para el O1s.

Figura 3.7. Espectros de XPS para la muestra HSPEI3. (a) espectro general de inspección, (b) espectro de alta resolución de C1s, (c) espectro de alta resolución para el O1s, (d) espectro de alta resolución para el N1s.

Figura 3.8. Potencial Zeta de hojas grafénicas sin funcionalizar y funcionalizadas con PEI.

Figura 3.9. Micrografías FE-SEM de hojas grafénicas sin funcionalizar y funcionalizadas con PEI

Figura 3.10. Micrografías ópticas de la dispersión de las nanoestructuras de carbono en la resina éster vinílica. a) solo REV, b) sin funcionalización (HS50), c) funcionalizados con PEI (HS50F).

Figura 3.11. Micrografías SEM de la zona de fractura en ensayos a flexión de nanocompuestos con híbridos de nanoestructuras de carbono. a) Sin funcionalización (HS50), b) funcionalizadas con PEI (HS50F).

Figura 3.12. Conductividad eléctrica de nanocompuestos con híbridos de nanoestructuras de carbono sin funcionalizar (HS50) y funcionalizadas con PEI (HS50F).

Figura 3.13. Respuesta piezorresistiva de nanocompuestos híbridos, a) cambio de resistencia eléctrica de nanocompuestos con nanoestructuras de carbono sin funcionalizar (HS50) y funcionalizadas (HS50F) con PEI, b) factor de galga promedio para la cara a compresión (CF) para $k1$ ($0.3 \leq \varepsilon \leq 0.95\%$) y $k2$ ($1.25 \leq \varepsilon \leq 2\%$). c) factor de galga promedio para la cara a tensión (TF) para $k1$ ($0.3 \leq \varepsilon \leq 0.95\%$) y $k2$ ($1.25 \leq \varepsilon \leq 2\%$) para ensayos a flexión.

Apéndices

- Figura A1. Respuesta electromecánica de nanocompuestos híbridos seleccionados. a) HC75, b) HS75.
- Figura B1. Fotografías de oxidación de grafito. a) Oxidación con $\text{HNO}_3\text{-KClO}_3$, b) dilución de $\text{HNO}_3\text{-KClO}_3$ en agua destilada, c) precipitación de óxido de grafito, d) secado de óxido de grafito neutro, e) obtención de óxido de grafito.
- Figura B2. Fotografías de exfoliación y reducción de óxido de grafito a óxido de grafito térmicamente reducido. a) 1 g de óxido de grafito, b) tubo de cuarzo con óxido de grafito, c) entrada de horno horizontal a 1000°C , c) comparación del volumen de óxido de grafito contra HS.
- Figura B3. Espectros de FT-IR de grafito comercial.
- Figura B4. Comparación de espectros de FT-IR de L1 y L2 de óxidos de grafito y óxidos de grafito térmicamente reducido.
- Figura B5. Espectros Raman de muestras analizadas. a) Del proceso de síntesis de hojas grafénicas, b) comparación de OGr para lote 1 y lote 2, c) comparación de HS para lote 1 y lote 2.
- Figura B6. Difractogramas XRD con las muestras analizadas. a) Del proceso de síntesis de hojas grafénicas, b) comparación de OGr para lote 1 y lote 2, c) comparación de HS para lote 1 y lote 2.
- Figura B7. Espectros de XPS para HS del lote 1. (a) general de inspección, (b) ventana de alta resolución de C1s, (c) ventana de alta resolución para el O1s.
- Figura B8. Espectros de XPS para HS del lote 2. (a) general de inspección, (b) ventana de alta resolución de C1s, (c) ventana de alta resolución para el O1s.
- Figura C1. Espectros de XPS para la muestra HSPEI1. (a) espectro general de inspección, (b) espectro de alta resolución de C1s, (c) espectro de alta resolución para el O1s, (d) espectro de alta resolución para el N1s.
- Figura C2. Espectros de XPS para la muestra HSPEI2. (a) espectro general de inspección, (b) espectro de alta resolución de C1s, (c) espectro de alta resolución para el O1s, (d) espectro de alta resolución para el N1s.
- Figura C3. Espectros de XPS para la muestra HSPEI4. (a) espectro general de inspección, (b) espectro de alta resolución de C1s, (c) espectro de alta resolución para el O1s, (d) espectro de alta resolución para el N1s.

Resumen

En este trabajo de tesis se estudian las propiedades mecánicas, eléctricas y principalmente las propiedades piezorresistivas de nanocompuestos poliméricos obtenidos al incorporar en una matriz éster vinílica materiales nanoestructurados híbridos de carbono con diferentes topologías, hojas grafénicas (HG) y nanotubos de carbono (NTC). Para ello primero se investiga la formación del material híbrido HG/NTC sin funcionalizar, y posteriormente se investiga el efecto de la funcionalización de las HGs con polietilenimina (PEI) en las propiedades efectivas del nanocompuesto. Primeramente, se investigaron nanocompuestos con nanoestructuras híbridas HG/NTC sin funcionalización, a distintas concentraciones relativas de HG y NTC. Posteriormente, se eligió una concentración relativa HG-NTC (50:50 en peso) y se funcionalizaron tanto las HGs como los NTC. Las HGs fueron funcionalizadas con diferentes concentraciones de polietilenimina (PEI) ramificada, mientras que los NTC fueron oxidados por medios ácidos. La correcta funcionalización se validó mediante caracterizaciones fisicoquímicas. Los resultados de los materiales compuestos sin funcionalizar mostraron que las mejores propiedades mecánicas, eléctricas y piezorresistivas se lograron con híbridos al 75% de concentración relativa de HGs (75:25 en peso, HG:NTC). Al utilizar dos tipos de HGs con características fisicoquímicas diferentes, la sensibilidad piezorresistiva más alta se encontró para materiales híbridos con 75% de concentración relativa de HGs, utilizando las HGs con mayores dimensiones laterales y mayor calidad estructural (menor relación Raman I_D/I_G). Los resultados de las HGs funcionalizadas mostraron enlaces asociados al PEI como el CONH, así como el incremento máximo en el potencial Zeta (~12 mV) en las muestras con una concentración de PEI de 0.266 μL de PEI/ml de agua destilada, demostrando ser la concentración más adecuada para esta funcionalización. Para los nanocompuestos funcionalizados la sensibilidad piezorresistiva en ensayos de flexión a cuatro puntos aumentó, pero solamente de modo significativo para la cara sometida a tensión y a deformaciones mayores al 1%.

Abstract

The mechanical, electrical and mainly the piezoresistive properties of polymeric nanocomposites are studied herein, after incorporating hybrid nanostructured carbon materials with different topologies, i.e. graphene sheets (HGs) and carbon nanotubes (NTCs) to a vinyl ester matrix. For this, the formation of the non-functionalized HG/NTC hybrid material is first investigated, and subsequently the effect of the functionalization of the HGs with polyethyleneimine (PEI) on the effective properties of the nanocomposite is investigated. First, nanocomposites with hybrid HG/NTC nanostructures were investigated without functionalization, at different relative concentrations of HG and NTCs. Subsequently, a relative HG-NTC concentration (50:50 by weight) was chosen and both HGs and NTCs were functionalized. The HGs were functionalized with different concentrations of branched polyethyleneimine (PEI), while the NTCs were oxidized by acidic means. The correct functionalization was validated through physicochemical characterizations. The results of the non-functionalized nanocomposites showed that the best mechanical, electrical and piezoresistive properties were achieved with hybrids at 75% relative concentration of HGs (75:25 by weight, HG:NTC). When using two types of HGs with different physicochemical characteristics, higher piezoresistive sensitivity was found for hybrid materials with 75% relative concentration of HGs, using the HGs with larger lateral dimensions and higher structural quality (lower Raman I_D/I_G ratio). The results of the functionalized HGs showed bonds associated with PEI such as CONH, as well as a maximum increase in the Zeta potential (~ 12 mV) in the samples with a PEI concentration of $0.266 \mu\text{L}$ of PEI/ml of distilled water, resulting in the most suitable concentration for this functionalization. For functionalized nanocomposites, the piezoresistive sensitivity for four-point bending tests increased, but only significantly for the tensile face and for strains greater than 1%.

Objetivos

Objetivo general

Investigar las propiedades eléctricas y electromecánicas de nanocompuestos híbridos a partir de hojas grafénicas y nanotubos de carbono sin funcionalizar y funcionalizados.

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar las hojas grafénicas a partir de grafito comercial.
- Estudiar el efecto del tipo de hoja grafénica en las propiedades efectivas de los materiales compuestos híbridos.
- Estudiar el efecto de la concentración relativa hoja grafénica/nanotubo de carbono en la formación del híbrido y en las propiedades efectivas del material compuesto.
- Diseñar una funcionalización química usando polietilenimina para promover interacciones entre las hojas grafénicas y oxidando los nanotubos de carbono, para la generación de nanoestructuras híbridas.
- Fabricar nanocompuestos con híbridos de hojas grafénicas y nanotubos funcionalizados, investigando el efecto de la funcionalización en las propiedades eléctricas y electromecánicas del material compuesto.

Introducción

Desde hace algunos años, los alótropos de carbono se han convertido en uno de los materiales más atractivos para la comunidad científica, comenzando con publicaciones sobre el uso de componentes de grafito en 1974 [1], fullerenos en 1985 [2], nanotubos de carbono (NTC por sus siglas en inglés) en 1991 [3] y el grafeno en el 2004 [4]. En los últimos años, los nanotubos de carbono y el grafeno han sido materiales ampliamente estudiados. El grafeno puede definirse como una estructura bidimensional (2D) de carbono con hibridación sp^2 dispuesta en forma de hojuelas hexagonales. Estrictamente hablando, el término “grafeno” se refiere a una sola hoja de espesor monoatómico, aunque frecuentemente el término es usado inadecuadamente para nombrar otros materiales grafiticos similares pero de varias capas [5,6]. Las hojas grafénicas (HG) como el grafeno de pocas hojas y el óxido de grafeno puede obtenerse a través de la exfoliación y reducción óxidos de grafito partiendo de grafito comercial, lo cual es denominado óxido de grafito expandido [7]. El óxido de grafito es producido por la oxidación de una monocapa de grafeno generando grupos funcionales oxigenados en su superficie (28-47% p/p [7]). Los grupos funcionales generados durante la oxidación aumentan y expanden los espacios interplanares del material al reducirse, ya sea química o térmicamente [6,8]. El grafeno presenta extraordinarias propiedades ópticas, térmicas, mecánicas y químicas, capacidad de absorción de la luz incidente, alta conductividad térmica a temperatura ambiente (3000-5600 W/m·K), módulo de elasticidad de ~ 1 TPa y buena resistencia a procesos de oxidación [9-12]. El grafeno tiene también una gran área superficial específica ($\sim 2,600$ m²/g) que puede ser incluso más elevada que la de los nanotubos de carbono típicos ($\sim 1,300$ m²/g) [13]. Dichas propiedades lo hacen un candidato atractivo para aplicaciones de refuerzo/relleno de materiales compuestos, con la finalidad de mejorar su propiedades eléctricas, piezorresistivas y mecánicas [8,14]. Así, el grafeno o bien sus variantes como las HG, presentan una oportunidad para la generación de nuevos materiales con múltiples aplicaciones, potenciando un cambio drástico en las tecnologías actuales [5,9].

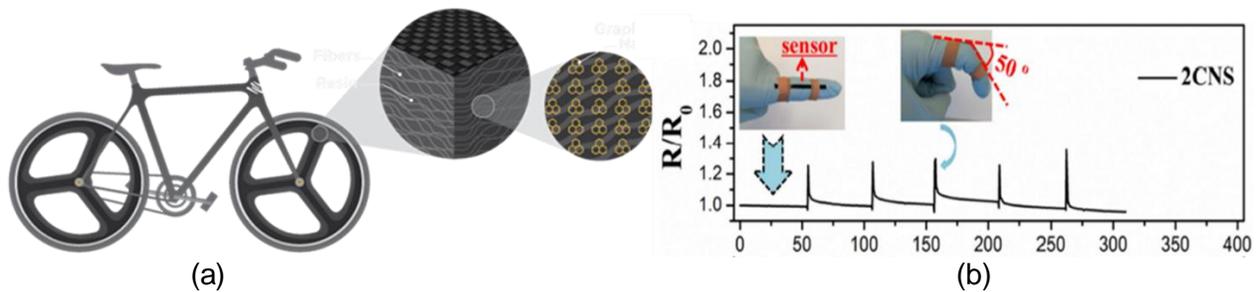


Figura 1. Ejemplo de aplicaciones de nanoestructuras de carbono. a) Reforzamiento mecánico de rines para bicicletas de montaña creado por la empresa ZYVEX, b) sensores de detección de movimiento para dedos. Adaptado de [15].

Debido a su escalabilidad en el proceso de síntesis, las HGs (de varias capas) son buenas candidatas para fabricar materiales compuestos multifuncionales, más adecuados que el mismo grafeno (monocapa). Existen ya algunos trabajos que reportan el uso de HGs como refuerzo de matrices poliméricas [5,8,16] y algunos pocos que investigan el uso de materiales híbridos HG/NTC para el mismo fin [17,18]. De este modo, el estudio de HGs y materiales híbridos HG/NTC nos permitiría dimensionar de modo más real las potencialidades y multifuncionalidad de materiales compuestos poliméricos, en cuanto a sus propiedades eléctricas piezorresistivas y mecánicas. Algunos desarrollos en esta área son ya realizados por compañías internacionales como BASF, la cual produce pintura a base de grafeno para realizar circuitos flexibles en asientos de vehículos [19]. Compañías como ZYVEX, por su parte, han desarrollado una metodología para el uso comercial de nanoestructuras gráficas en materiales compuestos con el objetivo de generar nanotecnología para aplicaciones deportivas, marinas y aeroespaciales, ver Figura 1a [15]. Adicionalmente, se espera que las aplicaciones de los materiales híbridos proporcionen a la industria automotriz, aeroespacial, industrias de transporte y de la energía la próxima generación de materiales multifuncionales inteligentes. Especialmente para los polímeros termofijos, las aplicaciones de estos nanocompuestos están evolucionando rápidamente hacia la auto-detección de movimiento humano, ver Figura 1b [20], o sensores de daño en diferentes tipos de ensayos mecánicos, para compuestos jerárquicos multiescala reforzados con fibra, y para prácticamente todas las aplicaciones industriales de compuestos que exigen alta capacidad de carga y se revolucionarán con la auto-detección [21,22].

Capítulo 1: Antecedentes

1.1 El carbono y sus formas alotrópicas

1.1.1 Diamante y grafito

El carbono presenta un papel fundamental respecto a los elementos de la tabla periódica. Desde la antigüedad el carbono es considerado un elemento importante debido a la facilidad de sus átomos de formar redes en diferentes configuraciones, lo cual es vital para la química orgánica y característica básica para la existencia de la vida conocida. El carbono elemental demuestra un comportamiento inusual, dependiendo de las condiciones de formación, puede encontrarse en la naturaleza con distintas estructuras y configuraciones. Algunas de estas configuraciones son comunes y conocidas desde varios siglos atrás como el diamante [23,24] y el grafito [1], además de otras descubiertas hace 36 años como los fullerenos [2], nanotubos de carbono [3] y grafeno [4,7].

El diamante es el material más duro conocido por la humanidad debido a que está formado por cuatro electrones de valencia (hibridación sp^3) resultando en un arreglo tridimensional (3D) de los enlaces (C-C), ver Figura 1.1a [23], generando un material eléctricamente aislante y térmicamente conductor. Por otra parte, el grafito presenta hibridación sp^2 (enlaces covalentes), lo que significa que forma tres enlaces en el mismo plano a un ángulo de 120° , formando una estructura hexagonal plana (llamada grafeno) permitiendo que un orbital π perpendicular a ese plano quede libre (ver Figura 1.1b).

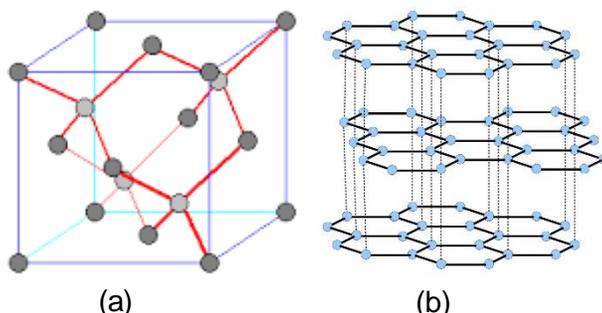


Figura 1.1. Arreglo estructural de dos alótropos de carbono. a) Diamante, b) grafito.

El enlace covalente entre los átomos de una capa es extremadamente fuerte; sin embargo, las uniones entre las diferentes capas apiladas de grafito o capas de grafeno bidimensional (2D) se da por fuerzas de van der Waals e interacciones entre los orbitales- π , las cuales son mucho más débiles. El grafito es un material con buena conductividad eléctrica y térmica pero más suave en comparación al diamante [23]. Otras propiedades físicas del grafito se presentan en la tabla 1.1

Tabla 1.1. Propiedades físicas del grafito [25,26].

Propiedad	Valor
Peso Específico	2.6 g/cm ³
Módulo Elástico	~1 TPa en el plano grafitico.
Resistencia Mecánica	130 GPa
Conductividad Térmica	3000 W m ⁻¹ K ⁻¹ en el plano. 3 W m ⁻¹ K ⁻¹ en el eje.
Oxidación al aire	450-650 °C en aire.
Conductividad eléctrica	10 ⁵ -10 ⁶ S/m
Resistividad	50 μΩ cm

1.1.2 Nanotubos de carbono y sus propiedades

En las últimas tres décadas, diversos alótropos del carbono fueron descubiertos revolucionando la ciencia de este elemento [23]. Sumio Iijima en Japón se reporta en la literatura científica universal como el primero en reportar los NTCs como un subproducto de la síntesis de fullerenos [3]. Desde entonces se ha desarrollado un notable avance en el estudio de nuevas metodologías para la síntesis y purificación de diferentes tipos de NTC, así como la elucidación de las propiedades físicas, químicas, eléctricas, mecánicas. Los nanotubos de carbono pueden ser utilizados como conductores plásticos, conductores térmicos, adhesivos conductores, materiales estructurales, entre otras aplicaciones [3,27-29]. Los NTCs se clasifican de acuerdo a su forma estructural en nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT por sus siglas en inglés) y nanotubos de pared múltiple (MWCNTs, por sus siglas en inglés). Los SWCNTs consisten en una hoja de grafeno enrollada como un cilindro con o sin tapas en ambos extremos del NTC, con diámetros típicos entre 1-2 nm. Los SWCNTs se pueden dividir en tres clases en función de la disposición de los hexágonos de sus estructuras: brazo de silla (“armchair”), “zigzag” y quirales [23,30]. Los MWCNTs fueron los primeros en ser descubiertos y consisten en NTCs dispuestos concéntricamente, con un eje en común. El espacio interplanar entre cada NTC en los MWCNTs es aproximadamente ~3.40 Å, ligeramente mayor en comparación con la estructura del grafito ~3.35 Å. Los MWCNTs típicamente presentan diámetros entre 8-28 nm [13]. Las dimensiones de los NTCs pueden variar, pero en general a lo largo de su eje llegan a tamaños de micrómetros y diámetros con una escala en nanómetros. Debido a esto los NTCs son considerados como estructuras de una dimensión (1D) [23], con relaciones de aspecto de hasta 1000 [25]. Esta es una propiedad que desempeña un papel fundamental cuando se trata de aplicaciones mecánicas

y eléctricas. Debido a que los NTCs presentan enlaces-pi (enlaces conjugados C=C), los electrones son transferidos mediante estos enlaces. Por lo tanto, al adicionar una cantidad pequeña de NTCs se pueden mejorar significativamente la formación de conectividades debido al transporte de los electrones a lo largo de su longitud, incrementando la conductividad de una matriz al incorporarlos a esta. Este efecto es resultado de la combinación de diversas propiedades como su relación de aspecto alta, razón elevada de área entre volumen, resistencia mecánica excelente. Otras propiedades físicas importantes de los NTCs se listan en la Tabla 1.2

Tabla 1.2. Propiedades físicas de los nanotubos de carbono [25,31].

Propiedades	Valor (MWCNTs, SWCNTs)
Peso Específico	0.8 g/cm ³ para SWCNTs. 1.8 g/cm ³ para MWCNTs (teórico).
Módulo Elástico	~1 TPa para SWCNTs. ~0.3-1 TPa para MWCNTs.
Resistencia Mecánica	50-500 GPa para SWCNTs. 10-60 GPa para MWCNTs.
Conductividad Térmica	6000 W m ⁻¹ K ⁻¹ para SWCNTs. 2000 W m ⁻¹ K ⁻¹ para MWCNTs.
Oxidación al aire	>700°C en aire, 2800 °C en vacío para SWCNTs.
Conductividad eléctrica	10 ² -10 ⁶ S/m para SWCNTs. 10 ³ -10 ⁷ S/m para MWCNTs.
Resistividad	5-50 μΩ cm

Este tipo de nanoestructura de carbono son ampliamente utilizadas debido a que se pueden producir a gran escala por depósito químico en fase vapor (mejor conocido por las siglas en inglés como CVD) con bajos costos de producción [24,31,32]. Numerosas investigaciones se han llevado a cabo para aplicar los MWCNTs como materiales nuevos dentro de las industrias y particularmente en el área de nanocompuestos ya que son excelentes candidatos para ser usados como rellenos en una matriz polimérica para mejorar propiedades eléctricas, piezorresistivas y mecánicas de esta.

1.1.3 Hojas grafénicas y sus propiedades

El grafeno representa al alótropo de carbono más estudiado actualmente [33], desde el reporte de su síntesis por el método de pelado y sus propiedades electrónicas extraordinarias en el 2004 por Novoselov et al. [4]. El término grafeno únicamente debe ser usado para denominar a una

monocapa aislada de átomos de carbono y enlaces covalentes (sp^2) en dos dimensiones dispuesta en forma hexagonal plana [4,9,34]. Se define como un material 2D ya que el espesor está definido de acuerdo a la longitud de enlace C-C que es de 0.14 nm, en comparación a las dimensiones en el plano que pueden ser incluso de centímetros [35]. El grafeno es el componente básico para varias estructuras de carbono llamadas estructuras grafénicas, que presentan hibridación sp^2 . Por lo tanto, es fundamental diferenciarlas con el fin de evitar errores de nomenclatura al momento de trabajar con este tipo de nanoestructuras [23]. Las estructuras grafénicas tienen como unidad estructural a la monocapa u hoja de grafeno, la cual se define como una capa de un solo átomo de espesor de átomos de carbono unidos (hibridación sp^2). La monocapa u hoja de grafeno representa la unidad estructural tanto formas 2D (hojas de grafeno), así como las formas 3D grafíticas (estructuras basadas en hojas de grafeno) [6]. Entre las diferentes estructuras grafénicas se encuentra el óxido de grafito, hojuelas de grafito, grafeno de pocas capas, nano hojas de grafito, óxidos de grafeno, y óxido de grafeno reducido, entre otras. El óxido de grafeno (OG) es producido por la oxidación de una monocapa de grafeno generando grupos funcionales oxigenados en su superficie (28-47% p/p) [6,7]. Los óxidos de grafeno reducido se refieren a la reducción de grupos oxigenados de OG. El grafeno de pocas hojas es un subconjunto entre 3 y 5 hojas de grafeno. El término grafito exfoliado se refiere a una multicapa hecha por exfoliación parcial (térmica, química o mecánica) de grafito en finos paquetes multicapa que retienen el apilamiento de grafito en cristales 3D. El óxido de grafito obtenido a partir de grafito comercial es una de las estructuras grafénicas más notables debido a que es posible obtener hojas grafénicas (HG), es decir, óxido de grafeno y hojas de grafeno de pocas capas, con costos de producción asequibles y con potencial industrial [6].

Los métodos de síntesis de grafeno hacen referencia a algún proceso de fabricación o extracción de grafeno, dependiendo del número de capas, tamaño y pureza requeridos [36]. Los métodos más utilizados en la actualidad son exfoliación micromecánica, exfoliación química, síntesis química y deposición química de vapor [23]. La síntesis de grafeno por el método de deposición química de vapor es versátil y utiliza un sustrato de níquel, cobalto o rutenio; sin embargo, presenta dificultades debido a las altas temperaturas utilizadas y que se generan como producto final grafeno multicapas. La eficiencia de este método es baja para la obtención de una capa de grafeno [23]. Por otro lado, la exfoliación micromecánica desarrollada por Novoselov et al. [4] con el fin de obtener una hoja de grafeno solo es factible para estudio a nivel laboratorio, no es viable para un escalamiento industrial. Esto ha llevado al desarrollo de otros métodos para la obtención de grafeno u hojas grafénicas. Estos métodos son conocidos como descendentes (“top-down”) ya que se parte de precursores con tamaños micrométricos hasta llegar a los materiales

nanométricos que se requieren [37,38]. De estos métodos descendentes el más usado debido a la facilidad de obtener altos rendimientos es la síntesis química [37]. Esta consiste en la generación de hojas gráficas a partir de un proceso de oxidación, reducción y exfoliación por una expansión térmica tomando como precursor grafito comercial [36]. Hummers [39] y Brodie [40], figuran como pioneros respecto a este método de obtención de estructuras gráficas a partir de grafito comercial (material macrométrico) usando oxidantes ácidos. El nivel de oxidación varía dependiendo la combinación de agentes oxidantes utilizados ya que dependiendo del tipo de oxidante será que tipo de grupos funcionales oxigenados que se presentarán en la estructura final, por lo que diversas investigaciones se han dedicado a estudiar los óxidos de grafito obtenidos por estos métodos, o bien modificaciones de estos. Al respecto, Botas et al. [7], estudiaron la reducción térmica del óxido de grafito a partir de los métodos de Brodie y Hummers, demostrando que el método de Hummers presenta la formación de un mayor contenido de grupos funcionales oxigenados (-COOH,-O- y OH) respecto a método de Brodie. Sin embargo, la reducción térmica de los óxidos de grafito generados por el método de Hummers, producen una menor cantidad de grupos oxigenados respecto al método de Brodie. Aguilar-Bolados *et al.* [41] estudiaron la manera en que la estructura y morfología de los óxidos de grafito térmicamente reducidos se ven afectados dependiendo del método de síntesis química, comparando, los métodos Brodie y Hummers. Las hojas dispersadas por el método de Brodie presentaron una dispersión más homogénea al agregarlos a una matriz elastomérica, además de que el nanocompuesto generado presentó mejores propiedades mecánicas y eléctricas. Chen *et al.* [42], modificó el proceso de purificación del método de Hummers obteniendo como resultado una mayor producción de óxidos de grafito, así como una menor aglomeración del producto final. Por lo que los métodos de síntesis química son los más favorables y accesibles para el escalamiento industrial.

Como resultado de su estructura cristalina de dos dimensiones y de sus enlaces covalentes (sp^2), el grafeno posee propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y ópticas excepcionales (ver Tabla 1.3), teniendo un gran potencial para numerosas aplicaciones como dispositivos electrónicos, recubrimientos, transistores, materiales compuestos, etc. [43].

Tabla 1.3. Propiedades físicas del grafeno [23,29,44].

Propiedades	Valor
Peso Especifico	1-2 g/cm ³
Módulo Elástico	~1 TPa
Resistencia Mecánica	125 GPa
Conductividad Térmica	5000 W m ⁻¹ K ⁻¹
Conductividad eléctrica	10 ⁷ -10 ⁸ S/m
Resistividad	30 Ω cm

Actualmente, se han creado prototipos como celdas solares y pantallas de cristal líquido (ver Figura 1.2) con el fin de aprovechar las propiedades ópticas y eléctricas del grafeno [43,45], adicionalmente, debido a su alta conductividad térmica esta nanoestructura de carbono servirá para regular la temperatura interna de dispositivos inteligentes [46]. Debido a sus propiedades mecánicas y su gran razón de aspecto, el grafeno y sus derivados son excelentes candidatos para su uso en materiales compuestos de alto rendimiento reforzando una matriz polimérica teniendo la posibilidad de detener la propagación de fracturas en la matriz.

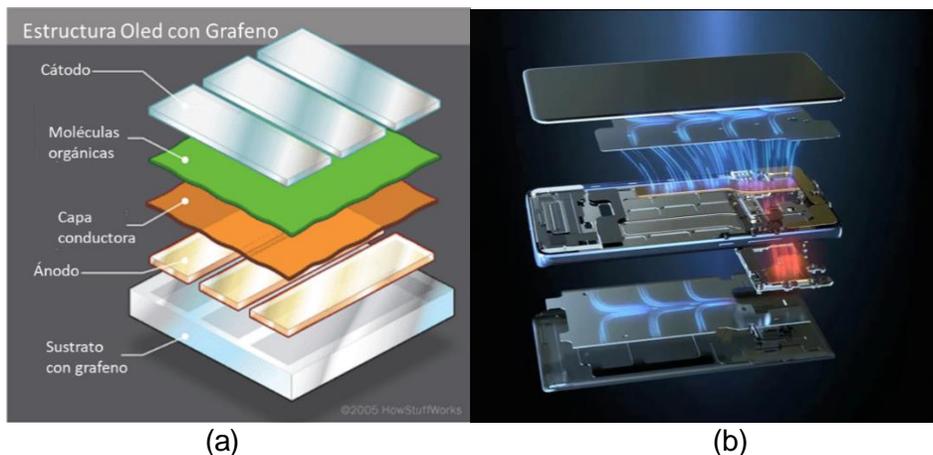


Figura 1.2. Aplicaciones de grafeno. a) Sustratos para emisión de luz en pantallas OLED, b) Incorporación a sistemas de refrigeración líquida para procesadores. Modificado de [45,46].

Los sensores representan otro tipo de aplicaciones en las que pueden ser utilizadas las hojas grafénicas multicapa, debido a su estructura semiconductor, así como sus propiedades mecánicas, eléctricas y piezorresistivas, son considerados para el desarrollo de sensores multifuncionales [29,47]. Un campo prometedor para la aplicación del grafeno y sus derivados se encuentra en los sistemas microelectromecánicos como galgas de deformación, sensores de fuerza, acelerómetros, sensores de inercia y de presión, debido a que su resistividad varía

linealmente respecto a la deformación, facilitando la transducción entre el dominio mecánico y eléctrico (ver Figura 1.3), debido a modificaciones de la morfología interna del compuesto [29,48-50]. Otras propiedades físicas importantes del grafeno se listan en la Tabla 1.3.

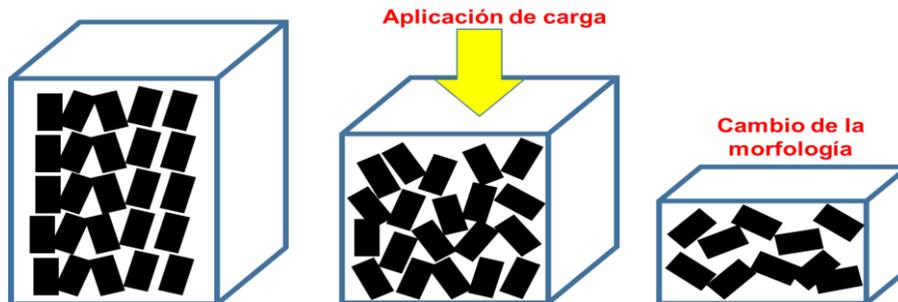


Figura 1.3. Esquema del comportamiento electromecánico de un material compuesto con grafeno bajo la aplicación de una fuerza uniaxial [49].

1.1.4 Materiales híbridos de nanoestructuras de carbono

En la actualidad los materiales convencionales como metales, cerámicos y plásticos, no satisfacen del todo los requerimientos que demandan las nuevas tendencias tecnológicas. Los sistemas tradicionales se enfocan en sistemas que implican la combinación de materiales convencionales y componentes discretos para satisfacer las necesidades estructurales y características específicas. Una solución a corto plazo para satisfacer requerimientos actuales, para el desarrollo de materiales multifuncionales, lo presenta la combinación de refuerzos a nanoescala. Hoy en día, el desarrollo de la nanotecnología ha permitido incrementar el conocimiento para diseñar (controlar la arquitectura y morfología), sintetizar y desarrollar una gran variedad de nanomateriales multifuncionales combinando propiedades específicas de materiales orgánicos, inorgánicos o metálicos en materiales híbridos. Los materiales multifuncionales pueden ser híbridos orgánicos-inorgánicos, tales como estructuras metálicas orgánicas y nanocompuestos híbridos. Los híbridos de nanoestructuras de carbono se han desarrollado como nuevos miembros para su incorporación en la familia de nanocompuestos, debido a diversas aplicaciones en las que pueden ser usados. Para evitar confusiones, se considera que los nanocompuestos de carbono son materiales con matrices poliméricas, metálicas o cerámicas con nanoestructuras de carbono mezcladas mecánicamente (ver Figura 1.4). En estos materiales menos de un pequeño porcentaje en peso (<10 % p/p) se utiliza como relleno. El propósito de un nanocompuesto es combinar las propiedades intrínsecas de los componentes individuales, como la alta conductividad eléctrica de los NTCs con las propiedades ópticas de un polímero para crear un conductor polimérico transparente, o las propiedades mecánicas de los NTCs para reforzar metales y cerámicas.

Los híbridos de nanoestructuras de carbono se crean mediante la deposición o interacción de un segundo componente o nanoestructura de carbono (ver Figura 1.4). Esto puede suceder directamente en las nanoestructuras precursoras o iniciales (*in-situ*) o mediante la unión de nanoestructuras presintetizadas a través de moléculas de anclaje (*ex-situ*) [51,52]. A diferencia de los nanocompuestos, el segundo componente o nanoestructura en los híbridos constituye un compuesto activo y puede incluir otras nanoestructuras, semiconductores, cerámicos y metales, así como polímeros y biomoléculas, lo que abre posibilidades para muchas aplicaciones. En particular, la proximidad cercana y los dominios dimensión/fracción en volumen de las dos fases en dimensiones nanométricas, permite acceder a áreas superficiales elevadas de las nanoestructuras que componen los híbridos. Este efecto proporcionado por la reducción de las dimensiones transforma a la interfaz como un parámetro fundamental. Diversos procesos interfaciales, como transferencia de cargas y energía, pueden crear efectos sinérgicos que pueden mejorar las propiedades de los componentes individuales e incluso crear nuevas propiedades que prometen estos híbridos de nanoestructuras de carbono como ideales para la generación de materiales multifuncionales. La transferencia de carga y de energía puede ocurrir a través de una serie de mecanismos a pequeña escala dimensional (0-20 nm) resaltando la necesidad de grandes superficies interfaciales con proximidades cercanas entre las nanoestructuras que conforman los híbridos de carbono [51,52].

Compuestos con nanoestructuras de carbono



Figura 1.4. Esquema de compuestos con nanoestructuras de carbono preparados por mezclado simple con una matriz e híbridos de nanoestructuras de carbono preparados por recubrimiento de un segundo componente o nanoestructura. Modificado de [51].

Las nanoestructuras de carbono, específicamente, nanotubos de carbono y el grafeno son dos materiales que han surgido a partir del desarrollo de la nanotecnología, debido a sus

características únicas como grandes áreas superficiales, movilidad electrónica elevada y facilidad para una funcionalización química, las estructuras de una dimensión (NTC) y dos dimensiones (hojas de grafeno), son considerados ideales para la formación de redes para la obtención de híbridos tridimensionales, con un amplio potencial de aplicaciones, particularmente para el campo tecnológico de los nanocompuestos con híbridos. Sin embargo, trabajar a nanoescala, específicamente para la interconexión de NTC con hojas de grafeno, para desarrollar un material híbrido es un desafío, con la promesa de ofrecer mejoras de la resistencia mecánica, así como el aumento en el transporte electrónico como resultado de la creación de redes entre ambos materiales. Tales materiales híbridos pueden ser creados por enlaces no covalentes (mezclado de NTC y hojas de grafeno) o por enlaces covalentes (crecimiento de NTC sobre grafeno) para diversas aplicaciones como electrónicos flexibles, almacenamiento de energía y catalizadores. A pesar de que estos híbridos pueden representar un cambio drástico respecto a la fabricación de materiales multifuncionales, existen diversos problemas como métodos eficientes para funcionalización, el control de un ensamblaje adecuado entre materiales 1D y 2D, determinar las concentraciones relativas y específicas de los rellenos, medición de las propiedades eléctricas y mecánicas al incorporarlos en diferentes matrices [51,52].

1.1.5 Generación de híbridos a partir de nanoestructuras de carbono

Hoy en día los materiales híbridos pueden ser creados usando diversos caminos. Estos pueden ser categorizados en métodos *ex situ* o *in situ*. Los métodos *ex situ* también son conocidos como construcción en bloques. En estos, dos o más componentes o nanoestructuras que constituyen los híbridos se producen primero por separado con sus dimensiones y morfologías propias; luego cada una es modificada ya sea creando grupos funcionales o con alguna molécula enlazadora, para finalmente combinar o mezclar los constituyentes usando interacciones covalentes, no covalentes, o funcionalizaciones con agentes de acoplamiento. Por el contrario, en el enfoque *in situ* uno de los componentes del híbrido se sintetiza en presencia del otro; a veces, ambos componentes se producen simultáneamente. Como consecuencia, un componente determina la síntesis del otro en términos de tamaño, estructura interna (cristalina) y especialmente morfología (es decir, como partículas, nanocables, nanotubos o películas amorfas o cristalinas delgadas). Esto ocurre por ejemplo en la síntesis directa de NTC sobre grafeno [51-54]. De suma importancia para ambas técnicas de síntesis, es tanto el tipo de nanoestructura de carbono, como el grado de funcionalización de cada una, antes de implementar cualquier vía para la generación de híbridos. La inercia estructural, la hidrofobicidad, y la baja solubilidad de los NTCs y las hojas grafénicas hacen que las vías para la creación de híbridos (particularmente los métodos de química húmeda) sean un desafío. Una ruta común para superar estos problemas es oxidar las

nanoestructuras de carbono para generar grupos funcionales oxigenados superficiales, aumentando la solubilidad y los sitios activos para posteriores procesos de formación de híbridos. El reflujado de las nanoestructuras de carbono en ácidos fuertes sigue siendo el método o ruta más común de oxidación para la generación de grupos carboxilos e hidroxilo, la mayoría de los cuales se encuentran en defectos o vacancias de las nanoestructuras de carbono. Este método también se utiliza para producir óxidos de grafeno a través de la exfoliación oxidativa de grafito titulada "modificación de Hummer" que da como resultado láminas de grafeno decoradas con muchos grupos funcionales oxigenados. Por tanto, la elección de la técnica para la generación de híbridos depende de un compromiso basado en la elección de la nanoestructura de carbono, tipo de grupos funcionales deseados, funcionalización requerida, propiedades físicas y aplicación elegida.

El método para la formación de híbridos más accesible es el de formación de híbridos por enlaces covalentes (*ex situ*) [51]. Para esto es necesario crear sitios potenciales para la interacción y unión de una variedad de interacciones covalentes, particularmente para la formación de enlaces amida y éster (ver Figura 1.5). Generalmente como primer paso se utilizan grupos funcionales que contienen oxígeno (grupos carboxílicos e hidroxilos). Esta estrategia se ha utilizado para enlazar o interactuar el constituyente inicial contra un segundo constituyente o nanoestructura, por ejemplo, puntos cuánticos, polímeros, proteínas, porfirinas y biomoléculas a NTC oxidados [51].

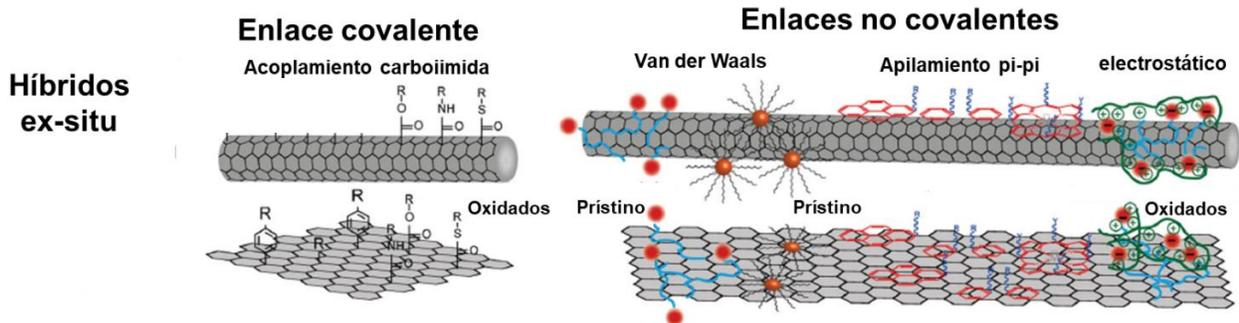


Figura 1.5. Síntesis *ex situ* de híbridos con nanoestructuras de carbono prístinos u oxidados, utilizando métodos para la formación de enlaces covalentes y no covalentes. Modificado de [51].

Cada tipo de nanoestructura de carbono, por su naturaleza, presenta diferentes estrategias para su funcionalización. Específicamente los NTCs son considerados ligandos estéricamente pre-conjugados o alquenos con deficiencia de electrones. Esta deficiencia de electrones los hace susceptibles a una amplia gama de reacciones químicas; este tipo de nanoestructuras de carbono pueden ser funcionalizados covalentemente con esterificaciones o amidaciones de los grupos funcionales carboxílicos de origen o generados por tratamientos oxidativos fuertes. Los grupos

carboxílicos pueden ser encontrados en los extremos y en los sitios de defectos, así como en las paredes laterales de los NTCs. Respecto al grafeno y estructuras grafénicas, estas presentan menor reactividad en sus planos basales en comparación a los NTCs, por lo que las reacciones químicas superficiales son particularmente desafiantes para este tipo de alótropo de carbono [55]. La interacción entre los híbridos con diferentes topologías, específicamente entre nanotubos de carbono (1D) y hojas grafénicas (2D), pueden clasificarse en dos grupos de acuerdo a la orientación y forma de interacción entre sus constituyentes. En la Figura 1.6 se pueden observar los dos tipos de interacciones, una donde los NTCs son adsorbidos horizontalmente respecto a la superficie de las hojas grafénicas interaccionando principalmente por enlaces secundarios o por algún agente de acoplamiento, siendo este tipo de interacción la más común o utilizada entre híbridos. Otro tipo de interacción se logra cuando los NTCs son sintetizados perpendicularmente a la superficie de las hojas grafénicas, utilizando métodos de síntesis como deposición química por fase de vapor [56,57].

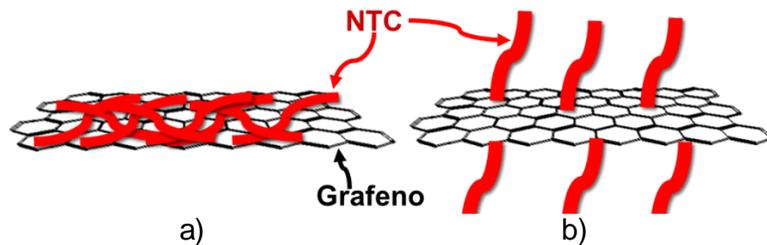


Figura 1.6. Ejemplos de híbridos entre NTCs y hojas grafénicas. a) Adsorción horizontal, b) crecimiento perpendicular.

Existen trabajos donde reportan las metodologías o rutas *in situ* y *ex situ* para la síntesis y/o fabricación de los híbridos basados en hojas grafénicas y nanotubos de carbono. Por ejemplo, la síntesis directa de alguna nanoestructura de carbono sobre un sustrato o nanoestructura predecesora [58-63]. Riquelme *et al.* [58] sintetizaron NTCs sobre hojas de grafeno térmicamente reducidas incorporándolas a una matriz de polipropileno isotáctico, ellos encontraron cambios solo en las propiedades magnéticas. Otro autores usaron técnicas de mezclado simple en donde las interacciones se basan principalmente en los enlaces secundarios (no covalentes) de las nanoestructuras de carbono que conforman el híbrido [17,64-70]. Chen *et al.* [64] reportaron respecto a híbridos generados entre nanotubos de carbono y hojas grafénicas, estas nanoestructuras de carbono forman morfologías reticuladas debido a una fuerte interacción por efecto de enlaces secundarios (interacciones $\pi-\pi$). Estas nanoestructuras de carbono pueden desempeñar un papel sinérgico para campos como de los súper-capacitores, baterías de litio y compuestos de matriz polimérica. La creación de enlaces covalentes mediante el uso de moléculas orgánicas o agentes de acoplamiento es una estrategia para la generación de híbridos,

lo que representaría mejoras notables respecto a las propiedades finales del híbrido [53,71,72]. Wang *et al.* [71] estudiaron una matriz de poliamida aromática con híbridos de NTC y hojas gráficas, comparando la efectividad de las interacciones secundarias y covalentes. Ellos encontraron que los enlaces covalentes generan incrementos dramáticos en el esfuerzo (118%), módulo de elasticidad (94%) y conductividad eléctrica (11 órdenes de magnitud), debido a mejoras en la dispersión y formación de redes nano-estructuradas. Dentro de este tipo de funcionalizaciones existen polímeros similares a los dendrímeros, los cuales poseen densidades elevadas de grupos funcionales que pueden ser usados como modificadores superficiales en las nanoestructuras de carbono. Debido a su arquitectura con abundantes grupos activos y gran cantidad de ramificaciones, este tipo de polímeros podría funcionalizar superficies inertes o con bajos grados de funcionalización. Estos polímeros pueden ser utilizados para funcionalizar hojas gráficas, ya sea mediante enlaces covalentes o no covalentes (puentes de hidrogeno). Adicionalmente, los grupos funcionales residuales en la superficie funcionalizada, podrían utilizarse para futuras modificaciones con matrices compatibles a esos grupos o con otras nanoestructuras de carbono para la formación de híbridos [73,74]. Dentro de estos polímeros sintéticos ramificados utilizados para funcionalizar nanoestructuras de carbono se encuentra la polietilenimina (PEI). Este polímero catiónico con cadenas macromoleculares lineales o ramificadas está constituido por abundantes grupos amina, que se pueden utilizar como un enlace entre dos nanoestructuras de carbono al reaccionar grupos funcionales oxigenados superficiales de dos nanoestructuras de carbono [75]. Adicionalmente este tipo de polímeros ramificados pueden mejorar la estabilidad y dispersión de las nanoestructuras de carbono [76].

La polietilenimina ha sido utilizada tanto en el método por injerto para funcionalizar nanoestructuras de carbono y fibras [73,74,77,78], así como para el auto-ensamble de hojas gráficas para diversas aplicaciones [79-83]. Sin embargo, para el caso de los híbridos entre los NTCs y las hojas gráficas existen pocos trabajos donde utilicen la polietilenimina como agente de acoplamiento. Por ejemplo, Yu *et al.* [84], estudiaron el óxido de grafito exfoliado (OGE) modificado con PEI para hacerlo reaccionar con los MWCNTs logrando un auto-ensamble con arquitectura definida de OGE/PEI/MWCNTs obteniendo películas de materiales híbridos de carbono para la fabricación de electrodos. Los híbridos de estos materiales poseen una capacitancia específica elevada (hasta 120F/g) como resultado de una transferencia electrónica elevada debido a los nanoporos y redes interconectadas entre las estructuras de carbono. Aunque hasta ahora la mayor parte de las investigaciones ha sido demostraciones para comprobar incremento o mejoras en las propiedades estudiadas de los híbridos respecto al uso de los componentes individuales que conforman cada híbrido. La implementación de estos

híbridos con nanoestructuras de carbono ha demostrado su potencial en una amplia gama de aplicaciones en diversas áreas, como: en el campo de electrónicos flexibles, almacenamiento de energía, supercapacitores, catalizadores, sensores micro-electromecánicos y nanocompuestos multifuncionales [51,64,69,71,85,86].

1.2 Nanocompuestos poliméricos modificados con nanoestructuras de carbono e híbridos de hojas grafénicas-nanotubos

1.2.1 Propiedades mecánicas

Tradicionalmente los materiales usados para la generación de nanocompuestos híbridos son matrices orgánicas del tipo poliméricas con rellenos inorgánicos que pueden estar basados en nanopartículas de la familia del carbono (NTCs, grafeno, estructuras grafénicas), nanobarras, nanoarcillas exfoliadas, entre otras. La incorporación de este tipo de materiales representan nuevas posibilidades de incrementar y mejorar propiedades mecánicas, esto como efecto de su gran región interfacial de al menos tres fases [22,50,87]. Específicamente reduciendo la concentración de esfuerzos. Los rellenos derivados de la familia del carbono como NTCs, hojas de grafeno y estructuras grafénicas son considerados para la incorporación en matrices poliméricas tanto termofijas y termoplásticas creando nanocompuestos híbridos multifuncionales [50,88,89].

La introducción y combinación de nanoestructuras de carbono con matrices poliméricas, para generar materiales híbridos con mejoras en las propiedades mecánicas, tradicionalmente se ha llevado a cabo utilizando los métodos convencionales de mezclado, sin la generación de interacciones químicas entre las nanoestructuras que generan el híbrido. Existen pocos trabajos donde reportan mejoras mecánicas de los nanocompuestos utilizando híbridos. Al respecto, Shuai *et al.* [90] realizaron películas de óxidos de grafeno en una matriz de Poli(alcohol vinílico) mejorando sus propiedades mecánicas, térmicas, además de la estabilidad del compuesto. El esfuerzo a la tensión, compresión y módulo de elasticidad mejoró en 60%, 152% y 69% respectivamente. La razón puede atribuirse a una mejor transferencia de carga debido a la dispersión más homogénea de las láminas de los óxidos de grafeno y a las interacciones por enlaces de hidrógeno entre los óxidos de grafeno y la matriz de Poli (alcohol vinílico). Ke *et al.* [91] estudió híbridos de nanotubos de carbono y hojas grafénicas sin funcionalizar en una matriz termoplástica, encontrando mejoras de hasta 128% en el módulo de elasticidad y hasta de 80% en la resistencia mecánica en comparación a solo la matriz. Luo *et al.* [78] Generaron un nanocompuesto de polipropileno usando híbridos de óxidos de grafeno y fibras de carbono funcionalizadas por PEI. El nanocompuesto híbrido presentó mejoras de un 48% en la resistencia

mecánica, 20% en el módulo de almacenamiento y 101% en la elongación ante cargas a tensión. Qin *et al.* [92] Incorporaron fibras de carbono con híbridos de hojuelas de grafeno y nanotubos de carbono en una matriz epóxica, reportando efectos sinérgicos en las propiedades mecánicas de los compuestos con dichos híbridos. Además, la resistencia mecánica a flexión y tensión mejoró en un 52% y 70% respectivamente. Hwang *et al.* [93] mejoraron las propiedades térmicas y mecánicas de películas con híbridos de óxidos de grafeno y nanotubos de pared múltiple. Reportaron que los híbridos amino-funcionalizados exhiben propiedades térmicas y mecánicas sinérgicas en comparación con híbridos de ambas nanoestructuras sin funcionalizar. Cheng *et al.* [88] crearon un híbrido de NTC/óxido de grafeno a partir de interacciones no covalentes en una matriz de polipropileno (PP) para la fabricación de electrodos, reportando que este híbrido puede mejorar la capacitancia específica y la resistencia mecánica del PP en comparación a la matriz solo con NTC u oxido de grafeno. Además, establecieron que los NTCs proveen un camino para el transporte de electrones e iones, y evitan la aglomeración de los óxidos de grafito exfoliado ya que actúan como un soporte y separador de estos. Yang *et al.* [67] registraron interacciones sinérgicas en propiedades térmicas y mecánicas de híbridos de plaquetas de grafeno y nanotubos de pared múltiple al incorporarlos en una matriz epóxica. Reportaron un aumento del 35.4% y 34.5% de resistencia mecánica en comparación a la matriz sola y la matriz con plaquetas de grafeno, respectivamente. Chatterjee *et al.* [68] estudiaron el refuerzo mecánico que aportaron híbridos de nanotubos de carbono y nanoplaquetas de grafeno en una matriz epóxica encontrado efectos sinérgicos por la interconexión de redes generadas entre ambas nanoestructuras de carbono logrado mejoras en la resistencia final del 76%. Yue *et al.* [94] investigaron las propiedades mecánicas y eléctricas de compuestos de un matriz epóxica con híbridos de nanoplaquetas de grafeno (GNP) y nanotubos de carbono, encontrando que una relación 8:2 entre NTC:GNP reduce el umbral de percolación eléctrica y aumenta las propiedades de flexión de los compuestos híbridos. Concluyeron que las nanoplaquetas de grafeno mejoran la dispersión de los NTCs, lo que facilita la formación de redes conductoras. Los trabajos demuestran que los híbridos son empleados para incrementar algunas propiedades (mecánicas y térmicas), al ser incluidos en matrices poliméricas, existiendo propiedades adicionales no presentadas, pero implícitas, que caracterizan a estos materiales multifuncionales, como, por ejemplo, las propiedades eléctricas y piezorresistivas.

1.2.2 Propiedades eléctricas y piezorresistivas

Una de las aplicaciones de los materiales compuestos poliméricos con nanoestructuras de carbono híbridas ocurre en el desarrollo de materiales con capacidades sensoriales, los cuales hacen uso del fenómeno de piezorresistividad. Un prerrequisito para esta capacidad, es que los nanocompuestos posean suficiente conductividad eléctrica. Al respecto, existen trabajos que reportan que al incorporar híbridos en matrices poliméricas, se presentan umbrales de percolación bajos en comparación a las nanoestructuras de carbono individuales. Yu *et al.* [95] usaron nanotubos de carbono de pared simple y hojuelas de grafeno para fabricar compuestos en una matriz epóxica, obteniendo un aumento significativo en la temperatura y conductividad eléctrica, este efecto se atribuyó a la formación de redes eficientes entre las nanopartículas. Souri *et al.* [96] compararon las propiedades eléctricas de una matriz tipo poliuretano con nanoestructuras de carbono individuales (MWCNTs y grafeno expandido) e híbridos conformados con estas nanoestructuras individuales. Se determinó que los híbridos utilizaron menores porcentajes de relleno para llegar a percolación en comparación a los compuestos con nanoestructuras individuales. Abbasi *et al.* [97] determinaron cambios en la conductividad eléctrica en espumas a base de polieterimida con nanotubos de carbono, nanoplaquetas de grafeno e híbridos de ambas nanoestructuras, reportando que la combinación de ambas nanoestructuras en una proporción 1:1 formó una red eficaz para la conducción eléctrica logrando de esta manera los valores más altos para este parámetro. Wang *et al.* [98] reportaron interacciones sinérgicas con mejoras en la conductividad eléctrica y la respuesta mecánica de compuestos de matriz de acetato de polivinilo con híbridos de óxidos de grafeno y nanotubos de carbono de pared simple. Benchirouf *et al.* [99] depositaron híbridos de óxidos de grafeno reducido y nanotubos de carbono de pared múltiple en una matriz tipo película de polivinil acetato. Los autores mencionados, determinaron mejoras en la conductividad de las películas delgadas basadas en estos híbridos. La reducción de la resistencia eléctrica es el resultado del acoplamiento interfacial π - π^* entre los MWCNT y el óxido de grafeno; este acoplamiento promueve mayores movilidades, así como deslocalizaciones electrónicas del portador de carga entre las densidades electrónicas de ambas nanoestructuras de carbono. Gbaguidi *et al.* [100] estudiaron híbridos de nanocompuestos con nanoplaquetas de grafeno y nanotubos de carbono de pared múltiple reportando que el aumento de la razón de aspecto de estructuras 2D (plaquetas de grafeno) conduce tanto a la mejora del umbral de percolación como de la conductividad eléctrica del nanocompuesto híbrido. La conductividad intrínseca de los nanotubos de carbono no es preponderante en resultados sinérgicos o aditivos de las propiedades eléctricas finales del compuesto. Hasta el momento, los diversos trabajos reportados respecto la conductividad

eléctrica indican reducciones en el umbral de percolación, así como, mejoras en la conductividad eléctrica, estas modificaciones impactan directamente en las propiedades piezorresistivas. Existen algunos trabajos donde se reporta el cambio de las propiedades piezorresistivas al incluir híbridos de nanoestructuras de carbono en matrices poliméricas, como el de, Das *et al.* [59], quienes sintetizaron híbridos de nanotubos de carbono de pared múltiple sobre hojas grafénicas para incluirlos en película de una matriz de poli(dimetilsiloxano). Los resultados indicaron que los híbridos obtenidos generaban excelentes propiedades electromecánicas tanto a tensión como a compresión. Patole *et al.* [66] funcionalizaron nanotubos de carbono y hojas de grafeno con un matriz de poliestireno usando la técnica de micro-emulsión, reportaron que los híbridos presentaban menores resistencias en comparación a los nanocompuestos con nanoestructuras de carbono individual, lo cual atribuyeron a que existen transferencias electrónicas por la elevada razón de aspecto de los nanotubos de carbono y la elevadas áreas superficiales de las hojas de grafeno. Zhao *et al.* [101] fabricaron compuestos de una matriz de poli (dimetilsiloxano) con híbridos de nanoplaquetas de grafeno y nanotubos de carbono, lograron un compuesto flexible con un umbral de percolación bajo (0.64% vol.) y gran sensibilidad electromecánica (factor de galga $\times 10^3$). Hwang *et al.* [102] trabajaron con una matriz de poli(metacrilato de metilo), con híbridos de nanoplaquetas de grafeno y nanotubos de pared múltiple, y determinaron que la sensibilidad piezorresistiva se incrementa con el aumento de la concentración relativa de nanoplaquetas de grafeno, existiendo una elevada correlación del área superficial de las plaquetas de grafeno con la sensibilidad piezorresistiva encontrada. Tang y Gou [103] fabricaron híbridos de hojas grafénicas de pocas capas y nanotubos de carbono de pared múltiple, reportando un efecto sinérgico respecto a la conductividad eléctrica del híbrido obtenido, siendo la razón de aspecto de las nanoestructuras y sus morfologías, aspectos claves a considerar. Aguilar-Bolados *et al.* [104] estudiaron la respuesta eléctrica y piezorresistiva al incorporar híbridos de hojas de grafeno térmicamente reducido y nanotubos de carbono de pared múltiple en una matriz de elastómero natural, encontraron que utilizando el híbrido con una concentración relativa del 50 % de cada nanoestructura es posible obtener respuestas eléctricas y piezorresistivas comparables a las obtenidas por un compuesto con únicamente nanotubos de carbono dejando claro la existencia de interacciones de ambas nanoestructuras de carbono en el híbrido, sin embargo estas interacciones no pueden ser consideradas como sinérgicas. Gbaguidi *et al.* [105] evaluaron tanto experimentalmente, como numéricamente la respuesta eléctrica y piezorresistiva de nanocompuestos de una matriz epóxica, con híbridos de plaquetas de grafeno y nanotubos de carbono de pared múltiple. Ellos encontraron que la incorporación e incremento de la concentración relativa de las nanoplaquetas de grafeno en el híbrido reduce el umbral de

percolación y aumenta la conductividad del nanocompuesto final. Así mismo, detallaron sistemáticamente, un incremento en la sensibilidad de la respuesta piezorresistiva del nanocompuesto híbrido. Kai *et al.* [20] propusieron sensores de deformación piezorresistiva basándose en un matriz de poliuretano con híbridos de nanotubos de carbono y nanoplaquetas de grafeno, logrando sensibilidades piezorresistivas o factores de galga de 144 a deformaciones menores del cincuenta por ciento de deformación siendo valores de deformación bajos para este tipo de matrices. Tran *et al.* [106] crearon sensores de presión basándose en las propiedades piezorresistivas que exhiben los nanocompuestos fabricados con una matriz de poliuretano con híbridos de nanotubos de carbono de pared múltiple y hojas de grafeno, concluyeron que la incorporación de las hojas de grafeno al híbrido conlleva a la reducción del umbral de percolación eléctrico, así como al incremento de la amplitud de la respuesta piezorresistiva. Así mismo, se presentan respuestas piezorresistivas con bajas fluctuaciones de respuesta ante cargas cíclicas independientemente de la velocidad de la prueba mecánica e historia previa del material. Li *et al.* [107] fabricaron espumados/hidrogeles con híbridos de nanotubos de carbono oxidados y óxidos de grafeno sintetizados a partir de grafito, concluyeron que los híbridos mejoran las propiedades mecánicas ante ciclos de compresión (deformaciones de 80% y resistencias de 26 kPa) lo cual es importante para los sensores de presión, así como, aumentos en las propiedades piezorresistivas a deformaciones menores (Factor de galga de 8.4 a deformaciones del 10%). Btagaglia *et al.* [108] desarrollaron un recubrimiento epóxico con híbridos de nanotubos de carbono de pared múltiple y nanoplaquetas de grafeno para censar la calidad estructural de los materiales recubiertos, ellos encontraron que los recubrimientos con solo plaquetas de grafeno presentaron las sensibilidades piezorresistivas más elevadas (factor de galga de 10.3) en comparación a los recubrimientos con nanotubos de pared múltiple que presentaron factores de galga más bajo 1.3, los híbridos presentaron sensibilidades intermedias (factor de galga de 4.3). Namilae *et al.* [109] caracterizaron el comportamiento electromecánico de una matriz epóxica con híbridos de nanotubos de carbono y nanoplaquetas de grafeno, demostrando que la incorporación de estructuras grafénicas al sistema tradicional (mono-relleno) de nanotubo de carbono genera reducciones de la resistencia eléctrica y mejoras en el comportamiento piezorresistivo. Los trabajos e investigaciones generalmente se limitan a la mezcla de dos tipos de nanoestructuras de carbono sin la interacción química o formación de enlaces, resultando en el desconocimiento del impacto en las propiedades eléctricas y piezorresistivas que una funcionalización tendría, sobre las nanoestructuras de carbono utilizadas para generar los híbridos, por lo tanto el estudio de alguna funcionalización química representa una opción a considerar para la creación de nuevas metodologías para la fabricación de otro tipo de materiales híbridos multifuncionales.

Capítulo 2: Propiedades electro-mecánicas de materiales compuestos modificados con híbridos de hojas grafénicas y nanotubos de carbono sin funcionalizar

En este capítulo se presenta la caracterización fisicoquímica de dos tipos de hojas grafénicas, hojas grafénicas comerciales de múltiples capas (HC) y hojas grafénicas de pocas capas (HS) sintetizadas en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. Posteriormente se realizó la caracterización mecánica, eléctrica, y piezorresistiva de nanocompuestos de resina éster vinílica y nanoestructuras híbridas de carbono sin funcionalizar, conteniendo nanotubos de carbono de pared múltiple (NTC) y las hojas grafénicas (HG). Esto se realizó a diferentes concentraciones relativas de las hojas respecto a los NTCs, es decir $\Phi_R = 0\%$ (solo NTC), 25%, 50%, 75% y 100% (solo HGs). El uso de dos tipos de hojas permitió establecer conclusiones de tipo estructura-propiedad respecto a las propiedades fisicoquímicas de las HGs y las propiedades efectivas del material compuesto.

2.1 Materiales

Se utilizaron dos tipos de hojas grafénicas (HG), cuya nomenclatura y características (mediciones realizadas en este trabajo) se resumen en la Tabla 2.1. La hoja grafénica comercial (HC) corresponde a una hoja comercial adquirida de la compañía Cheap Tubes Inc. (Cambridgeport, USA), y de acuerdo al fabricante se sintetiza por exfoliación química de grafito y subsecuente purificación por descarga de barrera dieléctrica [104,110]. El segundo grupo de hojas grafénicas (denominado HS) fue sintetizado por nuestro grupo de trabajo en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (Madrid), y corresponde a HGs obtenidas a partir de hojuelas de grafito comercial de alta pureza mediante el uso del método de Brodie modificado. Este método usa como agentes oxidantes ácido nítrico (HNO_3) y clorato de potasio (KClO_3), y la exfoliación y reducción térmica se realizan en un horno a 1000°C en atmósfera de N_2 , como ha sido previamente reportado [7]. Ambos tipos de hojas grafénicas (HC, HS) utilizadas varían en propiedades fisicoquímicas, siendo la HC la que presenta el mayor número de capas, mayores dimensiones laterales, y menor grado de exfoliación y área superficial que las HS. Los nanotubos de carbono que se utilizaron para nuestro estudio (denominados por simplicidad NT) son de pared múltiple, producidos por el método de deposición química por combustión en fase de vapor (pureza mayor del 95%) adquiridos comercialmente de la compañía Cheap Tubes Inc. (Cambridgeport, USA). Para la elaboración de los nanocompuestos se usó como matriz una resina éster vinílica (REV) comercial “Derakene Momentum 470-300”, de Ashland Inc (Covington, USA)

con una densidad de 1.08 g/mL, una viscosidad de 325 cps y 33% en peso de contenido de estireno. Los agentes del sistema de óxido-reducción que se utilizaron (a una concentración de 0.5% p/p cada uno), fueron, el naftaleno cobalto (CoNap), el cual actuó como promotor o acelerador, y el peróxido de etil-metil-cetona (Norox MEKP-925) como iniciador o comúnmente llamado catalizador.

Tabla 2.1. Nomenclatura y propiedades de las nanoestructuras utilizadas en la elaboración de nanocompuestos.

Características	Nanoestructuras		
	NT	HC	HS
Dimensiones laterales (μm)	1-6 (longitud)	1.5-3.0	0.14-0.46
Diámetro exterior (nm)	~29 nm	N/A	N/A
Numero de capas	>20	3-30	4-5
Distancia Interplanar (nm, XRD)	0.345	0.343	0.724
Razón C/O (XPS)	12.3	17.2	13.1
Razón I_D/I_G (Raman)	0.71	0.25	0.76
Area superficial (m^2/g , BET)	~110	~183	~727

XRD = Difracción de rayos X; XPS =Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X; Raman = Espectroscopía Raman, 532 nm; BET:= Isotermas de adsorción/desorción de N_2 con área calculada usando el método de Brunauer-Emmett-Teller.

2.2 Metodologías para la caracterización fisicoquímica de nanoestructuras de carbono

2.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Las hojas grafénicas fueron caracterizadas por espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés). El equipo utilizado fue un Nicolet Protégé 8700 en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} a una resolución de 4 cm^{-1} . Por cada tipo de muestra se realizaron 2 pastillas de bromuro de potasio (KBr) grado espectro de la marca Sigma-Aldrich. Para la fabricación de las pastillas se pesaron 120 mg de KBr previamente secado, se colocó el KBr en un mortero de ágata y se adicionó un gránulo por cada pastilla de HGs. La muestra de HGs y el KBr fue molida; luego el polvo de HG-KBr fue introducido en un pastillador marca Pelkin-Elmer, usando 5 toneladas de fuerza por 10 min para formar la pastilla. Luego de haber obtenido las pastillas, estas fueron colocadas en una estufa de convección durante 24 h para eliminar la humedad absorbida por el KBr durante la fabricación de la pastilla. Finalizadas las 24 h todas las muestras fueron colocadas en un desecador para evitar la absorción de humedad.

2.2.2 Espectroscopía Raman

Esta técnica se utilizó para identificar distintos tipos de HGs y estudiar su calidad estructural. La caracterización Raman se llevó a cabo en un equipo Renishaw InVia Confocal, usando un láser de haz verde a 532 nm, con un objetivo de 50X, con un tiempo de exposición de 60000ms, gradilla de 1800l/mm, a una potencia de 110 W y una frecuencia de 40 kHz. Se colocó una gota (peso de la gota ~15 mg) de cada solución en un portamuestras plano envuelto con papel aluminio. Para cada muestra se realizaron tres repeticiones para las cuales se calcularon las áreas presentadas por cada pico realizando un ajuste de Lorentz, además utilizando información generada en el ajuste se pudo obtener de manera cualitativa un aproximado del número de capas que presentan las HGs, mediante la determinación de la anchura a la media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) presentada en el pico 2D [111].

2.2.3 Difracción de rayos X

Para el análisis por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se utilizó un difractómetro Bruker D-8 Advance para el rango 2θ que va desde 5° a los 35° , usando una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) bajo las condiciones de 40 kV, 30 mA, con un tamaño de paso 0.02 grados y una corrida con paso de 1 segundo. Para obtener la distancia interplanar (d_{hkl}) de los planos cristalográficos de estructuras grafénicas se utilizó la ley de Bragg [112],

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.1)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación incidente y θ es el ángulo de dispersión de la radiación electromagnética. Para obtener lo que se interpreta como el tamaño medio del apilado de las hojas grafénicas en la dirección hkl (d_{hkl}) se utilizó la ecuación de Scherrer [113,114],

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}(\cos\theta_{hkl})} \quad (2.2)$$

donde h, k, l representan a los índices de Miller, $K=0.9$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ a la longitud de onda del haz de difracción, $2\theta_{hkl}$ y β_{hkl} , la anchura a media altura en radianes de la posición hkl , respectivamente. Los valores del factor K se estiman dependiendo del tipo de reflexión, para la reflexión 002 se utilizó la constante $K=0.9$ [113,114]. Un estimado del número promedio de hojas de grafeno (a) apiladas en las hojas grafénicas se puede determinar usando el cociente $a = (D_{hkl}/d_{hk})+1$. Es importante aclarar que el resultado generalmente no es número entero, por lo tanto, se estableció un intervalo formado con el número superior inmediato al número obtenido. Por ejemplo, si se obtiene 3.3 hojas se establece como 3-4 hojas.

2.2.4 Espectroscopía de fotones emitidos por rayos X

Para el análisis por XPS se utilizaron pequeñas cantidades (~ 3 mg) de muestras para ambas HGs. El equipo utilizado para el análisis fue un Thermo Scientific K-alpha surface analysis con un cañón de iones de argón a un voltaje 3KV y una apertura de 400 nm, utilizando un neutralizador para eliminar cargas electrostáticas de las muestras. Para la determinación de las contribuciones que conforman cada una de las señales de C 1s y O 1s presentes en las muestras fue necesario realizar deconvoluciones usando ajustes a funciones de Lorentz [115].

2.2.5 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno

Se procedió a realizar la prueba en un equipo Quantachrome 2000 el cual utiliza nitrógeno a 77 K (-196 °C) para determinar las isotermas de adsorción-desorción de las muestras de HGs. Para ello fueron tomados alrededor de 25 mg de HG por cada muestra. Para realizar esta prueba fue necesario llevar a cabo un pretratamiento de las muestras mediante una desgasificación a vacío a 180 °C durante al menos 6 horas, con el fin de eliminar contaminantes adsorbidos en la superficie de las muestras por haber estado expuestas a la atmósfera. Para el cálculo del área superficial el equipo emplea la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmelt y Teller (BET), la cual es conocida como la ecuación de adsorción de BET para multicapas de gases en medios sólidos [116]. Para esto la ecuación BET iguala la velocidad de condensación de una monocapa de adsorbato con la razón de desorción de una monocapa en una superficie, obteniendo,

$$\frac{P}{n(P^{\circ}-P)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right) \quad (2.3)$$

donde P es la presión de vapor del adsorbato, P° es la presión de saturación de la adsorción, n es la cantidad de adsorbato (N_2) en 1 g de adsorbente, n_m son los moles de adsorbato por gramo de adsorbente cuando la superficie está cubierta por una capa monomolecular, y $c=e^{(q_1-q_L)/RT}$ donde (q_1-q_L) es el calor neto adsorbido, F es la constante de los gases ideales en unidades y T temperatura de adsorción [116,117].

El equipo obtiene el valor del área específica del material analizado calculando la capacidad de monocapa del sólido, la cual puede definirse como la cantidad de adsorbato que puede alojarse por completo en una superficie formando una monocapa en una unidad de masa (1 g) del sólido. El área superficial específica de 1 g del sólido (S_{BET}) puede obtenerse mediante ecuación,

$$S_{BET}=n_m a_m L \quad (2.4)$$

donde a_m es el área promedio ocupada en una monocapa por una molécula de adsorbato, L es el número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), y n_m son los moles de adsorbato por gramo de adsorbente. Cabe mencionar que esta relación solo es válida en un intervalo lineal de la gráfica de adsorción, el cual se encuentra entre $p/p^{\circ}= 0.05-0.35$. El estudio de la adsorción de nitrógeno

en los mesoporos fue realizada por el equipo en términos de la teoría de condensación capilar, utilizando el método desarrollado por Barret, Joyner y Halenda (BJH) [116]. Este método utiliza el modelo de Kelvin de llenado de poros, el cual es una ecuación que define los procesos en los que se produce condensación capilar, permitiendo interpretar los ciclos de histéresis en las isotermas [116-118]; sin embargo, para el caso las muestras estudiadas el área de mesoporos presentadas podrían estar asociada a los espacios de volumen excluido entre las estructuras, así como al espaciamiento interplanar de los apilamientos de cada muestra.

2.2.6 Microscopía electrónica de transmisión

Se empleó microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) para la observación de la morfología de las HGs. El microscopio que se empleó para la observación y obtención de las imágenes es un equipo FEI Titan3 80-300 con doble corrección, usando una resolución $< 0.8 \text{ \AA}$, a un voltaje de aceleración de 300 kV. Para la preparación de las muestras se tomó una pequeña cantidad de cada HGs, las cuales se suspendieron en etanol. Se tomaron alícuotas de cada muestra en suspensión de etanol depositándose en una rejilla de cobre, para evaporar el etanol e impregnar la muestra en la rejilla de cobre. Preparada la muestra se procedió a su observación en el TEM.

2.3 Fabricación y caracterización de nanocompuestos

2.3.1 Fabricación de nanocompuestos

Para la fabricación de los nanocompuestos, HGs, NTCs o híbridos fueron mezclados con la resina éster vinílica (REV) descrita en la sección 2.1. Los nanocompuestos fueron preparados usando un método ultrasónico-mecánico para dispersar las nanoestructuras de carbono en la matriz, primero la mezcla se agitó mecánicamente por 30 minutos en una placa de agitación (sin calentamiento), para posteriormente dispersar la mezcla con la ayuda de una punta sónica (Sonic & Materials, modelo CV 750) por un tiempo de 60 minutos (30 minutos efectivos en intervalos de 30 segundos de encendido/apagado) usando el 30% de su potencia total de 225 W. Finalizada la agitación ultrasónica se adicionó el promotor de la reacción (CoNap) homogeneizando la muestra mediante agitación mecánica durante media hora en una placa de agitación; durante la agitación mecánica y ultrasónica se generan burbujas de aire en el nanocompuesto para lo cual fue necesario su extracción mediante el uso de una bomba de vacío. Finalmente se agregó el iniciador MEKP agitándose por 2 min. La resina fue vertida en moldes de silicona para la caracterización eléctrica (ver sección 2.3.3) y para ensayos de flexión (ver sección 2.3.5). Las probetas finales fueron curadas por 24 h a temperatura ambiente y posteriormente se realizó un postcurado por 4 h a 120°C en una estufa de convección.

Se seleccionó una concentración total fija de nanoestructura de carbono (ϕ_T) del 0.7 % p/p que estuvo por encima del umbral de percolación eléctrico de los NTC (umbral de percolación entre 0.2-0.3 % p/p) [119], siendo insuficiente para lograr la percolación de los nanocompuestos con solo HGs. La concentración total utilizada está dada por la siguiente ecuación,

$$\phi_T = \frac{m_{NTC} + m_{HG}}{m_T} \quad (2.5)$$

donde, m_{NT} y m_{HG} son las masas de los NTCs y HGs, respectivamente y m_T es la masa total del compuesto (polímero, NTCs y HGs). Respecto a los materiales híbridos fue necesario definir una concentración relativa en peso (ϕ_R) como,

$$\phi_R = \frac{m_{HG}}{m_{NTC} + m_{HG}} \quad (2.6)$$

Las cantidades y concentraciones utilizadas para 45.315 g de REV se encuentran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Cantidades y concentraciones de NTCs y HGs en los nanocompuestos con REV, para una masa de polímero constante de 45.315 g.

Nomenclatura compuestos	Tipo y contenido de nanoestructuras	m_{NT} (mg)	m_{HG_s} (mg)	ϕ_T (% p/p)	ϕ_R (% p/p)
NT100	NTC	317	0	0.7	0
HC25	NTC(75%)+HC(25%)	237.75	79.25		25
HS25	NTC(75%)+HS(25%)	237.75	79.25		25
HC50	NTC(50%)+HC(50%)	158.5	158.5		50
HS50	NTC(50%)+HS(50%)	158.5	158.5		50
HC75	NTC(25%)+HC(75%)	79.25	237.75		75
HS75	NTC(25%)+HS(75%)	79.25	237.75		75
HC100	HC	0	317		100
HS100	HS	0	317		100
NT75*	NTC	237.75	0		0.525
NT50*	NTC	158.5	0	0.350	0
NT25*	NTC	79.25	0	0.175	0

*NT75 contiene la misma cantidad de NTC que los híbridos HC25 y HS25, pero sin hojas gráficas (menor ϕ_T). Similamente para NT50 y NT25 y sus híbridos. Estos compuestos fueron caracterizados solamente eléctricamente.

Es importante aclarar que las muestras NT75, NT50 y NT25 contienen únicamente los NTCs para las concentraciones relativas de HG75, HG50 y HG25, respectivamente, con la finalidad de estudiar los cambios en las propiedades eléctricas al incluir hojas gráficas y NTCs en los híbridos.

2.3.2 Caracterización morfológica de nanocompuestos

Para estudiar la dispersión de las nanoestructuras de las diferentes muestras que fueron sometidas a los ensayos de flexión se utilizó la microscopía óptica. Para llevar a cabo el análisis se utilizó un equipo LEICA DMLM con luz transmitida usando un analizador de imágenes para la captura de las imágenes. Para la preparación de las muestras se tomaron ~5 g de cada nanocompuesto en estado viscoso (en proceso de polimerización) (ver sección 2.3.1) fabricado y usado en la caracterización eléctrica y electromecánicas. Los ~5 g de REV-rellenos fueron colocados sobre películas de Teflón comprimiéndose mediante una placa metálica de 200 g, observándose la formación de una película semitransparente a contraluz. Preparada la muestra se procedió a su observación en el equipo a diferentes magnificaciones. Aparte, para estudiar la morfología en la superficie de fractura de los especímenes de las diferentes muestras que fueron sometidas a flexión, se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Utilizando un equipo SEM JEOL JSM-6360LV operado a 20 keV equipado con un detector INCA Energy 200 (Oxford instruments). Para la preparación de las muestras se tomó una parte de la sección transversal de la probeta fracturada a flexión, asegurándose que el lado analizado sea el lado fracturado. Las muestras fueron modificadas al tamaño del soporte del equipo y se realizó un recubrimiento con oro (~ 4 nm de espesor) de 1 min sobre la muestra mediante una pulverización catódica (“sputtering”). Preparada la muestra se procedió a su observación en el SEM.

2.3.3 Caracterización eléctrica

Las mediciones de conductividad eléctrica (σ_e) se realizaron a los nanocompuestos con 0.7 % p/p de concentración total de nanoestructuras, así como para NT75, NT50 y NT25 (ver tabla 2.2). Se prepararon 10 probetas por cada muestra, lijando a sus dimensiones finales (ver Figura 2.1) usando una lijadora orbital con lijas de poro de 150 y 200. Para llevar a cabo esta medición fue necesario pintar dos terminales de 5 mm de largo en los extremos de la probeta (ver Figura 2.1) con pintura de plata eléctricamente conductora (SPI Supplies Inc., West Chester, USA), posteriormente las probetas fueron secadas en un horno de convección a 80 °C durante 1 h.

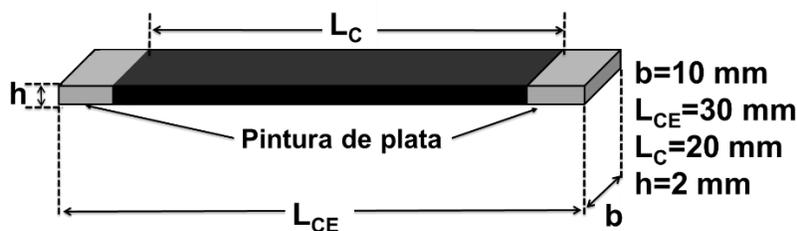


Figura 2.1. Geometría y dimensiones de especímenes para medir la conductividad eléctrica.

La medición de la resistencia eléctrica (R_0) para cada probeta fue realizada en un equipo Keithley modelo 8007B. Adicionalmente, para la caracterización eléctrica de la matriz REV, debido a su carácter aislante, fue necesario el uso de un accesorio (guarda especial 8009) que utiliza una geometría circular. El dispositivo 8009 está conectado al electrómetro Keithley 6517B y las mediciones se realizaron utilizando el método de polaridad alternante, implementado automáticamente en el equipo. Se recomienda el uso del método de polaridad alternante para eliminar los efectos potenciales de las cargas residuales y la polarización causadas por los efectos capacitivos del material. Esta técnica se llevó a cabo aplicando un voltaje de +100 V en corriente continua a la muestra y midiendo la corriente después de 15 s; posteriormente, se invirtió la polaridad de la tensión y se volvió a medir la corriente continua en el mismo tiempo transcurrido, repitiendo este proceso continuamente 10 veces. La conductividad se calculó por la ley de Ohm, tomando el valor promedio de la corriente medida en los últimos 4 ciclos alternos. Las dimensiones del espécimen circular en este caso fueron de 5.28 cm de diámetro y 2 mm de espesor.

La conductividad eléctrica correspondió a la del volumen ubicado entre las terminales del espécimen donde fueron colocados los electrodos para la medición. Para hallar la conductividad eléctrica (ver Figura 2.1) se utilizó la distancia de los electrodos (L_c), el área de sección transversal ($A=hb$), y la resistencia eléctrica (R_0) medida, es decir,

$$\sigma_e = \frac{L_c}{AR_0} \quad (2.7)$$

2.3.4 Modelos analíticos eléctricos

Para analizar mejor la interacción entre ambas nanoestructuras (NTCs y HGs) y los posibles efectos híbridos, se utilizaron dos modelos micromecánicos clásicos, la regla de mezclas en serie (Voigt) y en paralelo (Reuss) [120,121]. La regla de mezclas es una media ponderada simple (por fracciones en volumen), que se utiliza para predecir propiedades físicas (conductividad eléctrica) de los materiales, asumiendo condiciones idealizadas como dispersión homogénea e interfaz perfecta. Para el caso de la conductividad eléctrica (σ_e), los modelos en serie (σ_e^{SNS}) y en paralelo (σ_e^{PNS}) para la regla de mezclas simple, se basaron en las propiedades de las nanoestructuras. Utilizando las conductividades eléctricas (σ_e^x , donde $x= NTC, HG$ o REV) y fracciones en volumen (ϕ_ξ^V) de cada constituyente de los nanocompuestos, tal que,

$$\sigma_e^{SNS} = \phi_{HC}^V \sigma_e^{HC} + \phi_{NTC}^V \sigma_e^{NTC} + \phi_{REV}^V \sigma_e^{REV} \quad (2.8a)$$

$$(\sigma_e^{PNS})^{-1} = \phi_{HC}^V (\sigma_e^{HC})^{-1} + \phi_{NTC}^V (\sigma_e^{NTC})^{-1} + \phi_{REV}^V (\sigma_e^{REV})^{-1} \quad (2.8b)$$

Los modelos eléctricos descritos en Ec. (2.8) requieren la conductividad eléctrica y densidad de los NTCs, HGs y resina pura, como valores de entrada, dichos valores se enumeran en la Tabla 2.3. Para determinar la fracción en volumen de cada constituyente. (ϕ_{ξ}^V , donde $\xi = \text{NTC, HGs o REV}$) y la fracción en volumen relativa (ϕ_R^V), Se utilizó,

$$\phi_{\xi}^V = \frac{m_{\xi} / \rho_{\xi}}{m_{\text{NTC}} / \rho_{\text{NTC}} + m_{\text{HG}s} / \rho_{\text{HG}s} + m_{\text{REV}} / \rho_{\text{REV}}} \quad (2.9a)$$

$$\phi_R^V = \frac{m_{\text{HG}s} / \rho_{\text{HG}s}}{m_{\text{NTC}} / \rho_{\text{NTC}} + m_{\text{HG}s} / \rho_{\text{HG}s}} \quad (2.9b)$$

Las fracciones en volumen relativas equivalentes se enumeran en la última columna de la tabla 2.2. La conductividad eléctrica de la resina éster vinílica se midió como se describe anteriormente, mientras que las de los NTC y HGs se tomaron de la literatura. Para conversión de concentración relativa a fracciones en volumen de cada constituyente fue necesario el uso de la densidad de cada constituyente (ver tabla 2.3).

Tabla 2.3. Conductividades eléctricas y densidades utilizados en las Ec.(2.8) y (2.9).

Constituyentes (ξ)	Conductividad eléctrica (σ_e^{ξ} , S/m)	Densidades en peso (ρ_{ξ} , g/m ³)
NTC	1×10^3 [122]	2.1×10^6 [123]
HC	7.2×10^3 [124]	1.04×10^6 [123]
REV	3.45×10^{-12}	1.03×10^8 [125]

Debido a que ambos modelos asumen condiciones muy ideales que no se cumplen en los experimentos, se espera que estos modelos representen únicamente guías o límites para entender mejor el comportamiento de los nanocompuestos. Para mejorar la predicción del comportamiento de la conductividad eléctrica se proponen adicionalmente dos modelos semiempíricos, con una formulación a la regla de mezclas, pero utilizando datos experimentales medidos de los nanocompuestos. Estos modelos semiempíricos usan la conductividad de los casos extremos (solo NTCs y solo HGs) de los nanocompuestos con la finalidad de predecir el comportamiento de los nanocompuestos híbridos. De esta manera, los modelos semiempíricos en serie (σ_e^{SNC}) y en paralelo (σ_e^{PNC}) basados en los nanocompuestos se definieron en función de la concentración relativa en peso de HGs, Ec. (2.6), convirtiendo la fracción en volumen relativa (ϕ_R^V) usando la Ec (2.9b), así como la conductividad eléctrica de compuestos con solo HC

($\sigma_e^{HC/REV} = 2.12 \times 10^{-9}$ S/m) y la conductividad eléctrica de los compuestos solo con NTCs ($\sigma_e^{NTC/REV} = 1.55 \times 10^{-1}$ S/m), es decir,

$$\sigma_e^{SNC} = \phi_R^V \sigma_e^{HC/REV} + (1 - \phi_R^V) \sigma_e^{NTC/REV} \quad (2.10a)$$

$$(\sigma_e^{PNC})^{-1} = \phi_R^V (\sigma_e^{HC/REV})^{-1} + (\phi_R^V - 1) (\sigma_e^{NTC/REV})^{-1} \quad (2.10b)$$

Debido a que los nanocompuestos con cada uno de los dos tipos de hojas grafénicas (HC y HS) utilizadas, presentaron conductividades muy similares, el valor de la conductividad eléctrica utilizado fue el del nanocompuesto con solo HC.

2.3.5 Ensayo de flexión piezorresistiva

Las caracterizaciones de la respuesta mecánica y electromecánica (piezorresistiva) de los nanocompuestos ante cargas de flexión a tres puntos, se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D790 [126]. La prueba mecánica fue realizada en una máquina de pruebas universales marca Shimadzu AGSX 1-KN, empleando una velocidad de desplazamiento de cabezal de 0.5 mm/min y una celda de carga de 1000 N. Se ensayaron 10 muestras por cada tipo de nanocompuesto, así como, la resina éster vinílica sola. Como se observa en la Figura 2.2a, el largo total (L_T) de la probeta fue de 45 mm, el ancho (b) de 12.5 mm, el espesor nominal (h) de 2 mm, y la distancia entre apoyos (L) de 32 mm, de acuerdo a las proporciones establecidas en la norma. Cada espécimen fue colocado entre los cilindros de la fijación de flexión (ver Figura 2.2c), asegurándose que la probeta estuviera centrada respecto al cilindro superior en la fijación y que los cilindros inferiores distaran 32 mm (ver Figura 2.2a). En el ensayo a flexión a tres puntos, la cara superior (CS) donde se aplica la fuerza se encuentra sometida a esfuerzos de compresión (-), y la cara inferior (CI) donde se encuentran los apoyos se encuentra a esfuerzos de tensión (+). Los valores numéricos de las propiedades mecánicas presentadas corresponden a promedios con sus respectivas desviaciones estándar. La norma ASTM D790 fue usada como referencia para la obtención del esfuerzo (σ) y la deformación unitaria (ϵ) flexural. El esfuerzo a flexión se calcula a través de la fuerza aplicada (P), la distancia entre puntos de apoyo (L), el ancho de la probeta (b) y el espesor de la probeta (h), es decir,

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (2.11)$$

En cuanto a la deformación unitaria flexural (ϵ), se usó la deflexión central de la probeta (δ_y , tomada como el desplazamiento del cabezal de la máquina), es decir,

$$\epsilon = \frac{6\delta_y h}{L^2} \quad (2.12)$$

El cálculo del módulo de elasticidad (E) se realizó determinando la pendiente en la zona lineal de la curva esfuerzo vs. deformación de las pruebas de flexión en el intervalo $0 \leq \epsilon \leq 0.5\%$. Para investigar el comportamiento electromecánico (piezorresistivo) a tensión y compresión del material, fue necesario colocar electrodos a una distancia $L_e=25$ mm en ambas superficies de cada probeta (ver Figura 2.2b), estos electrodos eran cables de 50 cm con recubrimiento polimérico (ver Figura 2.2c), el cual fue retirado de los extremos para fijarlos con pintura de plata tanto en la cara superior como inferior de cada probeta. Los soportes fueron aislados eléctricamente con cinta adhesiva aislante para evitar el contacto de los electrodos. La medición de la piezoresistividad de cada probeta durante la prueba de flexión, se llevó a cabo usando un multiplexor Agilent 34980A, el cual incorpora un multímetro digital interno permitiendo la medición de resistencia. Se hizo uso del equipo acoplado un módulo 34921T para conexión de cables a través de terminales. El multiplexor es importante debido a que acopla diversas señales de entrada, permitiéndonos permutar (y desfazar milisegundos cada adquisición de señal) diversas mediciones durante la prueba a flexión sin que exista interferencia debido a la contribución eléctrica de cada señal. Para esto se configuró el multiplexor para la adquisición de datos por periodos de muestreo de 200 ms para cada señal, facilitando el empalme de las señales de las dos resistencias eléctricas, una proveniente de la cara superior (CS) y otra de la cara inferior (CI) de las probetas sometidas a flexión, así como los valores generados por la máquina de pruebas universales (carga y desplazamiento). Los datos recabados se usaron para hallar el cociente entre el cambio de resistencia (ΔR) y la resistencia inicial (R_0), para generar curvas $\Delta R/R_0$ vs ϵ , la pendiente de este tipo de curvas fue utilizada para calcular el factor de galga (sensibilidad piezorresistiva).

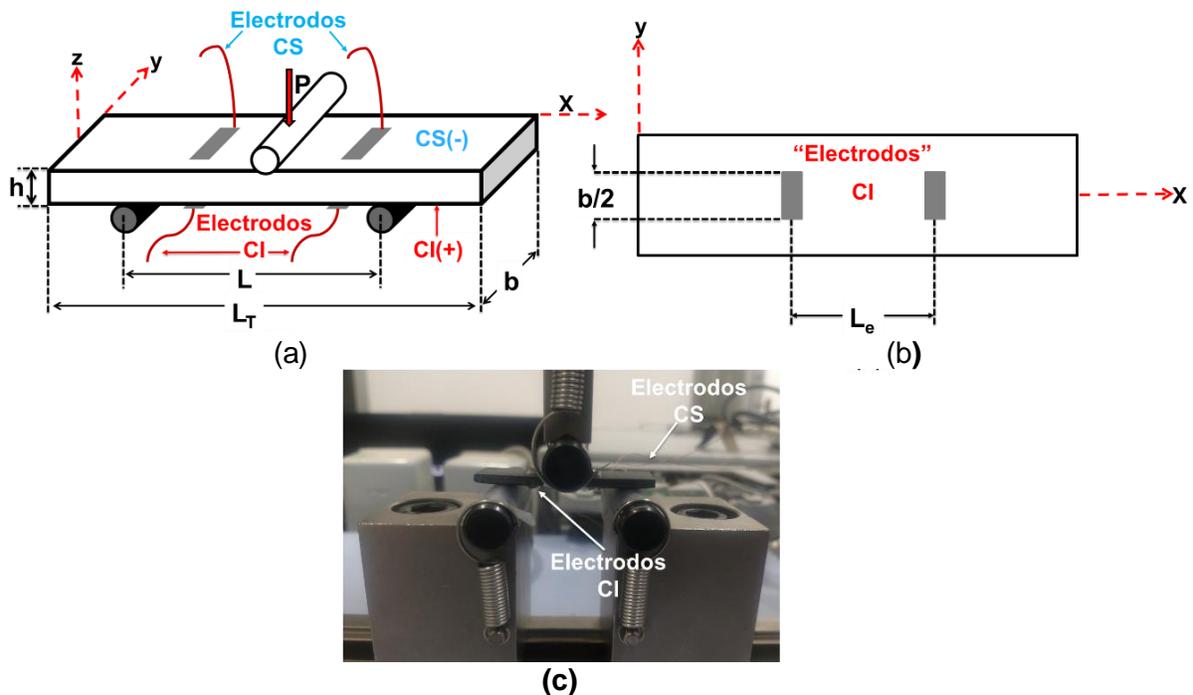


Figura 2.2. Caracterización electromecánica a flexión. a) Esquema de la probeta a flexión, b) esquema de la cara inferior (a tensión) y los electrodos para la medición de la resistencia eléctrica durante la prueba mecánica, c) fotografía de la probeta en la máquina de pruebas universales.

2.4 Resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas de nanoestructuras de carbono

2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Los espectros representativos de FT-IR para cada muestra de HC y HS se muestran en la Figura 2.3. En la tabla 2.4 se presenta el resumen de los enlaces presentados en los espectros para cada muestra analizada.

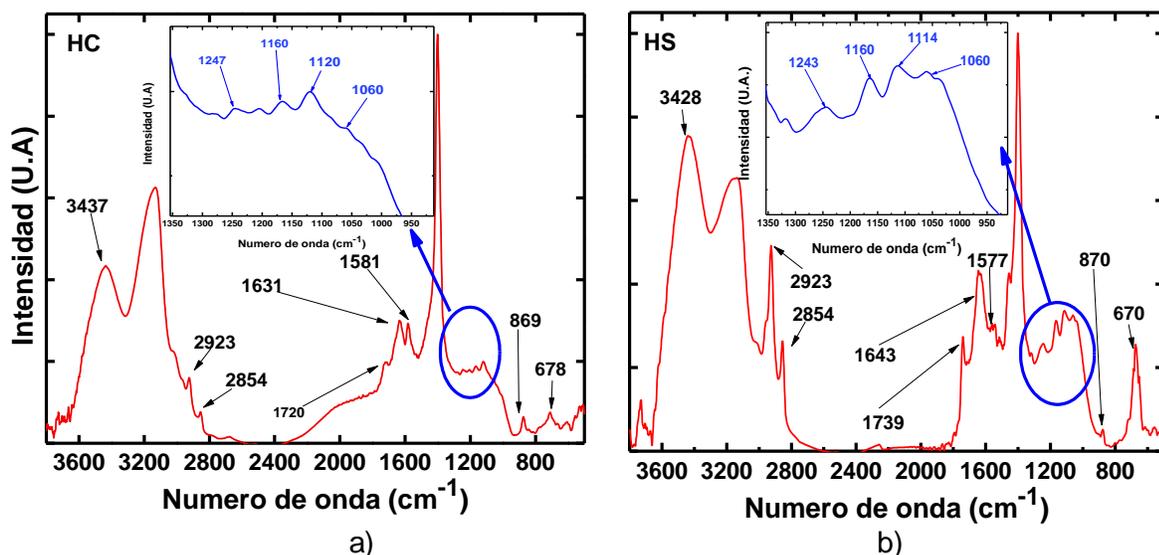


Figura 2.3. Espectros de FT-IR de HGs. a) HC, b) HS.

Para analizar y comparar las diferentes muestras de HGs se normalizó seleccionando una banda a 1400 cm^{-1} ; debido a que presentó un comportamiento e intensidad máxima y constante en todos los espectros de las muestras analizadas. El espectro generado para la muestra HC se puede observar en la Figura 2.3a, exhibiendo bandas a $\sim 3437\text{ cm}^{-1}$ generadas por la presencia del grupo funcional O-H en la superficie de las HC [127-131], una banda a $\sim 2923\text{ cm}^{-1}$ [127,128,132,133] y $\sim 2854\text{ cm}^{-1}$ [128,132,133] correspondientes a estiramiento simétrico/asimétrico de enlaces de carbono sp^3 , una banda que aparece entre $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ [127,131,134,135] y otra a $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ [129,130,136] asignadas a estiramientos del C=O y C-O de grupos carboxílicos respectivamente; una banda a $\sim 1631\text{ cm}^{-1}$ perteneciente al estiramiento conjugado de $\text{CH}=\text{CH}_2$ [127,130,134,135], una banda a $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$, perteneciente a enlace C=C de grupos aromáticos [131,133,136,137], otra banda a $\sim 1245\text{ cm}^{-1}$ producida por estiramiento del enlace C-O de un ácido carboxílico [127,128], una banda a $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ corresponde al estiramiento del enlace C-O en alcoholes [129,130], una banda pequeña a $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ asociada a grupos éter (C-O-C) [127,135,136], una banda a $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ perteneciente a flexión de CH_2 [138,139] y una banda a $\sim 672\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a flexión fuera del plano de C-H [138]. La presencia de estas bandas nos indica que los HC presentan grupos funcionales -OH y -COOH en su superficie, como resultado del proceso de fabricación. En la Figura 2.3b se muestra el espectro correspondiente a la muestra HS. Se puede observar la mejor definición de los picos a $\sim 3437\text{ cm}^{-1}$ generado por la presencia del grupo funcional O-H. Esta muestra también presentó una mucho mayor intensidad de las bandas a $\sim 2923\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2854\text{ cm}^{-1}$ (CH), así como mayor definición e intensidad para las bandas entre $\sim 1739\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1243\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ asociadas a grupos oxigenados (alcoholes, ácidos carboxílicos, éter). La muestra HC (Figura 2.3a) presenta la banda a $\sim 1581\text{ cm}^{-1}$, perteneciente a enlace C=C de grupos aromáticos, con una mayor definición e intensidad respecto a la muestra HS (Figura 2.3b). Esto puede ser atribuido a que la muestra HS presenta mayor cantidad de defectos estructurales (grupos funcionales oxigenados y defectos de red producidos por el tratamiento ácido), lo que justifica la mayor intensidad de las bandas pertenecientes a enlaces -OH y -COOH, para la muestra HS. Además, la muestra HS presentó una mayor definición de las bandas asociadas enlaces de carbono con hibridación sp^3 ($\sim 2923\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2854\text{ cm}^{-1}$) [127,128,132,133], lo cual puede ser atribuido a la presencia de mayor cantidad de grupos oxigenados.

Tabla 2.4. Resumen de enlaces encontrados en espectros de FT-IR de muestras de HGs.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Referencias
3430-3440	-OH	[127-131]
~2923	-CH (Est.Sim-sp ³)	[127,128,132,133]
~2854	-CH (Est.Asim-sp ³)	[128,132,133]
1720-1740	C=O (Est.)	[127,131,134,135]
1630-1645	CH=CH ₂ (sp ²)	[127,130,134,135]
1575-1581	C=C-aromáticos	[131,133,136,137]
1240-1249	C-O (Est.)	[127,128]
~1160	C-O (Est.)	[129,130,136]
1114-1120	C-O	[129,130]
~1060	C-O-C (Flex)	[127,135,136]
~870	-CH ₂ (Flex)	[138,139]
~670-678	-CH (Flex)	[138]

Est.= Estiramiento, Flex.=flexión, Sim.=Simétrico, Asim.= asimétrico.

2.4.2 Espectroscopía Raman

En la Figura 2.4 se observan los espectros Raman en el rango de ~900 a 3000 cm⁻¹ de las muestras de HGs [140]. Se pueden ver bandas localizadas a ~1353 cm⁻¹ (banda D) atribuidas a los movimientos radiales de los átomos de carbono con hibridación sp³ [141], y una banda a ~1581 cm⁻¹, denominada banda G, debidas a vibraciones tangenciales de átomos de carbono con hibridación sp² [142]. A ~2720 cm⁻¹ aparece una banda intensa, llamada banda 2D o G' que corresponde al sobretono de la banda D [143,144]. Un parámetro importante es la razón de la intensidad de la banda D con respecto a la banda G, siendo un indicador de la cantidad de desorden estructural que presenta una muestra grafénica [145]. La banda 2D es un indicador de ordenamiento estructuras en estructuras grafénicas, ya que dicha banda se ensancha y pierde intensidad con el aumento del desorden estructural. En muestras con buena calidad estructural y apilamiento ordenado, las características de la banda 2D permiten estimar el número de capas que componen una lámina de grafeno, es decir, si es grafeno, pocas capas, multicapa o grafito [143,146].

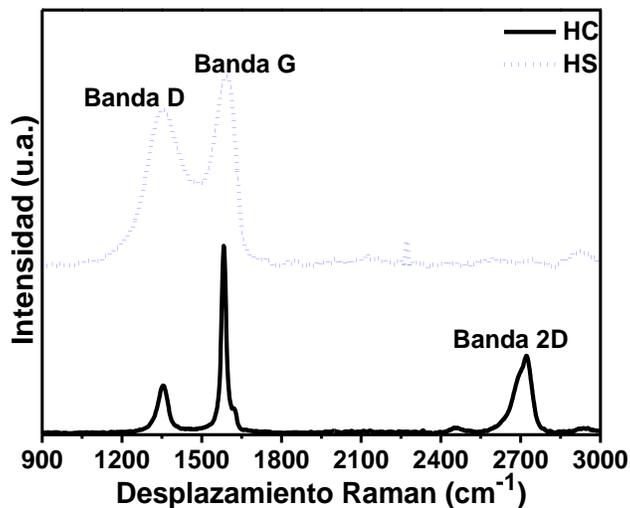


Figura 2.4. Espectro Raman de las HGs.

El espectro de la muestra HC presenta una banda G estrecha ($\sim 1581 \text{ cm}^{-1}$) correspondiente a las vibraciones tangenciales de las hibridaciones sp^2 para átomos de carbono, y una banda denominada D ($\sim 1353 \text{ cm}^{-1}$) menos intensa atribuida al desorden o a átomos de carbono con hibridación sp^3 , presentándonos información acerca de defectos estructurales (funcionalidades) en la red gráfica de la muestra [143,144]. También se observa una banda denominada 2D (a 2720 cm^{-1}) asociada al sobretono de la banda D, sin embargo, esta banda solamente se encuentra definida para la muestra HC, la cual es atribuida a la calidad estructural y apilamiento ordenado. Utilizando un ajuste de estas bandas a funciones de Lorentz se obtuvieron los parámetros (áreas y FWHM), los cuales se enlistan en la Tabla 2.5. En la Figura 2.4 y en la Tabla 2.5 se puede observar con la FWHM que la muestra HC presenta un ancho de bandas D y G más estrecho que el de la muestra HS, además de presentar una razón de intensidades I_D/I_G menor; ambas características son evidencia clara de una menor cantidad de defectos estructurales (y grupos funcionales) en los planos gráficos [23,147], lo cual es consistente con los resultados obtenidos en XPS (ver resultados más adelante). Esto de nuevo, se debe al método de síntesis de la HC (por plasma), el cual produce menos defectos estructurales que una oxidación ácida agresiva y también menos grupos funcionales. Los valores altos de FWHM para HS se deben a que durante el proceso de síntesis se lleva a cabo un proceso agresivo de oxidación ácida (método de Brodie) generando tanto defectos en la estructura cristalina como un gran número de funcionalidades que presentan oxígeno unidos a las hojas de grafeno. Estos grupos han sido previamente identificados por XPS como grupos hidroxilo, carbonilo, carboxilo y epoxi, en resultados del Dr. López Manchado [7]. Por otro lado, la banda denominada 2D (2720 cm^{-1}) es notoria para la muestra HC, pero no es significativa para la muestra HS. Esto indica de nuevo que la muestra HC presenta un menor número de defectos en la red sp^2 , así como un apilamiento de

cierto número de hojas [111]. Esto es contrario a lo presentado en la muestra HS, donde la ausencia de esta banda 2D nos lleva a pensar que la hojas grafénicas se encuentran exfoliadas [111,148]. De acuerdo a trabajos de Hao *et al.* [111] y Malard *et al.*[149] los cuales compararon diferentes números de hojas grafénicas utilizando la anchura a media altura (FWHM) de la banda 2D para estimar el número de capas presentes en las hojas grafénicas. Usando este parámetro para la muestra HC, la ubica como “multicapas de grafeno” en la clasificación internacional propuesta para este tipo de materiales [6,111,149].

Tabla 2.5. Parámetros Raman obtenidos para cada tipo de hojas grafénicas.

Muestra	Posición de la Banda (cm ⁻¹)			Razón de intensidades o áreas		FWHM (cm ⁻¹)		
	D	G	2D	I _D /I _G	A _D /A _G	D	G	2D
HC	1352.9	1581.9	2720	0.25 ±0.04	0.49 ±0.16	51 ±12	25 ±3	77 ±2
HS	1352.8	1592.8	-	0.76 ±0.07	1.48 ±0.21	192± 13	97 ±.1	-

2.4.3 Difracción de rayos X

La Figura 2.5 se presentan los difractogramas para cada una de las muestras de HGs se puede observar que cada muestra presenta un comportamiento propio debido a la diferencia respecto a la estructura cristalina de cada muestra.

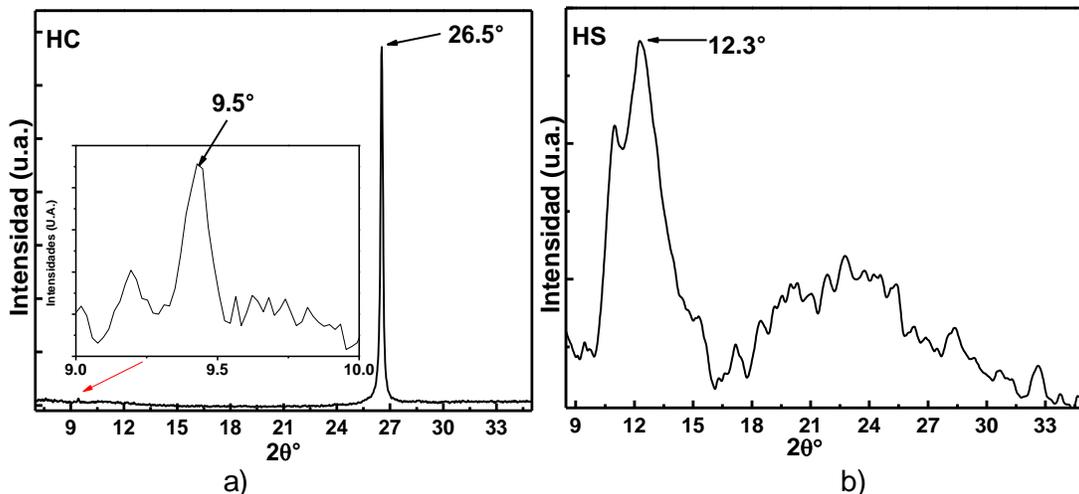


Figura 2.5. Difractogramas XRD para las hojas grafénicas. a) HC, b) HS.

En la Figura 2.5a se observan dos picos de difracción para HC. El primer pico observado a $2\theta=9.5^\circ$ es de baja intensidad asociándose al planos (001) de óxidos de grafito; el pico con mayor intensidad es el $2\theta=26.5^\circ$ se encuentra asociado al plano (002) del grafito [7, 112]; esto puede ser

resultado propio de la síntesis la cual genera un material compacto y de muchas capas, con poca exfoliación entre las mismas. A diferencia de esto, para las hojas HS (Figura 2.5b) el pico de difracción del grafito a $2\theta=26.5^\circ$ se desplaza a ángulos bajos, indicando una exfoliación de las hojas grafénicas. Para la muestras HS (Figura 2.5b) solamente se aprecia un pequeño pico de difracción a $2\theta=12.3^\circ$, asociado al plano (001) para óxidos de grafeno[7,113]. Basándose en estos difractogramas, se realizó un análisis adicional para determinar parámetros estructurales de cada muestra, aplicando las Ecs. (2.1) y (2.2), y los resultados se encuentran en la Tabla 2.6. Para las HC, la intensidad dominante del pico a $2\theta=26.5^\circ$ sugiere que se tienen hojas de muchas capas, con señal de tipo grafito. De acuerdo a las intensidades, existen algunas pocas capas que difractan a $2\theta=9.5^\circ$, lo cual de acuerdo a la Ec. (2.2) corresponde a apilamientos en conjuntos de ~45 hojas con una distancia entre cada hoja de 0.942 nm; En cuanto a la muestra HS, esta se encuentra como estructuras exfoliadas (distancia entre hojas de ~0.724 nm) con apilamiento entre 4-5 hojas grafénicas.

Tabla 2.6. Comparación de parámetros estructurales de las muestras HC y HS obtenidos de los difractogramas.

Muestra	Parámetros				
	2θ	FWHM	D (nm)	d (nm)	a
HC	9.5	0.188	43.30	0.941	46
	26.5	0.041	207.1	0.343	-
HS	12.3	2.780	3.012	0.724	4-5

2.4.4 Espectroscopía de fotones emitidos por rayos X

Los dos tipos de muestras de HGs fueron también analizadas por XPS. La Figura 2.6 muestra los resultados de XPS de las hojas grafénicas comerciales HC. Las señales características de las hojas grafénicas para el carbono y oxígeno se presentaron en ~284.7 eV y ~532.6 eV, respectivamente. La relación atómica C/O para la muestra HC fue de ~17.2, lo cual indica poca presencia de grupos funcionales oxigenados en estas hojas. Los espectros (ventanas) de alta resolución para el C1s se muestran en la Figura 2.6b para los cuales se realizaron deconvoluciones con la finalidad de identificar las diferentes contribuciones que forman cada banda. La componente a 284.8 eV (C-sp²) y a 285.1 eV (C-sp³) se atribuye a los enlaces de la estructura principal de las hojas [7,113,150]; la banda a 287.5 eV (C-O-C/C-OH) se atribuye a enlaces tipo éter/epoxi o hidroxilos [151,152]. Los espectros de alta resolución para el O 1s se muestran en la Figura 2.6c; en esta figura se identificaron dos tipos de energías de enlace, a

532.3 eV (C-O) y 533.5 eV (C-O-C) asociados a los enlaces carboxilos, hidroxilos o epoxi [113,153] y tipo éter [113,152], respectivamente.

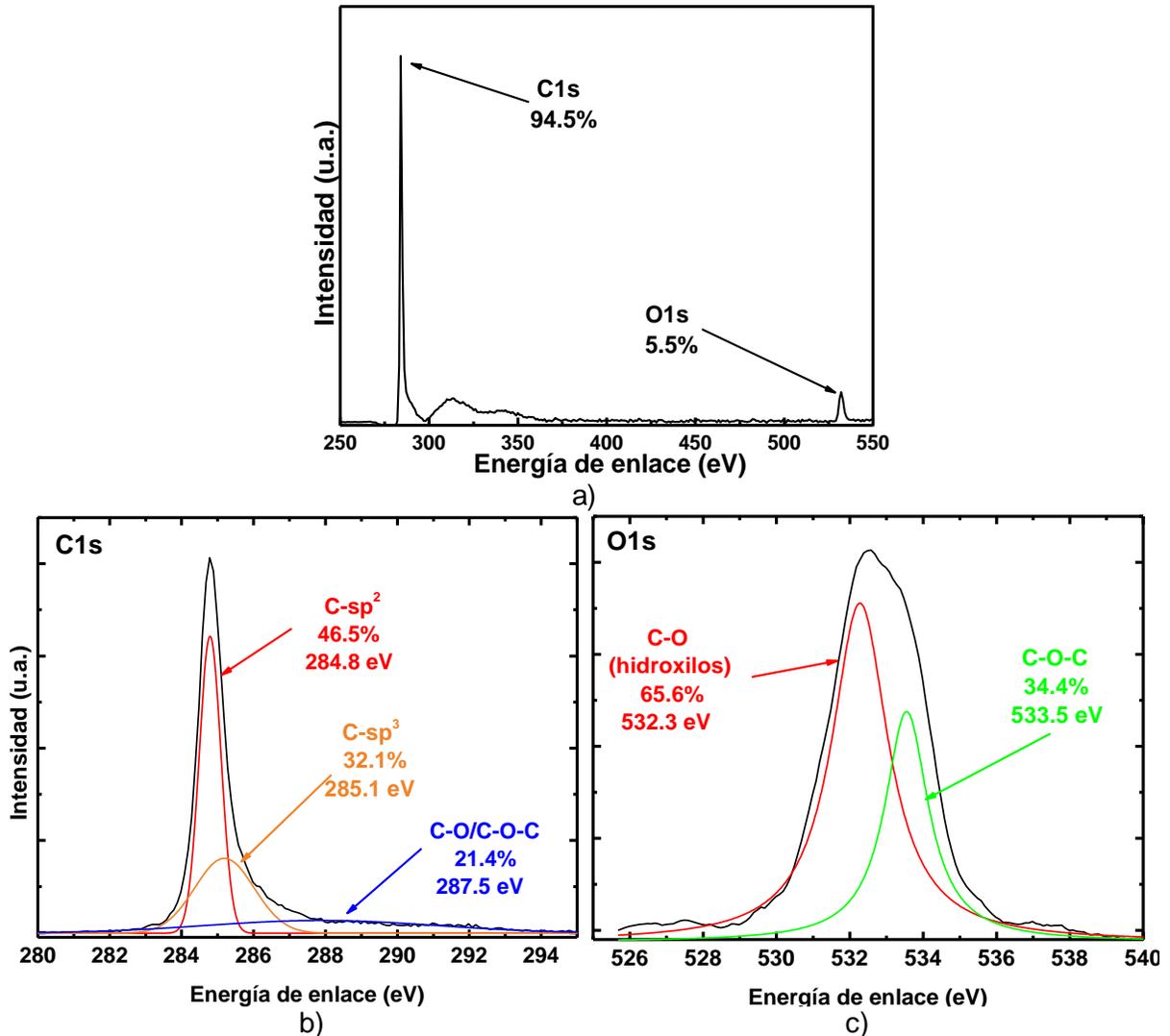


Figura 2.6. Espectros de XPS para la muestra HC. (a) general de inspección, (b) ventana de alta resolución de C1s, (c) ventana de alta resolución para el O1s.

La Figura 2.7 muestra el análisis XPS de la muestra HS. La Figura 2.7a presenta el espectro general donde se observan las bandas correspondientes al C1s y O1s de la muestra HS. La relación atómica C/O para la muestra HS fue de ~13.1, lo cual indica mayor presencia de grupos funcionales oxigenados en esta muestra, que para la muestra HC. El espectro de alta resolución para C1s se muestra en la Figura 2.7b, donde se observa una banda más ancha y hombros pronunciados respecto a lo presentado por la muestra HC, lo cual indica una mayor presencia de enlaces oxigenados. De acuerdo a la deconvolución de este orbital, las componente en 284.6 eV y 285.3 eV se atribuye a enlaces de carbono en estructuras con hibridación sp² e hibridación sp³, respectivamente [7,113,150]. A 286.5 eV (C-OH) se atribuyen grupos con enlace carboxilos e

hidroxilos), mientras que la componente a 288.5 eV (C=O) se atribuye a estructuras con enlaces, de grupos carbonilos [7,113,152]. El espectro de alta resolución para el O1s se muestran en la Figura 2.7c, el cual se observa que difiere en forma respecto al a la presentado por la muestra HC; la deconvolución de este orbital arrojó energía de enlace a 531.2 eV (C=O) asociado a los enlaces de grupos carbonilos o carboxilos [113,152,153], a 532.0 eV (C-O) asociado al enlace hidroxilo o epóxico) [113,153] y a 533.3 eV (C-O-C) a enlaces tipo éteres [113,152] y a 534.8 eV para el enlace C-O para grupos carboxílicos [113,152,153].

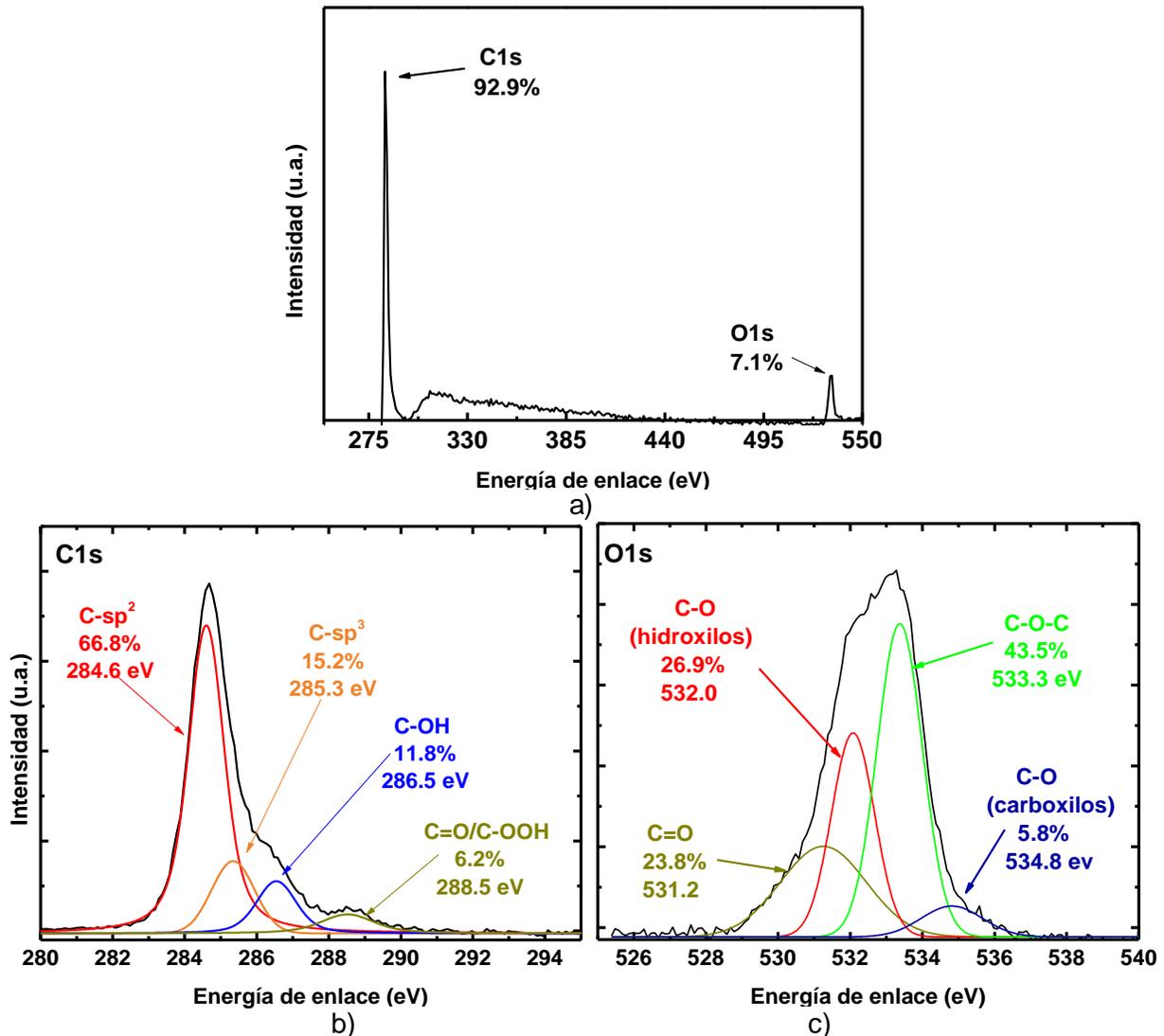


Figura 2.7. Espectros de XPS para la muestra HS. (a) espectro general de inspección, (b) espectro de alta resolución de C1s, (c) espectro de alta resolución para el O1s.

Los resultados de XPS de las muestras HC y HS, señalan que existe mayor cantidad y diversidad de grupos oxigenado en la muestra HS, ya que es apreciable para la muestra HS un ensanchamiento de la banda debido a la aparición de enlaces asociados a grupos funcionales carboxílicos (288.5 eV, 531.2 eV, 534.8 eV) los cuales no están presentes en la muestra HC. Esta

diferencia se puede atribuir al proceso de síntesis de la muestra HS que involucra oxidaciones acidas fuertes, generando grupos funcionales de tipo carboxílicos, hidroxilo y/o epoxi, como ha sido previamente reportado [7].

2.4.5 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno

Se realizó la caracterización superficial de las hojas gráficas HC y HS por medio de isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. La Figura 2.8 muestra las isotermas de los dos tipos de HGs.

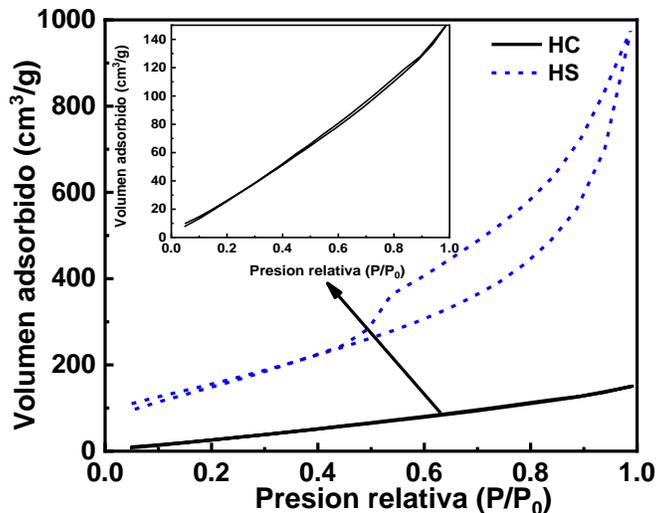


Figura 2.8. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de HC y HS.

Las muestras de hojas gráficas (HC y HS) presentan un tipo de isoterma tipo II, según la clasificación IUPAC para isotermas de adsorción [117,154]. Generalmente, este tipo de comportamiento se observa debido a la adsorción multicapa en materiales que tienen poros con abertura estrecha, alargada o que se encuentran como apilamientos de estructuras planas [154]. Las hojas de grafeno debido a su naturaleza de apilarse en capas tienen espacios o “poros” abiertos formados entre las capas que puede variar dependiendo de la nanoestructura. La adsorción se produce en “poros” formados entre las capas y en la superficie de las hojas gráficas, siendo el vaciado de estos “poros” abiertos durante la desorción el responsable del bucle de histéresis como resultado del mecanismo de condensación capilar. El ciclo de histéresis que presentan ambas muestras se puede clasificar en el tipo H3, el cual es debido a la existencia de placas o conjuntos de poros con forma de rejillas [117,155]. La muestra HS presenta volúmenes adsorbidos mucho mayores y un ciclo más pronunciado de histéresis que la HC, como resultado de una desorción más lenta del nitrógeno; este resultado es explicado como un efecto del método de síntesis obteniendo una mayor distancia entre hojas que conforman los apilados de la muestra; este comportamiento es consistente con XRD donde las distancias interplanares obtenidas para HS es de 0.724 nm pudiendo adsorber una cantidad superior de nitrógeno. Por

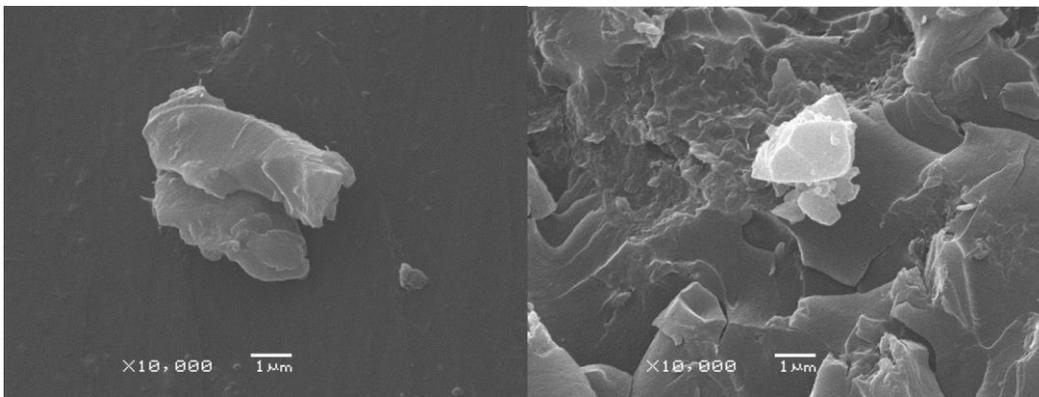
otro lado, la muestra HC presenta un ciclo de histéresis reducido debido a que la distancia entre las capas apiladas son de menor dimensión 0.343 nm (de acuerdo a XRD), por lo tanto, se espera que la cantidad de nitrógeno adsorbido sea menor respecto a la muestra HS. A partir de la región lineal ($p/p_0 = 0.05-0.35$) de los gráficos (Figura 2.8), y utilizando la ecuación BET [117], se determinó el área superficial BET (S_{BET}). Además se calcularon los valores correspondientes al área específica de mesoporo (MS_{BJH}) ambos calculados por el método BJH [116]. Los resultados de la Tabla 2.7 sugieren que las muestras HS presentan tanto mayor área superficial específica BET como área específica de mesoporo MS_{BJH} , debido a que la muestra se encuentra exfoliada y posee una distancia interplanar entre hojas grafénicas mayor (0.724 nm) para la mayoría de sus hojas, aumentando la cantidad de nitrógeno que puede adsorberse en la superficie.

Tabla 2.7. Área superficial específica BET (S_{BET}) y área específica de mesoporo (MS_{BJH}) de las HGs.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	MS_{BJH} (m^2/g)
HC	182.9	122.8
HS	726.6	441.8

2.4.6 Morfología de hojas grafénicas por microscopia electrónica de barrido

En la Figura 2.9 se muestran imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra de HGs. Se puede observar que la imagen de la muestra HC (Figura 2.9a) presenta dimensiones laterales que se encuentran entre 1.5-3 μm , lo cual se puede observar en la Figura 2.9a. Por otro lado, la micrografía SEM de la muestra HS (Figura 2.9b) se observan dimensiones laterales de estas hojas en un intervalo de 0.14-0.46 μm previamente reportadas en [7,156], como se observa en la Figura 2.9b.



a)

b)

Figura 2.9. Micrografías SEM de hojas grafénicas. a) HC, b) HS.

2.5 Propiedades electro-mecánicas de nanocompuestos híbridos

2.5.1 Microestructura de los nanocompuestos

En la Figura 2.10 se observan las micrografías ópticas de la matriz (REV) y los nanocompuestos con únicamente NTC (NT100), con HGs (HC100 y HS100) e híbridos (HC# o HS#, ver tabla 2.2). Para la micrografía REV se puede ver que la luz se transmite a través de la matriz sin nanoestructuras, sin dejar indicación alguna de la generación de caminos, más que algunas burbujas. Se puede observar que todos los nanocompuestos (NTC, HC, HS e híbridos) presentan distribuciones homogéneas en la matriz, sin embargo, debido a la diferencia en su morfología (relación de aspecto, área superficial, número de capas para el caso de las HGs) las dispersiones presentan comportamientos diferentes. Los nanocompuestos con solo NTC (NT100) presentan la mejor dispersión de todas las nanoestructuras de carbono, ya que es notable la presencia de aglomerados homogéneamente distribuidos con dimensiones $<10\ \mu\text{m}$, en comparación a las micrografías de otros nanocompuestos. Por otro lado, las micrografías de las hojas grafénicas (HC y HS, última columna), también presentan una distribución bastante uniforme, pero con tamaños de aglomerado significativamente mayores. Comparando la morfología entre ambas HGs, está claro que HS produce un tamaño de aglomerado más grande (algunos de ellos $>25\ \mu\text{m}$) que HC (aglomerados entre $10\text{-}20\ \mu\text{m}$). Esto es consistente con las observaciones de SEM y podría explicarse por el hecho de que los HS tienen una superficie más grande, lo que maximiza las interacciones de van der Waals. Además, las HS tienen pocas capas (~ 4 o 5) y se espera que generen más inestabilidad termodinámica y un aumento de las interacciones $\pi\text{-}\pi^*$ entre las hojas grafénicas, favoreciendo el apilamiento y la formación de aglomerados [68,157]. Los materiales híbridos tienen una morfología y un grado de dispersión que depende de la concentración relativa de cada nanoestructura; se observan aglomerados más pequeños con mejor dispersión y distribución para híbridos con hojas de HC y con mayor cantidad relativa de NTCs.

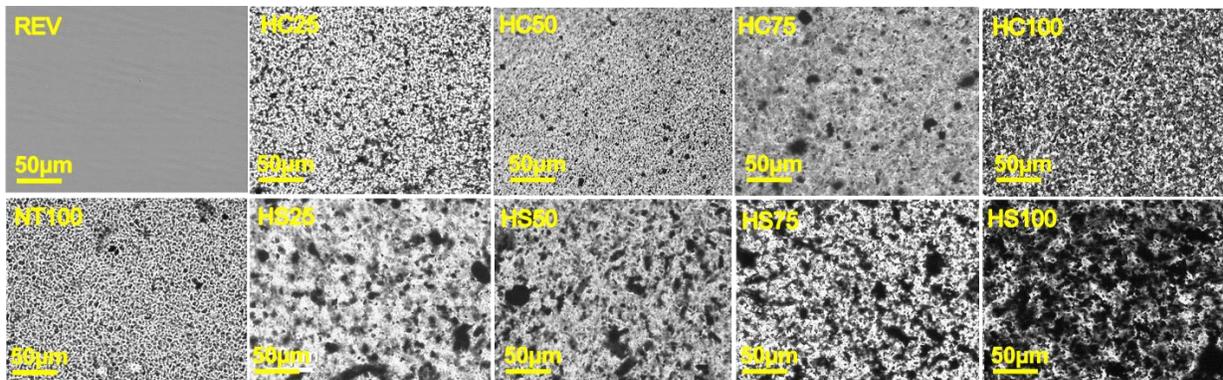


Figura 2.10. Micrografía óptica de la dispersión de nanoestructuras en los nanocompuestos.

La Figura 2.11 muestra las micrografías electrónicas de la superficie de fractura de los nanocompuestos ensayados. La primera fila muestra nanocompuestos con solo NTCs (izquierda), HC (centro) y HS (derecha), mientras que los nanocompuestos híbridos se muestran en la segunda y tercera fila. De acuerdo con las micrografías ópticas (Figura 2.10), en algunas micrografías los NTCs se observan individualmente y mejor dispersos que los HGs. Los nanocompuestos con HGs muestran pilas de varias hojas, con aglomeraciones más grandes para HS. Se cree que esto se debe al hecho de que las hojas HS están exfoliadas y tienen un área superficial significativamente mayor que las hojas HC (ver Tabla 2.1), generando elevadas fuerzas electrostáticas y de van der Waals, las cuales promueven la aglomeración y las interacciones entre hojas gráficas. Los nanocompuestos híbridos presentan características que dependen de la concentración relativa de cada nanoestructura. A medida que aumenta la concentración relativa de HGs, se producen aglomerados más grandes. A concentraciones intermedias (HC50 y HS50), las micrografías capturan la presencia de NTCs en contacto (que sobresalen) con las HG (ver óvalos punteados).

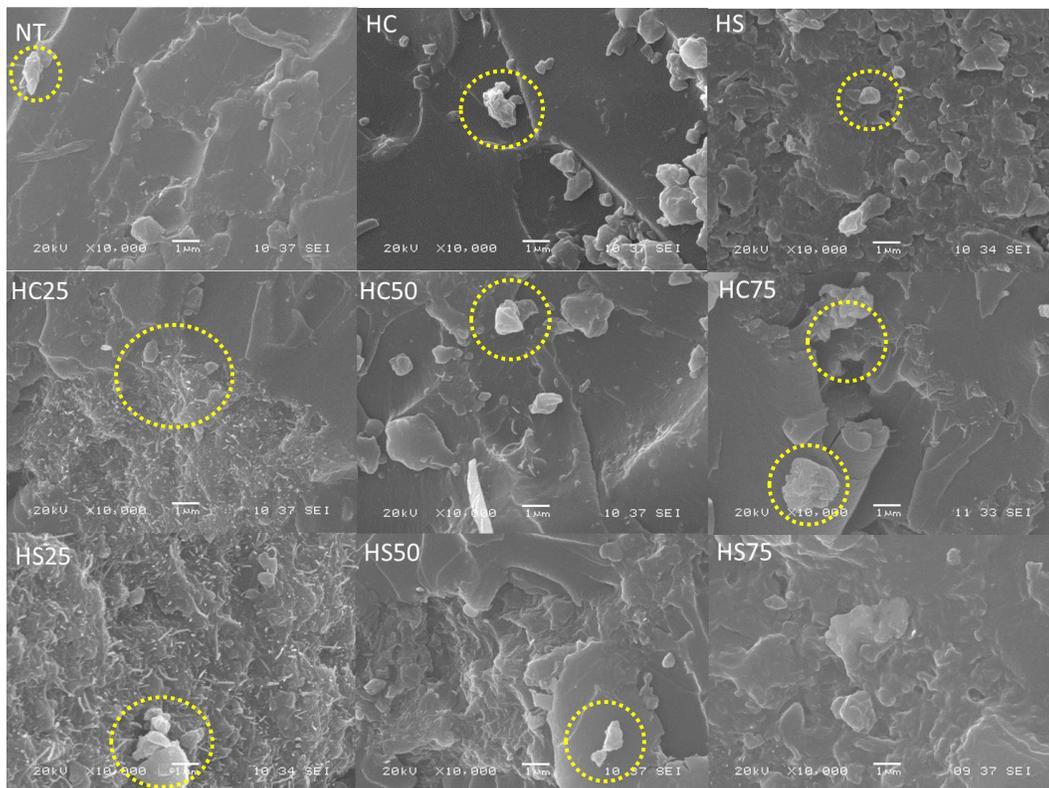


Figura 2.11. Micrografía SEM de la zona de fractura en pruebas de flexión

2.5.2 Conductividad eléctrica

La Figura 2.12 muestra la conductividad eléctrica (σ_e , en S/m) de los nanocompuestos en función de la concentración relativa de HGs (ϕ_R). Excepto por los triángulos azules que representan NT75 ($\phi_T=0.525$), NT50 ($\phi_T=0.35$) y NT25 ($\phi_T=0.175$), ver Tabla 2.2, todos los demás nanocompuestos tienen un ϕ_T fijo=0.7% en peso. De acuerdo a la Figura 2.12a, el nanocompuesto con solo NTC ($\phi_R=0\%$) presenta la conductividad eléctrica más alta (1.55×10^{-1} S/m), encontrándose este valor dentro del intervalo reportado en la literatura para nanocompuestos de resina éster vinílica con nanotubos de carbono de pared múltiple [158,159]. Los nanocompuestos con hojas gráficas ($\phi_R=100\%$) presentaron las menores conductividades (1.76×10^{-9} S/m para HS, 2.12×10^{-9} S/m para HC) de todo el grupo de muestras estudiadas, siendo hasta 8 órdenes de magnitud menor en comparación a los nanocompuestos con NTC. Este resultado puede ser explicado debido a la morfología en forma de placas u hojuelas bidimensionales y las reducidas dimensiones laterales que presentan las hojas gráficas, lo que da lugar a que las redes conductoras formadas (menores interconexiones) por las hojas gráficas sean menos eficientes que las generadas con los NTCs [160,161]. Esto puede correlacionarse con la última columna de la Figura 2.10, ya que una morfología con grandes tamaños de aglomerado y gran espaciamiento entre aglomerados no favorece la conductividad eléctrica, esto es evidente en los híbridos, como veremos a continuación. Además, al procesar el nanocompuesto, las HGs pueden plegarse o enrollarse fácilmente (ver Figura 2.11), lo que reduce su relación de aspecto efectiva [162-164]. La conductividad eléctrica de los nanocompuestos con solo HGs no está lejana de la presentada por la resina pura (3.45×10^{-12} S/m), indicando que para estos nanocompuestos no se ha producido la percolación eléctrica. Otros trabajos que utilizan resinas termofijas han indicado concentraciones de al menos 5% en peso para lograr la percolación con HGs [165,166], pero en nuestro caso, concentraciones totales superiores al 0,7% en peso ocasionan que el material sea extremadamente viscoso. Para los nanocompuestos con nanoestructuras híbridas, conforme se reduce la concentración relativa de NTC respecto a HGs se observa una reducción en la conductividad eléctrica. Este comportamiento puede ser explicado por efecto de la morfología tubular y alta razón de aspecto unidimensional existente en los NTCs favoreciendo la formación de redes conductoras. Para obtener mayores inferencias sobre las posibles interacciones entre las HGs y los NTCs, se analizaron tres compuestos adicionales con solo NTC (NT75, NT50 y NT25), empleando la misma cantidad de NTCs que cada compuesto híbrido, consulte la Tabla 2.2. Por ejemplo, el nanocompuesto etiquetado como NT75 (contiene únicamente NTC con $\phi_T=0.525\%$ p/p, $\phi_R=0$) tiene la misma cantidad de NTCs que los nanocompuestos híbridos con $\phi_R=0.25$ (HS25 y HC25). De no existir ninguna interacción entre HGs y NTCs, se esperaría que

la conductividad de los híbridos HC25 o HS25 ($\phi_R=0.25$) sea similar a la conductividad de los NT75, partiendo de la premisa de que ambas muestras contienen la misma cantidad de NTC. Lo mismo ocurre para las parejas HX50 y NT50, HX75 y NT75. Sin embargo, como se observa en la Figura 2.12a la conductividad de los nanocompuestos con solo NTC (triángulo sólidos azules), siempre es menor que la de sus híbridos correspondientes. Este efecto es más evidente para $\phi_R=0.75$, la conductividad de los híbridos es de hasta ~ 2 órdenes de magnitud mayor que la de su nanocompuesto correspondientes NT25. Esto confirma que existe una interacción colaborativa entre los NTCs y HGs en la formación de las redes híbridas. Favoreciéndose, esta interacción cuando la concentración de HGs es muy elevada respecto a la de los NTCs, al menos, desde el punto de vista de la conductividad eléctrica. Sin embargo, el uso de la palabra "sinérgico" requiere un examen más detenido, y esto se aborda en las Figs. 2.12b y 2.12c utilizando propuestas de modelos micromecánicos. Se propone un modelo en serie convencional en la Ec. (2.8a) (SNS) y su versión paralela, Ec. (2.8b) (PNS), representando solo el límite teórico, lejano a los valores medidos, debido a sus condiciones idealizadas. Los modelos semiempíricos SNC (Ec. (2.10a)) y PNC (Ec. (2.10b)) representan comportamientos menos idealizados debido al uso de datos de entrada medidos para los nanocompuestos con solo HGs y solo NTC, utilizados para la calibración de los puntos finales de la curva ($\phi_R=0$ y $\phi_R=1$). El modelo en serie semiempírico (SNC, Ec. (2.10a)) proporciona el mejor ajuste, y dado que simplemente representa la suma ponderada del efecto de cada nanocompuesto, se utilizará aquí como el límite que define el criterio entre una interacción "colaborativa" o "sinérgica". En la literatura, la palabra sinérgico se ha usado de manera apresurada sin el rigor necesario. Frecuentemente el hecho que los nanocompuestos híbridos presenten mejores conductividades que los nanocompuestos con hojas gráficas (como es el caso de los resultado de la Figura 2.12a, de este trabajo) ha sido referido como un efecto "sinérgico", o ellos simplemente no comparan la propiedad requerida a la misma concentración total de relleno [94,103,167,168]. Para un análisis más profundo y un criterio más cuantificable del término, se propone aquí utilizar la regla semi-empírica de mezclas de la Ec. (2.10a) como marco de referencia para la delimitación de las áreas de interacción, como se muestra en la Figura 2.12c.

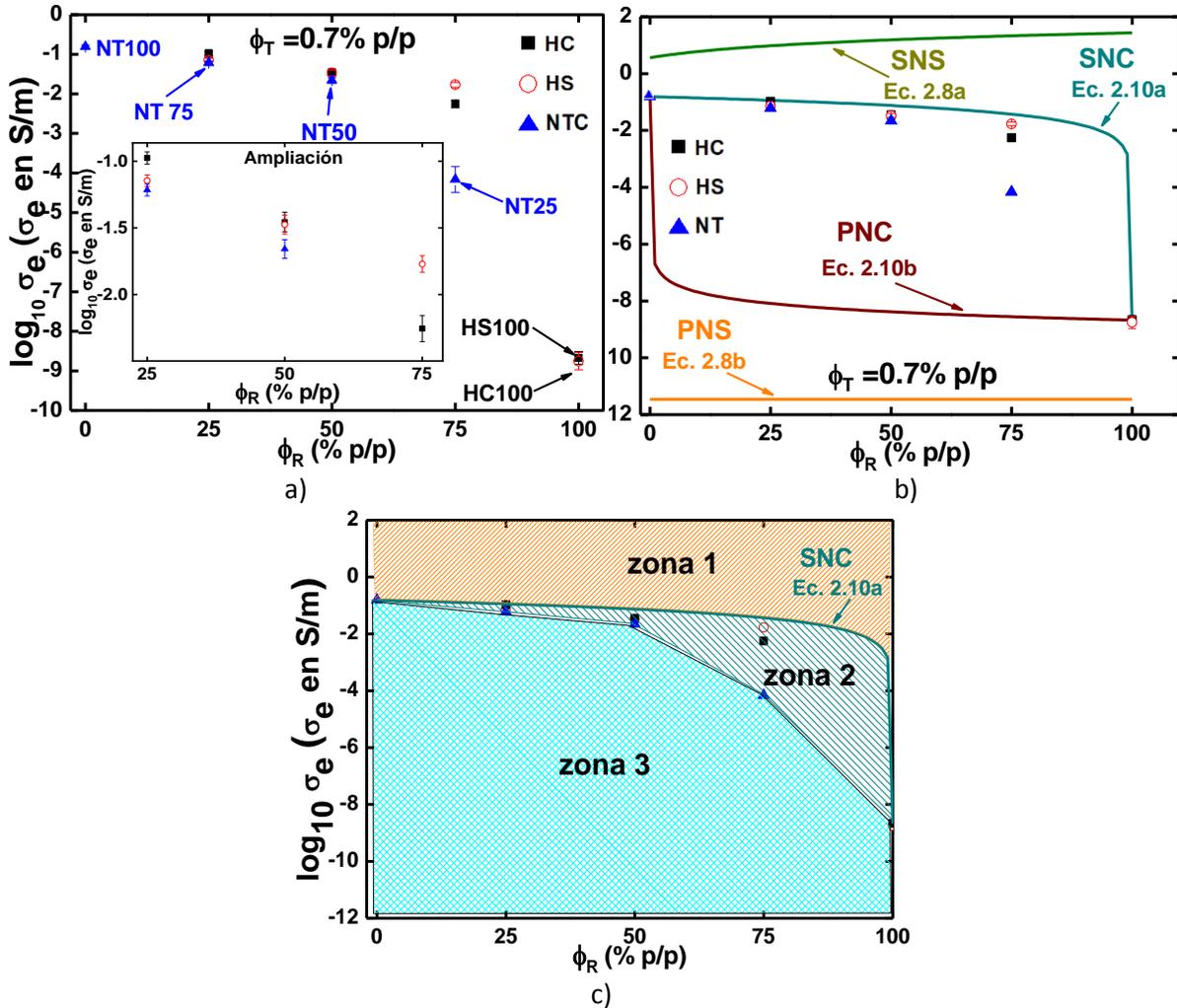


Figura 2.12. Respuesta del comportamiento eléctrico de nanocompuestos híbridos.
a) conductividad eléctrica, b) comparación entre modelos micromecánicos,
c) propuestas de zonas de interacción.

Como puede observarse en la Figura 2.12c, la Ec. (2.10a) y los datos medidos para nanocompuestos con solo NTC permiten la definición de tres zonas de interacción. La zona 1, se refiere a una zona por encima de la Ec 2.10a y corresponde a la zona de interacción sinérgica, ya que en esta zona existe un efecto total (conductividad) que es mayor que la suma ponderada de los efectos de los elementos individuales [169]. La zona 2; corresponde a conductividades que se encuentran por debajo de las predichas por la Ec. (2.10a) pero por encima de los valores de conductividad de los correspondientes nanocompuestos con solo NTC, esta zona corresponde a una zona de interacción colaborativa, es decir, la conductividad del compuesto es mayor que la de los efectos de los elementos individuales, pero no mayor a la suma ponderada del híbrido considerando la contribución de cada nanoestructura (Ec. 2.10a). La zona 3 corresponde a una zona donde la conductividad del híbrido es menor que la de los nanocompuestos solo con NTC

a su concentración correspondiente de NTC. Entonces, podemos asumir que, en esta zona los NTCs gobiernan la formación de la red (con poca o nula interacción de las HGs) o que las HGs pueden incluso proporcionar una contribución "negativa", desde el punto de vista de la conductividad eléctrica. De acuerdo a este análisis, las interacciones entre ambas nanoestructuras (y la matriz) caen dentro de la zona 2, es decir, se presentan interacciones colaborativas.

2.5.3 Propiedades mecánicas

En la Figura 2.13 se presentan las curvas esfuerzo (σ)-deformación (ε) de los nanocompuestos estudiados. Todos los nanocompuestos presentaron un comportamiento frágil, típico de compuestos con matrices termofijas [119,170]. Los nanocompuestos solo con NTC ($\phi_R=0\%$) presentaron una ε , σ , y E ligeramente mayores que las presentadas por la matriz sola (REV). Por otro lado, los nanocompuestos con solo hojas grafénicas (HC100, HS100), presentaron comportamientos dependientes de la morfología de hoja empleada, lo cual fue previamente reportado [68,165]. En general, los nanocompuestos con HC presentaron mejores propiedades mecánicas que aquellos con HS, como puede observarse en la Figura 2.13. El parámetro dominante de las hojas grafénicas que gobierna la respuesta mecánica de los nanocompuestos, es a mayor dimensión lateral y sus propiedades fisicoquímicas, como se listan en la Tabla 2.1. La mayor área superficial de la hoja HS es un aspecto positivo de la nanoestructura debido a puede favorecer funcionalizaciones, pero también podría generar mayor tendencia a las aglomeraciones en nanocompuesto sin funcionalizar. Esto origina que, en ocasiones, los valores de ε , σ puedan llegar a ser incluso menores que la resina sola. Como se observó en la Figura 2.10, las hojas HC presentan aglomerados más pequeños y mejores distribuciones en la matriz que las HS. Los compuestos que presentaron mejores propiedades mecánicas son HC75 ($\phi_R=75\%$), esto quiere decir, que una pequeña cantidad de nanotubos mezclados con altas concentraciones de hojas grafénicas, con una adecuada dispersión de ambas nanoestructuras puede resultar beneficioso para mejorar las propiedades mecánicas de los nanocompuestos poliméricos.

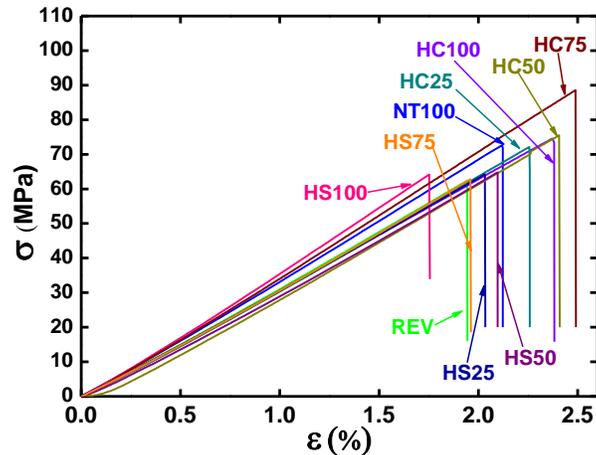


Figura 2.13. Respuesta mecánica a flexión de nanocompuestos a diferentes concentraciones de hojas gráficas multicapas (HC y HS).

La Figura 2.14 resume las propiedades mecánicas a flexión obtenidas de las curvas σ - ϵ , capturando la deformación flexural última (ϵ , Figura 2.14a), la resistencia flexural máxima (σ_{max}), y el módulo de elasticidad (E) de estos materiales. La línea verde punteada horizontal representa los valores de la resina éster vinílica sola (REV). Nanocompuestos con solo NTC ($\phi_r=0$) presentan ligeras mejoras para ϵ , σ y E en comparación a compuestos con únicamente REV. Por otra parte, los compuestos con solo HGs ($\phi_r=1$) presentan un comportamiento que depende del tipo de hojas gráficas utilizada. En general los nanocompuestos híbridos con las hojas HC presentan mejores propiedades mecánicas que con las hojas HS. La diferencia de comportamiento entre ambas hojas puede deberse a las mayores dimensiones laterales de HC, así como a una dispersión más homogénea de este tipo de hoja. Esto provoca que, para cargas con HGs elevadas, las propiedades mecánicas sean inferiores a las de REV.

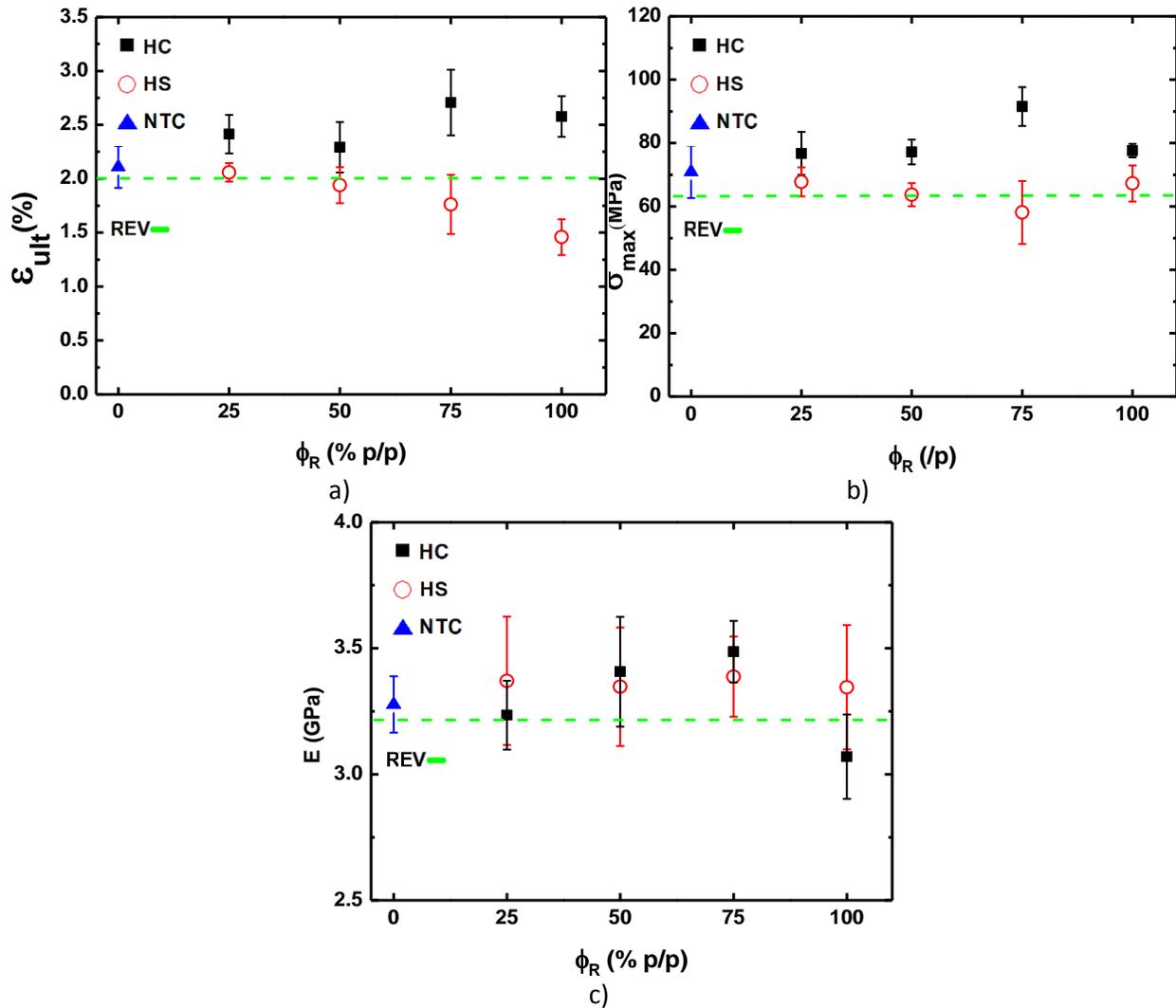


Figura 2.14. Propiedades mecánicas a flexión de los nanocompuestos como función de la concentración relativa de las nanoestructuras.
a) deformación última, b) esfuerzo máximo, c) módulo elástico.

2.5.4 Respuesta piezorresistiva a flexión

El cambio fraccional de la resistencia eléctrica de los nanocompuestos durante el ensayo a flexión (respuesta piezorresistiva) se graficó en la Figura 2.15 para cada concentración relativa de los nanocompuestos ensayados hasta la fractura. A cada probeta se le fue colocado dos pares de electrodos (un par en la cara superior sometida a compresión (-) y un par en la cara inferior sometida a tensión (+), ver Figura 2.2a), se generaron dos curvas por cada probeta de flexión ensayada como puede observarse en la Figura 2.15. La curva piezorresistiva de los nanocompuestos REV, HS y HC, no es reportada, debido a que estos compuestos no alcanzaron la conductividad mínima requerida para esta prueba, ($R_0 > G\Omega$). Ejemplos de curvas electromecánicas de doble eje vertical (σ y $\Delta R/R_0$ vs. ϵ) para nanocompuestos híbridos

seleccionados (HS75 Y HS75) se pueden ver en el Apéndice A. Puede observarse en la Figura 2.15 que la cara a compresión (-) presenta una sensibilidad (pendiente) menor que la cara a tensión (+) para todos los compuestos examinados. La cara a compresión (-) presentó cambios de resistencia relativa pequeños y negativos (ceranos a cero) para la mayoría de los nanocompuestos, excepto para HC75 (-) y HS75 (-); (ver Figura A1 en el apéndice A). La cara sometida a tensión (+), presentó en los ensayos a flexión cambios positivos y mayores de resistencia relativa ($\Delta R/R_0$). El comportamiento piezorresistivo de la muestra sola con nanotubos de carbono (NTC), fue tomado como referencia, debido a que ya existen estudios amplios sobre esta nanoestructura en matrices termofijas sometidas a ensayos a tensión directa [119,158,171,172], y flexión [166,171,172], aunque en menor cantidad de estudios para este último tipo de ensayo mecánico. Para estas muestras (NT100) el cambio en la resistencia relativa en la cara a compresión es cercano a cero ($\sim -0.5\%$), debido a que los cambios en la distancia efectiva entre los NTCs o en las proximidades de la cara de compresión son pequeños. Sin embargo, para la cara sometida a tensión, el cambio máximo en $\Delta R/R_0$ es $\sim 2\%$, indicando una importante reconfiguración de los caminos conductores de los NTCs y un incrementando la resistencia de tunelamiento por efecto del distanciamiento entre los nanotubos [104,158,159]. Los nanocompuestos híbridos HC25 (Figura 2.15a) y HS25 (Figura 2.15b) presentan un comportamiento piezorresistivo muy similar a los nanocompuestos con solo NTCs, esto significa que a bajas concentraciones relativas de HGs, los nanotubos de carbono gobiernan fuertemente la respuesta piezorresistiva de los nanocompuestos híbridos. Al incrementar la concentración relativa de HC (Figura 2.15a) o HS (Figura 2.15b), la red híbrida generada, juegan un rol determinante en la respuesta piezorresistiva, ya que se presentan sensibilidades más elevadas (valores de $\Delta R/R_0$ para ϵ similares) al incrementar el contenido de hojas grafénicas. Los valores más elevados de $\Delta R/R_0$ ocurrieron para las muestras con la concentración relativa del 75% de hojas grafénicas, particularmente para HC75. Esto indica que para concentraciones relativas altas de hojas grafénicas, la interacción entre las HGs y los NTCs modifica las redes tridimensionales de conducción durante la deformación. Es importante tener en cuenta que para la cara a compresión de algunas muestras (por ejemplo, HS75 (-), ver Figura A1, en el apéndice A), se obtuvieron valores ligeramente negativos de $\Delta R/R_0$ para deformaciones ($0 \leq \epsilon \leq 0.5\%$), que luego cambiaron a positivo para deformaciones más grandes. Esto indica que las distancias efectivas entre las nanoestructuras de carbono disminuyen, lo que es consistente con el concepto para compresión pura. Sin embargo, a mayores deformaciones, pueden producirse traslaciones y rotaciones laterales (tridimensionales, 3D) de las nanoestructuras dentro de la probeta de flexión, así como efectos cortantes que crean por un estado combinado de esfuerzos, lo que da como

resultado una competencia entre la reducción y el aumento de las distancias efectivas (3D). Este fenómeno está influenciado por el tipo de nanoestructura y sus dimensiones laterales, y en nuestro caso se observó principalmente en las hojas HS, (ver Figura A1 en el apéndice A).

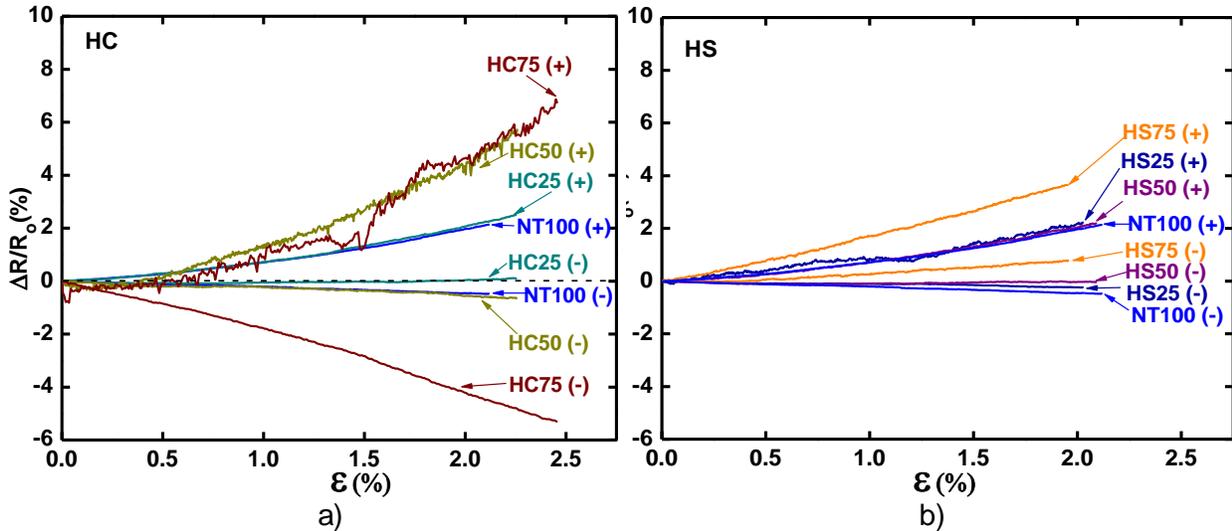


Figura 2.15. Respuesta piezorresistiva a flexión para ambas caras (+ y -) de las probetas para nanocompuestos híbridos con diferentes concentraciones relativas de nanoestructuras de carbono. a) nanocompuestos con HC b) nanocompuestos con HS.

Utilizando las curvas piezorresistivas de los nanocompuestos se calcularon los factores de galga como la pendiente de la curva $\Delta R/R_0$ vs ϵ en zonas aproximadamente lineales, correspondientes a la respuesta de las caras a tensión (k^T) y compresión (k^C). Ya que para algunos grupos de muestras (principalmente con HS) la cara a compresión mostró cambios de tendencia $\Delta R/R_0$ importantes en todo el intervalo de ϵ , el factor de galga a compresión fue dividido en dos intervalos, $0 \leq \epsilon \leq 0.5\%$ (k_1^C), $1 \leq \epsilon \leq 2\%$ (k_2^C). Esto no fue necesario para k^T ya que la tendencia del lado a tensión era bastante lineal, por lo que k^T se calculó para $0 \leq \epsilon \leq 2\%$. La Figura 2.16 presenta estos factores de galga (en promedio y con desviaciones estándar) calculadas tanto para la cara a compresión (-) y tensión (+) de las probetas sometidas a flexión. Para la cara a compresión (Figura 2.16a y 2.16b), las sensibilidades piezorresistivas para los híbridos con las hojas HC y HS para $\phi_R=0.25$ y $\phi_R=0.50$ son pequeñas (en su mayoría positivas y con algunas K_2^C negativas) y numéricamente similares a la de los nanocompuestos con nanotubos. Para $\phi_R=0.75$, las sensibilidades a compresión son ~ 2.3 en ambas zonas de HC, mientras para las HS se observan valores ~ 0.25 para $\epsilon=0-0.5\%$ y valores de ~ 0.35 para $\epsilon=1\%-2\%$. La sensibilidad piezorresistiva medida en la cara a tensión (Figura 2.16c) presentó una tendencia positiva creciente, conforme aumenta la ϕ_R independientemente del tipo de hoja gráfenica. Esta tendencia puede deberse al aumento de interacciones y contactos HG-NTC al aumentar la concentración de HG. También puede observarse en la Figura 2.17c que los híbridos con ambas hojas gráficas presentan

sensibilidades piezorresistivas mayores que la referencia NT100 ($\phi_R=0$), siendo siempre mayores los valores de HC. El mayor factor de galga (~ 3.3) es obtenido para los nanocompuestos con las hojas HC a la mayor cantidad relativa de hojas ($\phi_R=0.75$), en la cara a tensión. En general, se observa que el factor de galga de las caras a compresión y tensión en ensayos a flexión es menor, en comparación a otros trabajos que utilizan ensayos a tensión directa (mancuernas o huesitos) o a compresión (bloques) [21,119,158,166]. La diferencia es que durante el ensayo a flexión coexisten fuerzas de tensión y compresión (esfuerzos), lo que genera tanto curvaturas, como traslaciones y rotaciones de las nanoestructuras que conforman las probetas, no solo a lo largo de la dirección longitudinal (X, en la Figura 2.2), sino también en la transversal (Y y Z), ver [165,171,172].

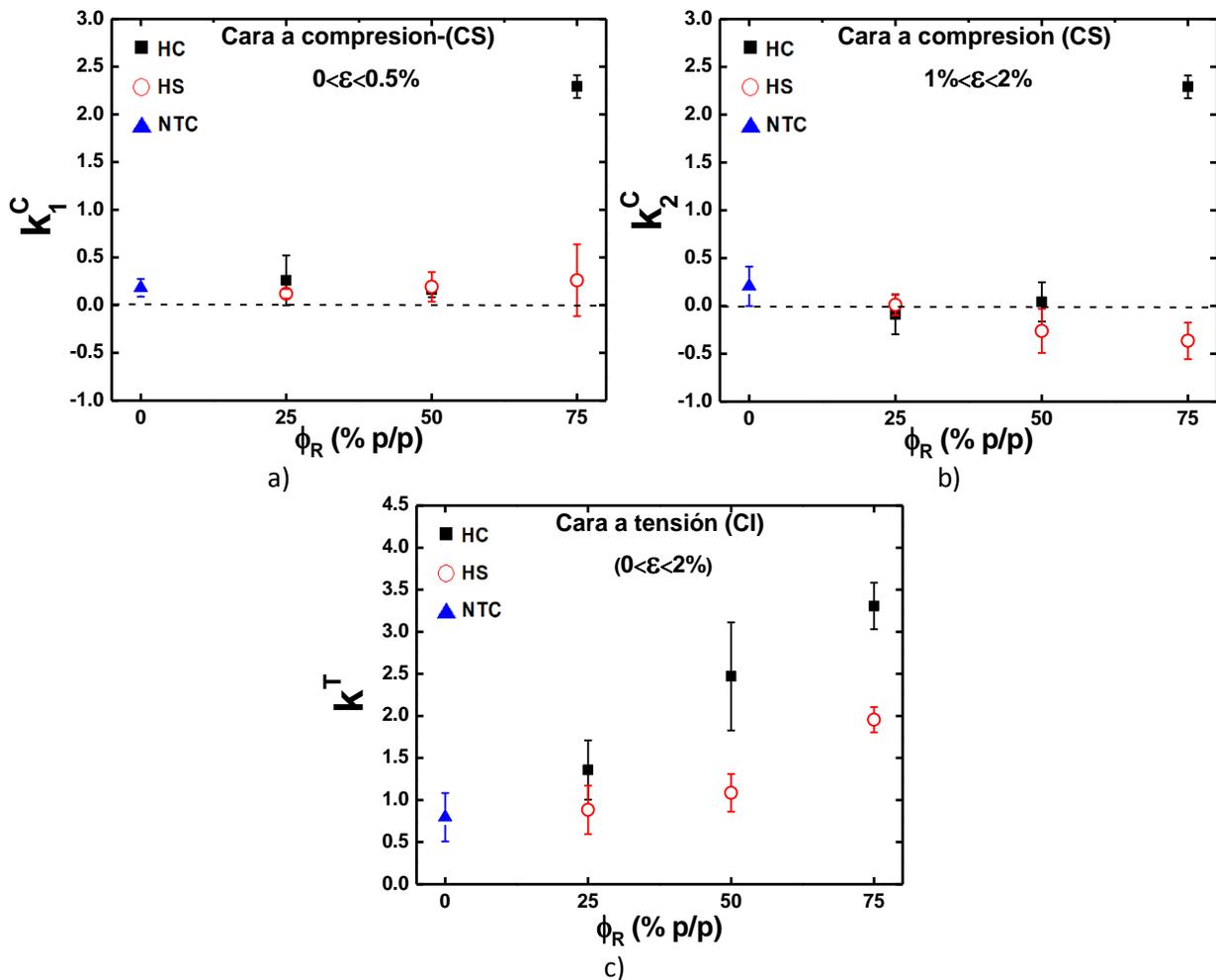


Figura 2.16. Factores de galga promedio medidos en la cara tensión y compresión.
a) cara a compresión para $0 \leq \epsilon \leq 0.5\%$, b) cara a compresión para $1\% \leq \epsilon \leq 2\%$,
c) cara a tensión para $1\% \leq \epsilon \leq 2\%$.

2.5.5 Discusión del comportamiento piezorresistivo

La respuesta piezorresistiva en los nanocompuestos híbridos (Figura 2.15 a 2.16) está relacionada con los factores morfológicos de las nanoestructuras, su concentración relativa, su dispersión (Figura 2.10 y 2.11) y las propiedades fisicoquímicas de dichas nanoestructuras (Tabla 2.1). Dentro de los factores morfológicos se encuentran su geometría (1D, 2D), dimensiones laterales y el número de capas. Dichos factores son trascendentales debido a que determinan el mecanismo de formación de las redes conductoras tridimensionales, que a su vez se explican ayudándose de teorías de volúmenes excluidos y teorías de tunelamiento de electrones [21,104]. Esta relación de los factores morfológicos se basa en que los híbridos difirieron en comportamiento eléctrico y piezorresistivo dependiendo del tipo de hoja utilizada, presentando sensibilidades más elevadas los compuestos híbridos con hojas de dimensiones laterales mayores (HC, Tabla 2.1). En lo que respecta a la dispersión los compuestos híbridos con hojas grafénicas dispersas de modo más homogéneo (HC) presentaron la mayor sensibilidad. Esta mejor dispersión y distribución (ante el mismo método de procesamiento) se debe en último a las propiedades fisicoquímicas de las hojas grafénicas, en especial a su menor área superficial y número de capas, aunque estas no estén exfoliadas. En lo que respecta a la concentración relativa de las hojas, se observa que a medida que se aumenta, el efecto híbrido se hace más latente, disminuyendo la dominancia de la respuesta de la red de nanotubos (como lo es para ϕ_R bajos). Además, dependiendo de la morfología de cada hoja la interacción y formación de redes conductoras con los NTCs en los híbridos también diferirá, lo cual puede ser explicado por la teoría del volumen excluido [21]. La teoría de volumen excluido establece que volúmenes excluidos elevados generan redes conductoras poco empaquetadas, es decir, con pocos caminos conductores redundantes. Por ello, al aplicar pequeños esfuerzos y deformaciones, este tipo de redes conductoras de alto volumen excluido responderán generando cambios en la resistencia eléctrica. Este argumento está de acuerdo con las mayores dimensiones laterales de la HC sobre la HS. Los resultados arrojan también que las respuestas piezorresistivas para bajas concentraciones relativas de híbridos está dominada por la red de los nanotubos de carbono, sin embargo, a medida que la concentración relativa de hojas aumenta, la respuesta piezorresistiva pasa de ser solamente efecto de la morfología de los NTCs a ser una cooperación de interacciones entre las hojas y los NTCs.

Capítulo 3: Propiedades electro-mecánicas de materiales compuestos modificados con híbridos de hojas grafénicas y nanotubos de carbono funcionalizados

Este capítulo aborda la funcionalización de las hojas grafénicas y los nanotubos de carbono con el fin de promover la formación de un material híbrido, y la consecuente caracterización electro-mecánica de los materiales poliméricos resultantes. De acuerdo a los resultados obtenidos en el Capítulo 2 en cuanto a la caracterización de las hojas grafénicas, las hojas del tipo HS (Tabla 2.1) fueron seleccionadas para el estudio de funcionalización descrito en este capítulo. Esto debido principalmente a que estas hojas son de pocas capas, encontrándose exfoliadas, poseen áreas superficiales elevadas y presentan una mayor cantidad de grupos funcionales y sitios reactivos para la creación de puntos de anclaje químico. Sin embargo, fue necesario sintetizar un nuevo lote de hojas grafénicas a partir de grafito comercial para su posterior funcionalización con PEI. Debido a la fuerte relación estructura-propiedad de las HGs con su síntesis, este nuevo lote fue caracterizado de nuevo, lo cual se describe en el Apéndice B. En este capítulo se presenta un estudio sobre la funcionalización de las hojas grafénicas de pocas capas (HS) y nanotubos de carbono multicapa (NTC) para promover la generación de nanoestructuras híbridas. Los NTC fueron oxidados mediante una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico, mientras que las HS fueron funcionalizadas con polietilenimina ramificada (PEI), investigando el papel de la concentración de PEI. Adicionalmente, se investiga si la funcionalización de las nanoestructuras de carbono incide en las propiedades eléctricas y piezorresistivas para el auto-sensado de deformación en nanocompuestos de matriz polimérica (éster vinílica), a una concentración total (ϕ_T) de relleno de 0.7% p/p y una concentración relativa (ϕ_R) del 0.50 de HS respecto a los NTCs oxidados.

3.1 Materiales

Las hojas grafénicas de pocas capas (HS) fueron sintetizadas a partir de hojuelas de grafito comercial de alta pureza mediante el uso del método de Brodie modificado. Como agentes oxidantes se usaron ácido nítrico (HNO_3) y clorato de potasio (KClO_3), seguidos de una exfoliación y reducción térmica en un horno a 1000°C en atmósfera de N_2 [7]. Las hojas grafénicas obtenidas son estructuras exfoliadas de pocas capas (distancia entre hojas de entre ~ 0.7 - 1.05 nm) con apilamientos entre 5-8 de hojas grafénicas. En cuanto a las dimensiones laterales, fueron aproximadas a una geometría elíptica (ver, Apéndice B) se obtuvo una media de $3.80 (\pm 1.50)$ μm para el eje menor (a) y $5.98 (\pm 2.20)$ μm para el eje mayor (b). La razón Raman I_D/I_G de estas HSs es de 0.75, la razón C/O medida por XPS es de 3.55 y su área superficial (BET) es de $598 \text{ m}^2/\text{g}$. Los nanotubos de carbono que se utilizaron para este estudio (denominados por simplicidad NTC)

son de pared múltiple, producidos por el método de deposición química por combustión en fase de vapor (pureza mayor del 95%), y adquiridos comercialmente de la compañía Cheap Tubes Inc. (Cambridgeport, USA). Estos nanotubos de carbono presentan un diámetro interno entre 4-6 nm, diámetro externo de entre 20-40 nm (diámetro promedio de 29 nm), número de capas >20, área superficial (BET) de 110 m²/g, y razón C/O (XPS) de 17.2. Para la funcionalización fue utilizada una solución acuosa de polietilenimina (PEI) ramificada con peso molecular promedio en número (Mn) de 600, densidad de 1.05 g/cm³, de la marca Sigma Aldrich (Misuri, USA). [173]. Se utilizó una resina éster vinílica comercial (REV) como matriz de la marca "Derakene Momentum 470-300" fabricada por Ashland Inc. (Covington, USA) con una densidad de 1.08 g/mL, viscosidad de 325 cps y un contenido de estireno del 33 % p/p.

3.2 Síntesis de hojas grafénicas

Para la síntesis de las hojas grafénicas fue necesario colocar 100 ml de ácido nítrico fumante (HNO₃) en un matraz de fondo plano de doble capa con doble cuello esmerilado para mantener una temperatura constante de 0 °C, debido a que se agregaron lentamente 40 g de clorato de potasio (KClO₃), esta reacción es altamente exotérmica. Por último, se agregaron 5 g de grafito comercial para su oxidación, la reacción se llevó a cabo por 21 h. Posteriormente, la mezcla HNO₃-KClO₃-óxido de grafito fue diluida en 1750 ml de agua destilada para reducir la acidez de la disolución, dejando precipitar por 24 h. Fue separado el precipitado del sobrenadante y se procedió a dividirlo en tubos de centrifuga, para lograr precipitar el óxido de grafito. Se realizaron lavados adicionales en los tubos de centrifuga sedimentando a 10000 rpm por 20 min, hasta lograr un pH cercano al neutro. El óxido de grafito obtenido fue secado en una estufa de convección por 24 h. La exfoliación y reducción térmica se realizó depositando óxido de grafito en un tubo de cuarzo de 60 cm de longitud con atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 200 ml/min, el cual se introdujo por 20 s en un horno horizontal, el cual fue calentado usando una razón de calentamiento de 12 °C/min durante 2 h hasta llegar a 1000 °C. Para esta prueba solo se exfolió y redujo térmicamente 1 g de óxido de grafito a la vez debido a la sobrepresión generada en el tubo de cuarzo al momento de realizar la exfoliación y reducción. Como paso final se pesó el material obtenido para determinar la eficiencia de la reacción. El óxido de grafito térmicamente reducido obtenido presenta diversos grupos funcionales oxigenados (hidroxilo, carbonilo, carboxilo, epoxi) en su superficie. Se prepararon 2 lotes de estructuras grafénicas. El desarrollo de la metodología y la caracterización a detalle de cada una de las etapas de la síntesis de las hojas grafénicas se encuentran en el apéndice B.

3.3 Funcionalización de nanotubos y hojas gráficas

3.3.1 Hipótesis de generación de híbridos

La Figura 3.1 muestra el esquema general propuesto para la generación de los híbridos, funcionalizando tanto las hojas gráficas de pocas capas usando polietilenimina como agente reductor, y nanotubos de carbono de pared múltiple oxidados mediante métodos ácidos. La polietilenimina reduce los grupos oxigenados presentes en las nanoestructuras de carbono oxidadas y puede enlazar covalente ambas nanoestructuras, ver Figura 3.1. Además, la polietilenimina es capaz de interconectar ambas nanoestructuras de carbono mediante enlaces electrostáticos y puentes de hidrogeno [174]. La información detallada de las funcionalizaciones realizadas a cada nanoestructura de carbono se reporta en la sección experimental.

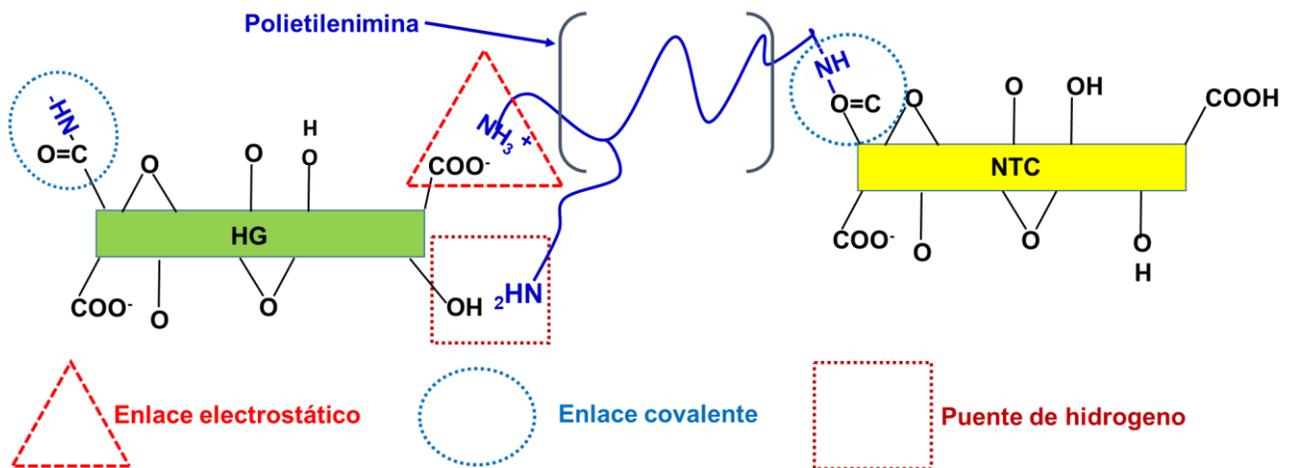


Figura 3.1. Posibles enlaces entre las HGs y el polímero PEI para la generación de híbridos.

3.3.2 Oxidación química de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTC) fueron oxidados por un método ácido para generar grupos funcionales oxigenados tales como OH y $COOH$, que posteriormente interaccionarán con el polímero catiónico polietilenimina con el que se funcionalizarán las HGs. Los NTC fueron oxidados por medio de un tratamiento oxidativo con una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 , favoreciendo la generación de grupos $-OH$, $-CO$ y $-COOH$ sobre la superficie [129,175]. Este procedimiento consistió en la dispersión de 0.3 g de NTC en 70 mL de una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 al 3.0 M. Los NTC fueron dispersados mecánicamente en la mezcla de ácidos durante 15 min a $60\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de 2 h de dispersión en un baño de ultrasonido (100 W, 42 kHz). Los NTC tratados fueron lavados y filtrados con abundante agua destilada y se secaron a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h para su posterior almacenamiento en un desecador.

3.3.3 Tratamiento con polietilenimina de estructuras gráficas

Para la funcionalización de las hojas gráficas se utilizaron las HS del Lote 1, debido a que la cantidad sintetizada aseguraba el término de todos los experimentos, adicionalmente el número de capas calculado para este lote es de, 5-8 y 33-34 capas. Estas hojas gráficas se funcionalizaron superficialmente usando polietilenimina ramificada debido a que presenta la capacidad de agente reductor, tal y como ha sido reportado previamente por el trabajo de Kamae T. y Drzal L. [77]. La polietilenimina (PEI) utilizada fue una PEI ramificada (ver Figura 3.2), con un peso molecular promedio en número (Mn) de ~600, una viscosidad de 800 - 5000 cps y densidad de 1.05 g/cm³, de la marca Sigma Aldrich (Misuri, USA).

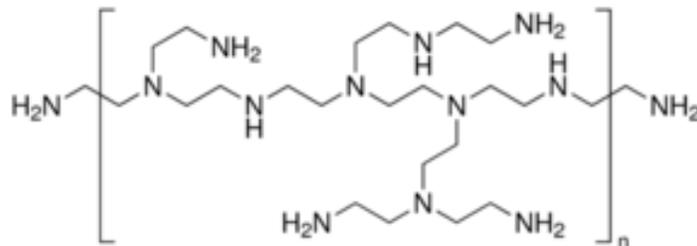


Figura 3.2. Estructura molecular de la PEI utilizada.

3.3.4 Generación de híbridos

Para realizar la funcionalización con PEI se utilizaron 4 concentraciones de PEI (ver Tabla 3.1) tomando como base la reportada por Kamae *et al.* [77], referida en la tabla 3.1 como HSPEI2. Para realizar la funcionalización con PEI se pesaron 21 mg de HS y se colocaron en un vaso de precipitado con una solución de 30 ml de agua destilada, la cantidad necesaria de PEI y 30 mg de NaCl. La solución HS/H₂O/PEI/NaCl se agitó mecánicamente por 15 min. Posteriormente se utilizó una punta ultrasónica a 225 W y 70 Hz por 2.5 minutos efectivos para disgregar las HSs, y posteriormente la solución se colocó en un baño ultrasónico por 90 min. Finalmente, la solución HS/PEI/H₂O/NaCl fue filtrada y lavada varias veces con agua destilada. El HG-PEI se mantuvo suspendido en una solución de agua destilada con 0.1% p/p de NaCl con HG-PEI y esta solución fue colocada por 30 min en un baño ultrasónico para la dispersión de ambas nanoestructuras de carbono. La mezcla HGPEI-NTC oxidados fue colocada en una estufa de convección a 80°C por 8 h para la condensación de enlaces entre las nanoestructuras utilizada. Finalmente, la muestra en polvo fue pesada y guardada para la posterior fabricación de nanocompuestos de resina éster vinílica.

Tabla 3.1. Nomenclatura y concentraciones de polietilenimina utilizadas.

Nomenclatura	Preparación de PEI (μL de PEI/30ml de H_2O)	Concentración de PEI $\mu\text{L}/\text{ml}$
HSPEI1	2	0.066
HSPEI2	4	0.133
HSPEI3	8	0.266
HSPEI4	17	0.566

3.4 Metodología para la caracterización fisicoquímica de hojas gráficas funcionalizadas con polietilenimina

3.4.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Se caracterizaron las hojas gráficas sin funcionalizar y funcionalizadas con diferentes concentraciones de polietilenimina (Tabla 3.1), usando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés). El equipo utilizado fue un “Perkin Elmer-Spectrum Two” en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} a una resolución de 4 cm^{-1} . Por cada tipo de muestra se realizaron 2 pastillas con bromuro de potasio (KBr) grado espectro de la marca Sigma-Aldrich, para generar resultados reproducibles. Para la fabricación de las pastillas, fueron mezclados 120 mg de KBr, con una partícula para cada HS modificada con PEI, para posteriormente homogenizar la mezcla con un mortero; luego el polvo fue introducido en un pastillador marca Pelkin-Elmer, usando 4 toneladas de fuerza por 7 min para formar la pastilla. Las pastillas fueron analizadas en el equipo posterior a su fabricación.

3.4.2 Espectroscopía Raman

La caracterización Raman se llevó a cabo en un equipo Renishaw InVia Confocal, usando un láser de haz verde a 532 nm , con un objetivo de 50X, con un tiempo de exposición de 60 s, gradilla de $1800\text{ l}/\text{mm}$, a una potencia de 110 W y una frecuencia de 40 KHz para el láser. Se colocaron $\sim 5\text{ mg}$ de cada muestra en un portamuestras plano envuelto con papel aluminio. Para cada una de las muestra de la Tabla 3.1 se realizaron cinco repeticiones, para poder obtener una estadística las bandas fueron ajustadas mediante funciones de Lorentz [111].

3.4.3 Espectroscopía de fotones emitidos por rayos X

Para el análisis de la espectroscopía de fotones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) se colocaron para todas las muestras de HS con PEI (ver Tabla 3.1) pequeñas cantidades ($\sim 3\text{ mg}$) de cada una, sobre el portamuestras del equipo. El equipo utilizado para el análisis fue un “Thermo Scientific K-alpha” con un cañón de iones de argón a un voltaje de 3 kV y una apertura

de 400 nm, realizando 15 s de erosión previa, además de utilizar un neutralizador para eliminar cargas electrostáticas de las muestras. El análisis de los espectros de XPS se realizó con la determinación de las contribuciones que conforman las señales de C1s, O1s presentes en la muestra sin funcionalizar y adicionalmente la señal de N1s presente en cada una de las muestras funcionalizadas con PEI. Para esto fue necesario realizar deconvoluciones usando líneas base tipo Shirley con ajustes a funciones de Gaussian y Voigt, obteniendo coeficientes de correlación >0.998.

3.4.4 Potencial Zeta

En un medio líquido, una partícula cargada negativamente actúa sobre los iones positivos de la solución [176]. Inicialmente, la carga negativa de la partícula hace que algunos iones positivos formen una capa adyacente alrededor de ella, conocida como la capa de Stern [176]. Subsecuentemente, otros iones positivos adicionales son atraídos por la partícula cargada, pero son rechazados por la capa de Stern, formando lo que se conoce como la capa difusa, ver Figura 3.3 [176]. El potencial Zeta se define como el potencial de unión que existe entre la capa de Stern y la capa difusa que rodean una partícula cargada [176]. Esta técnica se utilizó para determinar la existencia de la modificación de las cargas negativas (grupos funcionales oxigenados) de las hojas grafénicas al incorporar el polímero catiónico, polietilenimina ramificada.

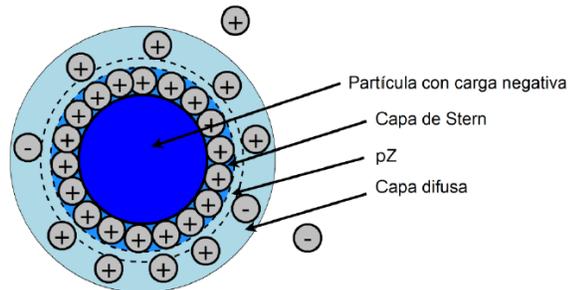


Figura 3.3. Esquema de las capas de Stern y difusa, así como el potencial Zeta para una partícula con carga negativa.

La carga eléctrica y la estabilidad de la dispersión de las hojas grafénicas sin funcionalizar y funcionalizadas en el agua destilada fueron determinadas mediante la medición del potencial Zeta. Para determinar el potencial Zeta, las hojas grafénicas funcionalizadas y sin funcionalizar fueron dispersadas en agua destilada empleando un baño ultrasónico operado a 42 kHz con una potencia de 100 W por 2 h. La concentración en peso de las muestras fueron de 0.0125 % p/p con respecto al agua. Posteriormente, 1 ml de la suspensión fue depositada en la celda de inmersión de un equipo Zetasizer nano, modelo ZEN3600 de la compañía Malvern. Se determinó el potencial Zeta para cinco muestras elegidas aleatoriamente.

3.4.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Para estudiar la morfología de las hojas grafénicas funcionalizadas con PEI, se utilizó la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés). Utilizando un equipo JEOL 7600FE FE-SEM operado a 15 keV. Para la preparación de las muestras se tomó <1 mg de cada muestra y se colocaron en los porta-muestras. Depositadas las muestras se procedió a su observación en el SEM. Las muestras no fueron recubiertas para su observación.

3.5 Fabricación y caracterización de nanocompuestos

3.5.1 Fabricación de nanocompuestos

Se incorporaron a matriz de resina éster vinílica (REV) nanoestructuras híbridas al 50:50 (HS:NTC oxidado) en peso. Para la fabricación de los nanocompuestos híbridos se utilizaron NTC oxidados mezclados con HSs sin funcionalizar (HS50), o bien funcionalizadas con PEI (HS50F). La concentración de PEI utilizada en las HSs utilizadas para la fabricación de los nanocompuestos fue de 0.266 μl de PEI/ml de H_2O .

La fabricación de los nanocompuestos inició con la inclusión de ambas nanoestructuras (sin funcionalizar o funcionalizadas) a la resina REV. La mezcla (nanoestructuras/REV) se agitó mecánicamente distribuyéndolas durante 30 min en una placa de agitación; posteriormente, para dispersar las nanoestructuras de carbono híbridas se usó una punta sónica (Sonic & Materials, modelo CV 750) por un periodo de 30 min efectivos (30 s operación seguidos de 30 s de descanso) operada al 30 % de su potencia total (225 W) y 70 kHz. Finalizada la agitación ultrasónica se adicionó el promotor de la reacción (CoNap) a una concentración de 0.5% p/p, homogeneizando la muestra mediante agitación mecánica durante 30 min, aplicando posteriormente presión de vacío. Finalmente se agregó el agente oxidante-iniciador de reacción MEKP (0.5%p/p) agitándose por 2 min, aplicando posteriormente presión de vacío. La resina fue vertida en moldes de silicón para caracterización eléctrica y para ensayos de flexión. Las probetas finales fueron curadas por 24 h a temperatura ambiente y posteriormente se realizó un post-curado por 4 h a 120°C en una estufa de convección. Se utilizó la concentración total fija de nanoestructuras de carbono (ϕ_T) del 0.7 % p/p, definido por la Ec. (2.4), así como la concentración relativa ($\phi_R = 0.50$) definida de acuerdo a la Ec. (2.5).

3.5.2 Caracterización morfológica de nanocompuestos

Para estudiar la dispersión de las nanoestructuras de las diferentes muestras que fueron sometidas a los ensayos de flexión se utilizó la microscopía óptica. Para llevar a cabo el análisis se utilizó un equipo LEICA DMLM con luz transmitida usando un analizador de imágenes para la

captura de las imágenes. Para la preparación de las muestras se tomaron ~5 g de cada material compuesto (ver sección 3.5.1) fabricado y usado en la caracterización eléctrica y electromecánicas descrita en la sección 3.5.2 y 3.5.3. Los ~5 g de REV-rellenos fueron colocados sobre películas de Teflón comprimiéndose mediante una placa metálica de 200 g, observándose la formación de una película semitransparente a contraluz. Preparada la muestra, se procedió a su observación en el equipo a diferentes magnificaciones.

3.5.3 Caracterización eléctrica

Las mediciones de conductividad eléctrica (σ_e) se realizaron a los nanocompuestos usando 10 probetas por cada muestra. Para llevar a cabo esta medición fue necesario pintar dos terminales de 5 mm de largo en los extremos de la probeta como se detalla en la Figura 2.1; utilizando pintura de plata eléctricamente conductora (SPI Supplies Inc., West Chester, USA). Posteriormente las probetas fueron secadas en un horno de convección a 80 °C durante 1 h. La medición de la resistencia eléctrica (R_0) fue realizada en un equipo Keithley modelo 8007B. La conductividad eléctrica fue calculada a partir de la Ec. (2.6).

3.5.4 Ensayo de flexión piezorresistiva

La caracterización mecánica y electromecánica (piezorresistiva) de los compuestos ante cargas de flexión se realizó de acuerdo a la norma de flexión a tres puntos para plásticos ASTM D790 [126]. La prueba mecánica fue realizada en una máquina de pruebas universales marca Shimadzu modelo AGS-X, empleando una velocidad de desplazamiento de cabezal de 0.5 mm/min. En el ensayo a flexión a tres puntos, la cara superior donde se aplica la fuerza (CS) se encuentra sometida a esfuerzos de compresión, y la cara inferior donde se encuentran los apoyos (CI) se encuentra sometida a esfuerzos de tensión. La norma ASTM D790 fue usada para la obtención del esfuerzo (σ), deformación unitaria (ϵ), resistencia flexural (σ_{max}), la deformación flexural última (ϵ_{ult}) y el módulo elástico (E). La medición de la resistencia eléctrica de cada probeta durante la prueba de flexión (piezorresistividad), se llevó a cabo usando un multiplexor Agilent 34980A y un módulo 34921T para la conexión de las terminales. Este equipo permite alternar (multiplexar) señales en intervalos de milisegundos. De este modo, esta configuración permitió recibir señales de la resistencia eléctrica (R) de la cara superior (CS) e inferior (CI) de la probeta a flexión de modo alternante, evitando de esta manera cortos circuitos o interferencias del campo eléctrico aplicado a la cara superior en las mediciones de la cara inferior, y viceversa. Para la obtención del esfuerzo (σ) y la deformación (ϵ), se usaron las Ec (2.10) y Ec. (2.11) respectivamente. Los datos recabados se usaron para generar curvas de cambio de resistencia normalizado ($\Delta R/R_0$) como función de la deformación unitaria (ϵ), identificando la pendiente de estas curvas como el factor de galga (sensibilidad piezorresistiva).

3.6 Resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas de nanoestructuras de carbono

3.6.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

La Figura 3.4 muestra los espectros de FT-IR de las muestras de polietilenimina (Fig 3.4a), hojas gráficas sin funcionalizar (Figura 3.4b) y funcionalizadas con diferentes concentraciones de PEI (Figura 3.4c).

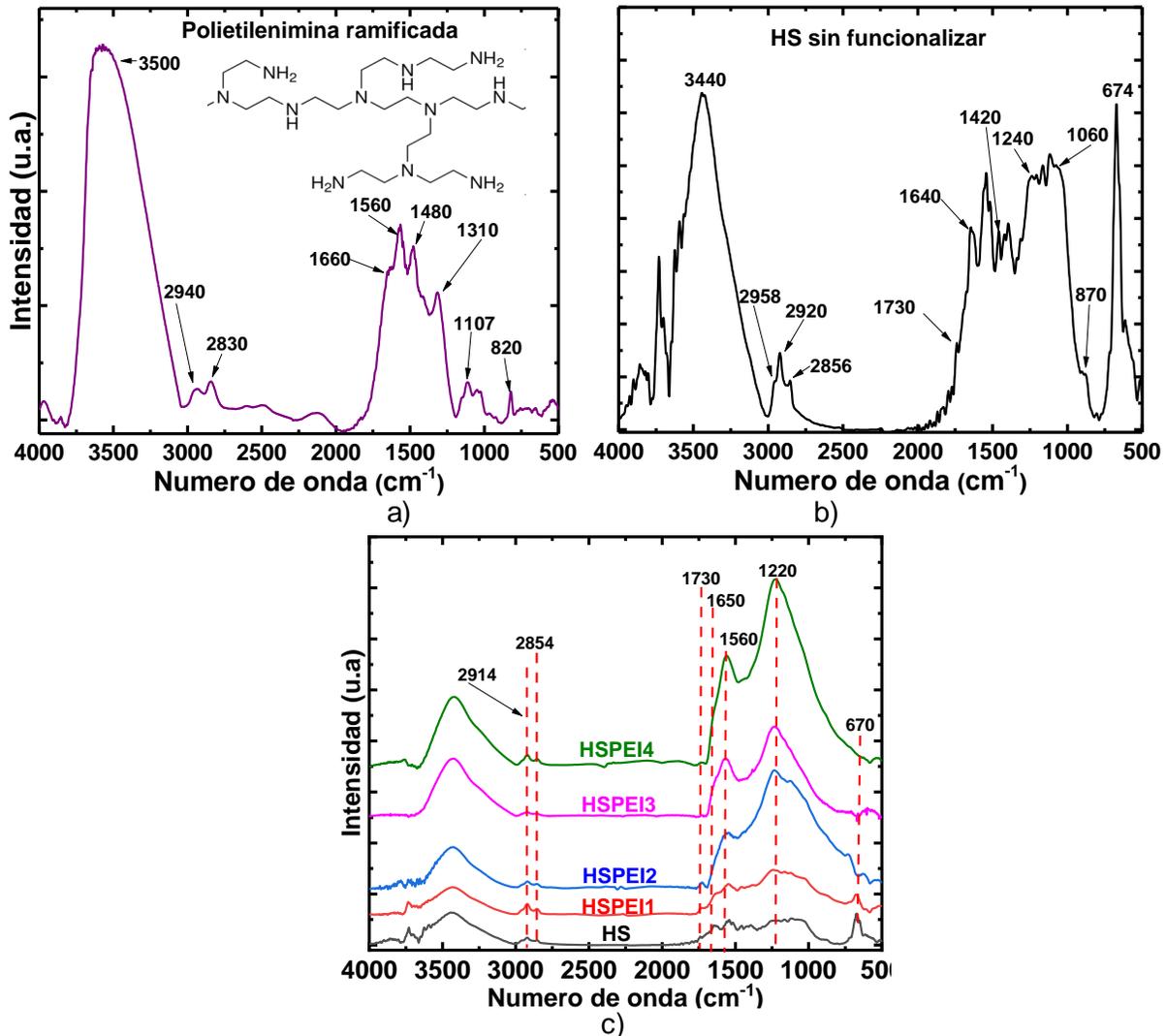


Figura 3.4. Espectro de FT-IR. a) PEI, b) HS sin funcionalizar, c) HS con diferentes concentraciones de PEI.

Para el PEI (Figura 3.4a), puede observarse una banda a $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ perteneciente a movimientos de estiramientos de aminas (R-NH_2) [81,177-180], además de bandas a ~ 2940 y $\sim 2830 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a vibraciones asimétricas y simétricas de CH_2 [81,177,178]. Las bandas a ~ 1660 y $\sim 1480 \text{ cm}^{-1}$ ocurren por deformaciones de flexión debidas los enlaces NH_2 (Amida I) y CH_2 , respectivamente [81,177,178,181]. La banda a $\sim 1310 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a $-\text{NCOO}^{(-)}$, perteneciente a la formación de carbamato por adsorción de CO_2 [182]. La banda a

$\sim 1107\text{cm}^{-1}$ pertenece a estiramiento de C-N [80]. El pico observado a $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la combinación de movimientos de flexión y balanceo de los enlace NH_2 y CH_2 [80]. El resumen de estas bandas puede observar en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resumen de bandas de infrarrojo para la polietilenimina.

Numero de onda (cm^{-1})	Tipo de enlace	Referencia
~ 3500	R- NH_2	[81,177-180]
~ 2940	CH_2 (estir.asim.)	[81,177,178]
~ 2830	CH_2 (estir. sim.)	[81,177,178]
~ 1660	NH_2 (flex.)	[8-10,13]
~ 1480	CH_2 (flex.)	[8-10,13]
~ 1310	$-\text{NCOO}^{(-)}$	[182]
~ 1107	C-N	[80]
~ 820	NH_2 y/o CH_2 (flex. y bal.)	[80]

estir.= estiramiento, flex.=flexión, sim.=simétrico, asim.= asimétrico, bal=balanceo

En la Figura 3.4b se observa el espectro para las hojas gráficas sin funcionalización (HS). Este presentan bandas a $\sim 3440\text{ cm}^{-1}$ generada por la presencia del grupo funcional O-H en la superficie [81,127-131], banda a $\sim 2958\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a $-\text{CH}_3$ [183], bandas a $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ [127,128,132,133] y $\sim 2856\text{ cm}^{-1}$ [128,132,133] correspondientes a estiramiento simétrico/asimétrico de enlaces de carbono sp^3 , una banda que aparece entre $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ asignada a estiramientos del C=O de grupos carboxílicos [127,131,134,135,177,179], una banda a $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ perteneciente al estiramiento conjugado de $\text{CH}=\text{CH}_2$ [127,130,134,135], una banda a $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ perteneciente a vibraciones de OH en ácidos carboxílicos [80,81,177], otra banda a $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$ producida por estiramiento del enlace C-O de ácidos carboxílicos [127,128], una banda pequeña a $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ asociada a grupos tipo éter (C-O-C) [127,135,136,177], una banda a $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ perteneciente a flexión de CH_2 [138,139], y una banda a $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ perteneciente a flexión fuera del plano de CH en anillos aromáticos [184]. En la Tabla 3.3 se listan las bandas obtenidas para las muestras de hojas gráficas de pocas capas sin funcionalizar y funcionalizadas.

Tabla 3.3. Resumen de bandas de infrarrojo para las hojas grafénicas sin funcionalizar y/o funcionalizadas.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Referencia
~3440	-O-H	[81,127-131]
~2958	-CH ₃	[183]
~2920	-C-sp ³ (estir. asim.)	[127,128,132,133]
~2856	-C-sp ³ (estir. sim.)	[128,132,133]
~1730	-C=O (estir.)	[127,131,134,135,177,179]
~1650	O=C-NH	[81,177,179]
~1640	CH=CH ₂ (estir.)	[127,130,134,135]
~1560	O=C-NH	[81,177,179]
~1420	-O-H (vibr.)	[80,81,177]
~1220	C-N (estir.)	[81,177,179]
~1240	C-O (estir.),	[127,128]
~1060	(C-O-C)	[127,135,136,177]
~870	CH ₂ (flex.)	[138,139]
~670	CH (flex. fuera del plano)	[184]

estir.= estiramiento, *flex.*=flexión, *sim.*=simétrico, *asim.*= asimétrico

Las hojas grafénicas y el polímero PEI puede interconectarse mediante enlaces electrostáticos, puentes de hidrogeno y enlaces químicos, como puede observarse en la Figura 3.1 [174]. En la Figura 3.4c se muestra la comparación de las hojas grafénicas sin funcionalizar (HS) y funcionalizados con diferentes concentraciones de polietilenimina (HSPEI1, HSPEI2, HSPEI3, HSPEI4). A partir de la concentración HSPEI2, se observa la aparición de nuevas bandas a 1650 cm⁻¹ y 1560 cm⁻¹, pertenecientes al estiramiento del enlace O=C-NH debido a la formación de grupos amida en las HS [81,177,179]. A ~1220 cm⁻¹ es notable la aparición de la banda perteneciente al estiramiento C-N (aminas terciarias) perteneciente al PEI. Así mismo, puede observarse que la banda que aparece a ~1730 cm⁻¹ asignadas a estiramientos del C=O de grupos carboxílicos en HS desaparece para concentraciones más elevadas de PEI (HSPE3, HSPEI4), debido a la conversión a enlaces amida o al recubrimiento total de la HS con PEI [81,177]. De modo similar, para la concentración más elevada de PEI (HSPEI4), se observa la desaparición de la banda a 670 cm⁻¹ correspondiente a flexión fuera del plano de CH en anillos aromáticos de las HSs. De acuerdo a lo observado con FT-IR, a partir de la concentración HSPEI2 se presenta la conversión la banda asociada a ácidos carboxílicos a enlaces amida por la interacción del PEI;

sin embargo, la muestra HSPEI3 demostró la conversión total de dicha banda, siendo indicio para la selección de esta concentración de PEI. Adicionalmente, es notable para la muestra HSPEI3 la presencia de enlaces definidos asociados a la incorporación de PEI en las hojas gráficas de pocas capas, reduciendo la posibilidad de presentar deficiencias o excesos del agente reductor, como es el caso para las muestras HSPEI 1 y HSPEI4, respectivamente. Por lo tanto, y por motivos de brevedad, los resultados siguientes que se presentan en este documento se enfocan principalmente en la concentración HSPEI3 (0.266 μL de PEI/ml de agua destilada).

3.6.2 Espectroscopía Raman

La Figura 3.5 presenta el espectro Raman en el intervalo de ~ 900 a 1800 cm^{-1} de las muestras de hojas gráficas sin funcionalizar (HS) y funcionalizadas de acuerdo a la nomenclatura de la Tabla 3.1. Es importante aclarar que el rango solo llega a 1800 cm^{-1} debido a que las muestras no presentaron los sobretonos 2D, por lo que la hojas gráficas presentan cierto grado de exfoliación [111,148]. Para realizar el análisis de estas muestras, se realizaron deconvoluciones con ajuste a la función de Lorentz, descomponiendo el espectro en 4 bandas, bandas con ajustes >0.99 . La deconvolución de la señal Raman presenta una banda localizada a $\sim 1355\text{ cm}^{-1}$ (banda D) atribuida a los movimientos radiales de los átomos de carbono con hibridación sp^3 [141,143,144,185], una banda llamada D'' ($\sim 1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$) relacionada con a vibraciones adicionales de los sitios de defectos (vacancias simples o múltiples, defectos Stone-Wales, anillos con enlaces C-O) [185,186]. Una banda a $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$, denominada banda G, relacionada a las vibraciones de los enlaces C=C (hibridaciones sp^2) [142-144,185]. Una banda llamada D' ($\sim 1600\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$) asociada a defectos estructurales, basándose en el mecanismo de doble resonancia de los defectos (límites de grano, vacancias o hibridaciones sp^3) del grafeno [185,186].

Tabla 3.4. Parámetros Raman obtenidos para hojas gráficas sin funcionalizar y funcionalizadas con PEI.

Parámetro		Muestra				
		HS	HSPEI1	HSPEI2	HSPEI3	HSPEI4
Posición de la banda	D	1347±1.7	1347±1.7	1348±1.5	1347±1.5	1348±2.7
	D''	1507±8.6	1505±31	1503±18	1502±13	1507±20
	G	1573±4.2	1576±10	1574±5.0	1573±5.1	1575±8.4
	D'	1610±0.8	1613±5.5	1613±3.7	1611±3.7	1612±5.6
FWHM	D	203±10	189±33	192±14	197±12	190±12
	D''	117±4.7	107±22	104±15	117±7.7	104±15
	G	65.3±2.1	61.5±10	62.7±3.3	68.6±3.1	64.5±3.3
	D'	47.3±0.5	45.8±7.5	52.3±2.9	52.2±2.8	49.5±2.3
Razones de intensidades	I _D /I _G	1.86±0.04	1.81±0.05	1.89±0.09	1.95±0.06	1.88±0.18
	A _D /A _G	5.54±0.55	4.80±1.62	5.59±0.32	5.60±0.68	5.45±0.63
	I _{D'} /I _G	0.82±0.05	0.54±0.05	0.98±0.07	1.01±0.14	0.97±0.09
	A _{D'} /A _G	0.61±0.02	0.68±0.10	0.77±0.06	0.76±0.12	0.71±0.06

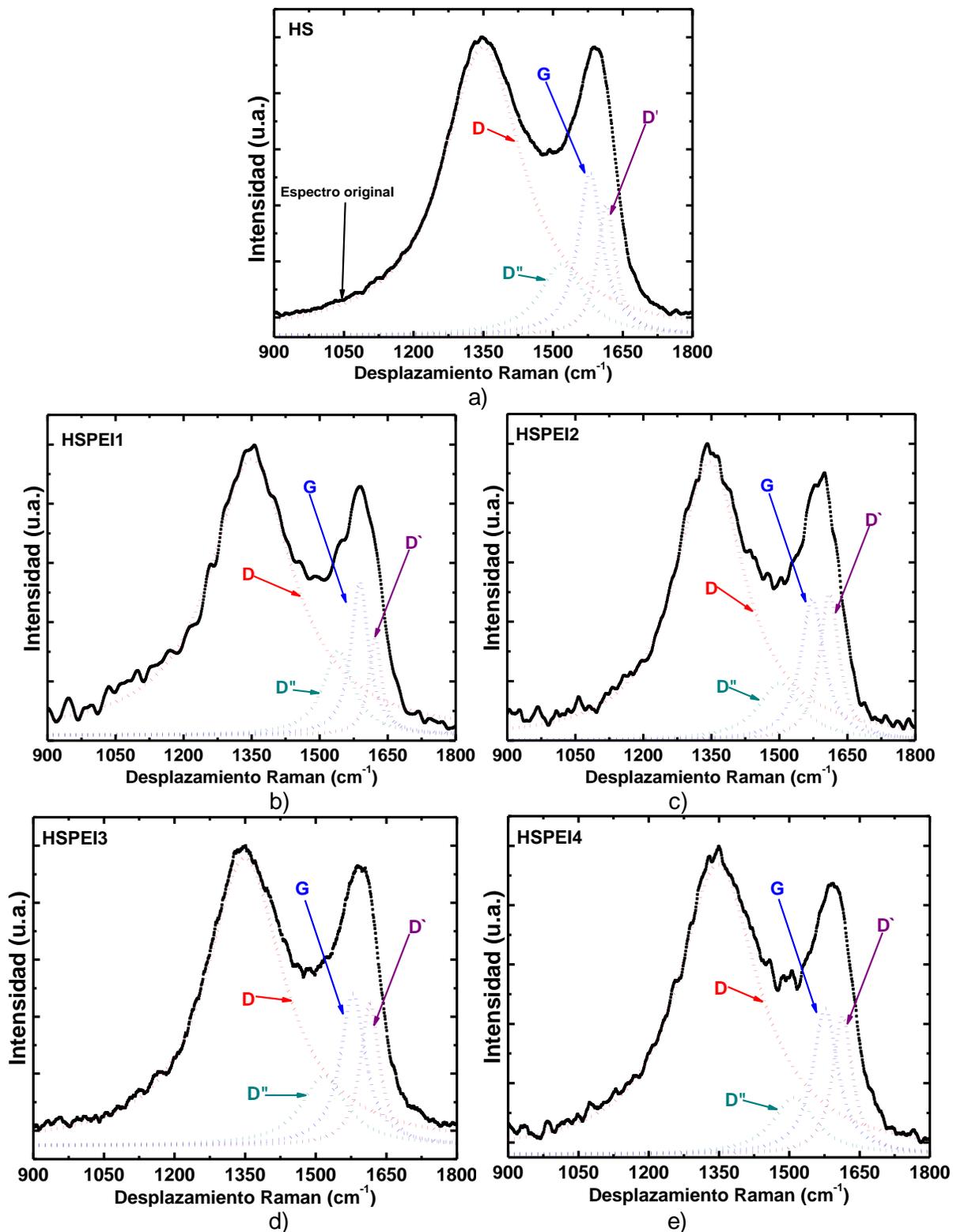


Figura 3.5. Espectros Raman y deconvoluciones de hojas gráficas. a) HS, b) HSPEI1, c) HSPEI2, d) HSPEI3, e) HSPEI4.

En el análisis de la espectroscopía Raman un parámetro importante es la razón de la intensidad de la banda D con respecto a la G, el cual es un indicador de la cantidad de desorden estructural

o modificación en su estructura (por funcionalización), [82,145]. Sin embargo, existen otras relaciones como la razón de áreas (A_D/A_G , $A_{D'}/A_G$) [185], las cuales han argumentado ser más precisas que la razón de intensidades presentadas usualmente, por lo que también se incluyen. En la Tabla 3.4 se puede observar la estadística de la posición de las bandas, FWHM, razón de intensidades y áreas. La posición de bandas (ver Tabla 4) en las muestras no presenta diferencias significativas. Utilizando un ajuste de estas bandas a funciones de Lorentz se obtuvo el parámetro FWHM, puede observarse un ligero aumento en la banda G y D', por la presencia del PEI. Al incorporar la polietilenimina, debido a que el nitrógeno en el enlace químico CONH (interacción covalente entre HS y el PEI) este adoptando una hibridación sp^2 al colocar su par de electrones libres en un orbital π -puro, siendo esta hibridación similar a la presentada por la estructura sin defectos de las hojas gráficas, explicando el incremento en dichos parámetros. La contribución de los híbridos sp^3 de la estructura del PEI (ver Figura 3.2) incrementa la banda D; sin embargo, esta contribución fue minimizada debido a la interacción y formación de híbridos sp^2 entre el nitrógeno del PEI y las HSs. La razón de áreas A_D/A_G es un indicador de la cantidad de desorden estructural o modificación estructural de las hojas gráficas por funcionalización. Este parámetro presenta incrementos entre un 20-23% para las muestras HSPEI2 y HSPEI3 en comparación a las otras muestras funcionalizadas, adicionalmente estos parámetros disminuyeron para HSPEI4, por efecto de la probable reducción de interacciones entre el PEI y las hojas gráficas de pocas capas. En la muestra HSPEI4 existe un exceso de concentración de PEI, lo cual genera menor número de hibridaciones sp^2 . De acuerdo a los resultados, la muestra HSPEI3 es la que presenta los mayores indicios de dicha interacción.

3.6.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Para el análisis de los espectros XPS se realizaron deconvoluciones usando líneas base tipo Shirley con ajustes a funciones de Gaussian o Voigt, obteniendo coeficientes de correlación >0.998 . Los pasos para las ventanas fueron de 0.1 eV. La concentración general de los elementos y la razón C/O encontrados tanto para las hojas gráficas de pocas capas sin funcionalizar y funcionalizadas se presentan en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Resumen general de la concentración de elementos encontrados en las hojas grafénicas por XPS.

Muestra	C (%)	O (%)	N (%)	C/O
HS	90.7	9.3	0	9.78
HSPEI1	88.8	8.19	3.01	10.8
HSPEI2	86.9	8.21	3.47	9.02
HSPEI3	88.4	8.37	3.23	10.6
HSPEI4	87.4	8.69	3.91	10.9

La Figura 3.6a muestra los resultados de XPS de las hojas grafénicas sin funcionalizar para el carbono (~284.4 eV) y oxígeno (~532.9 eV). La relación atómica C/O para la muestra HS fue de ~9.78, lo cual indica poca presencia de grupos funcionales oxigenados en estas hojas [187]. Los espectros detallados (ventanas) de alta resolución para el C1s se muestran en la Figura 3.6b para los cuales se realizaron deconvoluciones usando ajuste a funciones de Voigt con la finalidad de identificar las diferentes contribuciones que forman cada banda. Se encontraron 6 tipos de contribuciones 284.4 eV (C-sp²) [7,113,150,188], 284.9 eV (C-sp³), 285.8 eV (C-O/C-O-C), 287.5 eV (C=O), 289.1 eV (C=O/COOH), 290.1 eV (π - π^*). Entre las componente a 284.6 eV (C-sp²) y 284.9 eV (C-sp³), la de mayor intensidad es la del enlaces C-sp² (31.8%) debido a la estructura de las hojas grafénicas [7,113,150,188]. La banda a 285.8 eV (C-O/C-O-C) es atribuida al enlace tipo éter o epóxidos [188,189], La banda a 287.5 eV (C-O) se atribuye a enlaces carbonilos [151,152,189]. La banda a 289.1 eV (C=O/COOH) es atribuida al enlace carboxilos [189,190]. La banda a 290.1 eV (π - π^*). es asociada a las transiciones generadas por la resonancia de sistemas de carbono conjugados que conforman las estructuras de las hojas grafénicas [191,192].

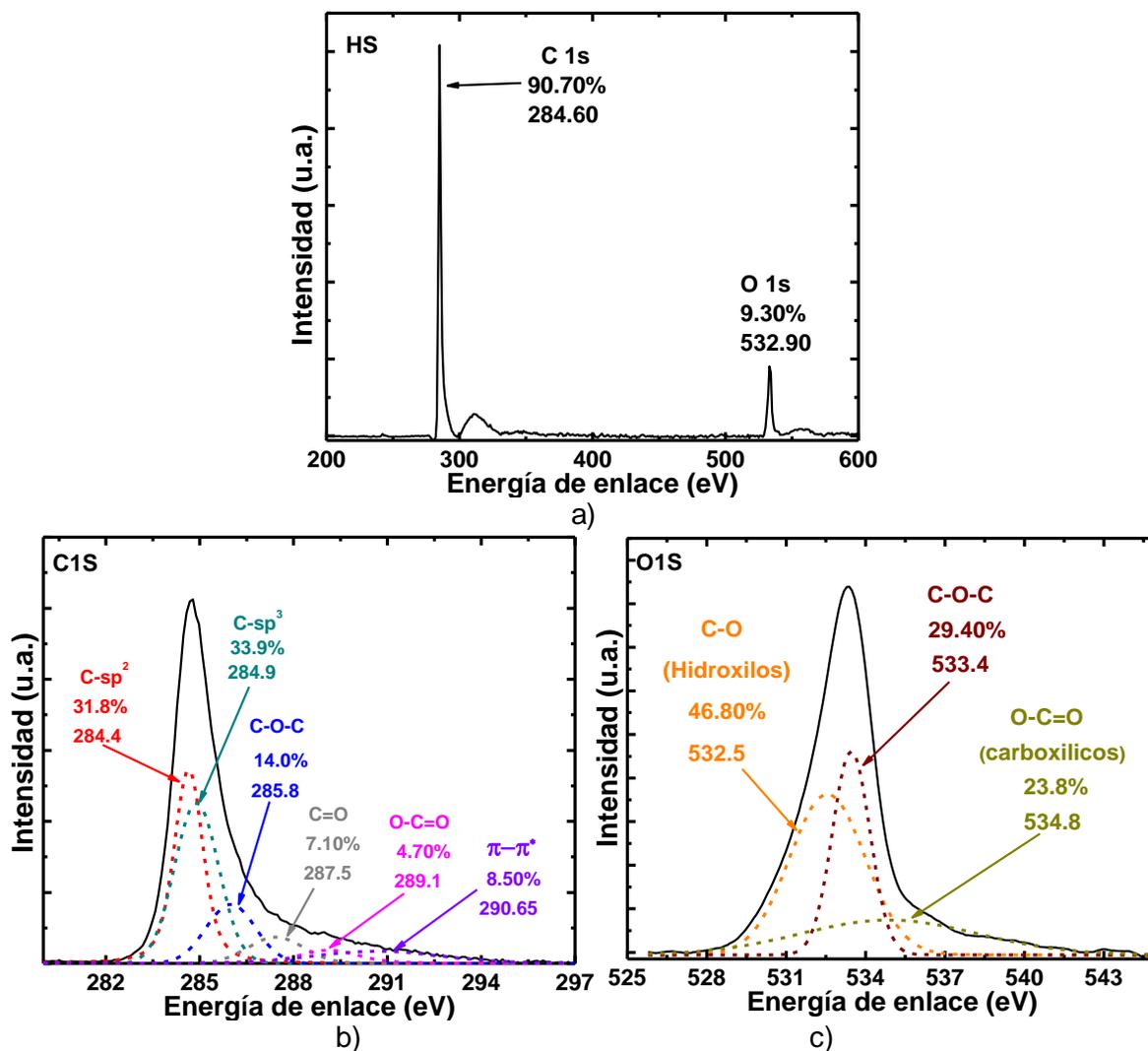


Figura 3.6. Espectros XPS para la muestra HS. (a) espectro general de inspección, (b) espectro de alta resolución de C1s, (c) espectro de alta resolución para el O1s.

Los espectros de alta resolución para el O1s se muestran en la Figura 3.6c. Se puede apreciar la deconvolución a partir de ajustes a funciones Gaussianas, identificándose tres tipos de contribuciones, a 532.5 eV (C-O), 533.4 eV (C-O-C) y 534.8 eV (C-O). A 532.5 eV (C-O). Estas están asociadas a los enlaces tipo hidroxilos o epoxi [113,153], a 533.4 eV (C-O-C) asociados a enlaces éter [113,152] y a 534.8 eV (O-C=O). Asociado a grupos carboxílicos [113,152,153]. Los espectros de las muestras funcionalizadas correspondientes a HSPE1, HSPEI2, HSPEI4 se muestran en las Figuras C1, C2 y C3 encontradas en el apéndice C. El resumen de todas muestras y la contribución de cada tipo de enlace se presentan en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Contribución relativa de la deconvolución de las bandas de C1s, O1s y N1s obtenidas por XPS para las muestras HS funcionalizadas y sin funcionalizar.

Elemento	Energía de enlace(eV)	Contribución relativa (%)				
		HS	HSPEI1	HSPEI2	HSPEI3	HSPEI4
C1s	C-sp ² (284.4)	31.8	31.5	13.0	11.6	14.2
	C-sp ³ (284.9)	33.9	28.7	41.0	44.5	38.0
	C-O/C-O-C (285.8)	14.0	-	-	-	-
	C-N (286.5)	-	13.10	30.0	30.3	26.1
	C=O (287.5)	7.10	10.4	-	-	-
	C=O/COOH (289.1)	4.70	-	-	-	-
	π - π^* (290)	8.5	16.3	16.1	13.6	21.7
O1s	CONH (531.8)	-	34.2	27.1	33.7	29.0
	C-O (hidroxilos, 532.5)	46.8	-	-	-	-
	C-O-C (533.4)	29.4	38.8	38.8	31.3	39.4
	O-C=O (carboxílico, 534.8)	23.8	27.0	34.1	35.1	31.6
N1s	N/PEI (399.9)	-	71.6	67.9	56.6	75.0
	CONH (400.1)	-	8.8	16.2	31.9	10.2
	N/NH ₃ (401.9)	-	19.6	15.9	11.5	14.8

La Figura 3.7 presenta el análisis XPS de una muestra seleccionada (HSPEI3) de hojas gráficas funcionalizadas con PEI. Por cuestiones de espacio solo se eligió esta muestra para su visualización gráfica; sin embargo, todas las muestras funcionalizadas presentan gráficas cualitativamente similares (ver apéndice C) y la cuantificación de sus enlaces se presentan resumidos en la Tabla 3.6. La Figura 3.7a presenta el espectro general donde se observan las bandas correspondientes al C1s, O1s y al N1s de la muestra HSPEI3. La relación atómica C/O para la muestra HSPEI3 fue de ~10.6, lo cual indica menor presencia de grupos funcionales oxigenados en esta muestra, en comparación a la muestra sin funcionalizar (HS). Este comportamiento se debe a la incorporación y su interacción con los grupos funcionales oxigenados, confirmándose con la aparición de energías de enlace asociadas al nitrógeno que eran inexistentes en la muestra sin funcionalizar (HS). El espectro de alta resolución para C1s se muestra en la Figura 3.7b, donde se observa una banda más ancha con hombros que indican la

presencia de otros enlaces respecto a la banda C1s de la muestra sin PEI (HS). De acuerdo a la deconvolución de este orbital, las componentes a 284.6 eV y 284.9 eV se atribuyen a enlaces de carbono en estructuras con hibridación sp^2 y sp^3 , respectivamente [7,113,150]. En la Tabla 3.6 es notable que la muestra sin funcionalizar (HS) presenta porcentajes cercanos al ~30% para esta pareja de bandas (284.6 eV y 284.9 eV); lo cual es similar para la muestra HSPEI1 y difiere de las demás muestras con PEI. Las muestras HSPEI2, HSPEI3 y HSPEI4 presentan un aumento notable (alcanzando ~40%) para los enlaces sp^3 , posiblemente debido a la incorporación del PEI que presenta una estructura con este tipo de enlaces (ver Figura 3.2). Todas las muestras HSPEI presentan un nuevo enlace a 286.5 eV (C-N) asociado al enlace amida [78,188]. El cual es inexistente para HS, lo cual se correlaciona con las capas de PEI observadas sobre las HGs en las micrografías electrónicas de la Figura 3.9. Aunque todas las hojas funcionalizadas con PEI muestran este enlace a 286.5 eV, la muestra HSPEI3, seguida de la HSPEI2, son las que presentaron mayor contribución de este enlace a C1s (30.3% y 30.0%, respectivamente). Se presentan también en todas las muestras estudiadas la banda a ~290 eV ($\pi-\pi^*$) asociada a transiciones generadas por la resonancia de sistemas de carbono conjugados, y es notable un aumento de esta banda para las muestras funcionalizadas debido a las interacciones del nitrógeno presentes en el PEI. El aumento de la intensidad en la banda asociada a interacciones $\pi-\pi^*$ puede relacionarse con la funcionalización con PEI de varios modos. El nitrógeno encontrado en la molécula del PEI podría estar interaccionado con átomos de carbono con los electrones-p localizados en un sistema conjugado π ; de igual manera, el nitrógeno podría estar sustituyendo al carbono en el anillo hexagonal para generar estructuras estables [193,194]. Así mismo, en el enlace -CONH (amida) se lleva a cabo la deslocalización del átomo de nitrógeno al orbital π^* del enlace C=O, [193,194]. Todas estas interacciones resultan en el aumento de la intensidad en la banda asociada a transiciones $\pi-\pi^*$.

En el espectro del O1s en la Figura 3.7c puede observarse en el círculo rojo una banda lateral izquierda que no se presenta en la muestra sin funcionalizar (Figura 3.6c). De igual manera, en todas las muestras funcionalizadas con PEI, se encontró la formación de un nuevo enlace a 531.8 eV (CONH) asociado al enlace amida derivado de las interacciones de las HG y el PEI [188]. Este enlace es muy notorio para la muestra HSPEI3 en la Figura 3.7c, y presenta una contribución muy significativa a este orbital en la Tabla 3.6.

En la Figura 3.7d se presenta el espectro de alta resolución del N1s para las muestras funcionalizadas con PEI, ya que las hojas sin funcionalizar no presentaron este orbital. Se realizaron deconvoluciones obteniendo energías de enlace a 399.9 eV y 401.9 eV asociadas a la

estructura del PEI [78,188,195], y la banda a 400.1 eV (CONH) asociada a la formación de enlaces amida. Esta última (CONH) indica la generación de un enlace químico entre las hojas gráficas de pocas capas y el PEI [78,82,188]. De acuerdo a los resultados de la Tabla 3.6, la muestra HSPEI3 es la que presenta la mayor cantidad de enlaces CONH, tanto para los orbitales de O1s como N1s. De igual manera, para esta misma muestra, los enlaces de C-sp³ y C-N asociados al orbital C1s presentan las mayores contribuciones, indicando una adecuada funcionalización a dicha concentración. Al incrementar la concentración de PEI en la funcionalización sobre la de HSPEI3, HSPEI4 presenta poca contribución relativa de enlaces CONH (10.2%), concomitante con un gran aumento en el enlace N/PEI a 399.9 eV, asociadas al nitrógeno de la molécula PEI. Esto sugiere que la concentración HSPEI4 representa un exceso de concentración de PEI, probablemente generando capas de PEI que interactúan consigo mismas en la superficie de las HGs.

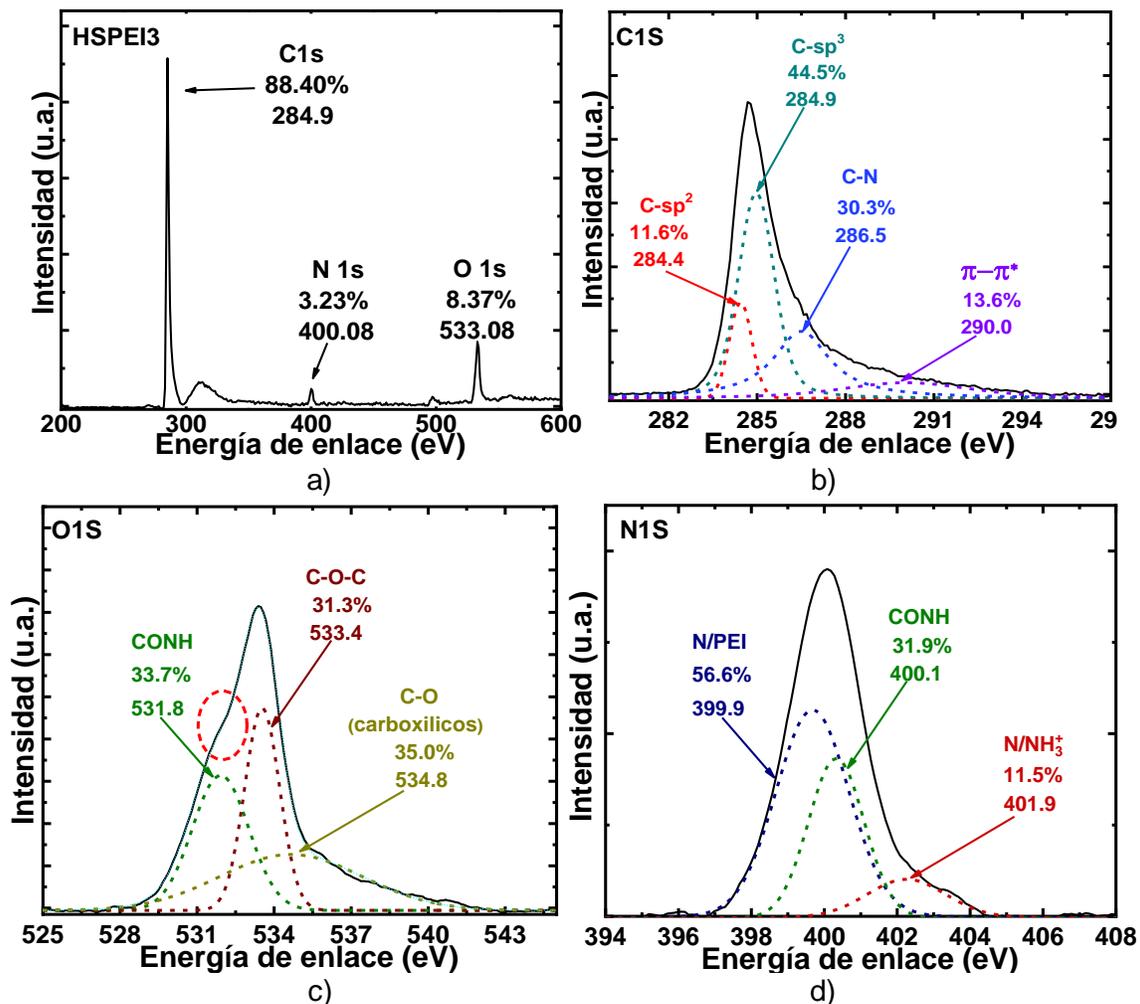


Figura 3.7. Espectros de XPS para la muestra HSPEI3. (a) espectro general de inspección, (b) espectro de alta resolución de C1s, (c) espectro de alta resolución para el O1s, (d) espectro de alta resolución para el N1s.

3.6.4 Potencial Zeta

Los resultados del potencial Zeta para las diferentes muestras de hojas grafénicas funcionalizadas y sin funcionalizar se muestran en la Figura 3.8. Las hojas grafénicas de pocas capas sin funcionalizar presentan el único potencial negativo (-12.7 mV) debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados superficiales principalmente del tipo -COOH y -OH , acorde a lo reportado por otros autores [77,196]. Estos grupos funcionales oxigenados (COOH , OH) de las hojas grafénicas de pocas capas actúan como los principales puntos de anclaje del PEI [174]. Por efecto de la alta densidad de carga positiva del polímero catiónico PEI todas las muestras funcionalizadas con este polímero presentaron cargas positivas [77,78]. La polietilenimina, al ser un polímero de carácter catiónico debido a la presencia de amidas, genera un cambio en la carga superficial de las hojas grafénicas de pocas capas [77]. Los cambios superficiales en las HGs son generados debido a la existencia de interacciones electrostáticas, interacciones por puentes de hidrogeno e interacciones por formación de enlaces covalentes (por interacción entre grupos carboxílicos con grupos amina) [82,180,194], como se esquematiza en la Figura 3.1. El valor máximo del potencial Zeta (potencial positivo) se presenta en la muestra HSPEI3; posterior a esta concentración se observa una estabilización o ligera disminución del potencial Zeta para la muestra HSPEI4. Esto confirma lo indicado por el análisis XPS respecto a que, para concentraciones del PEI por encima de HSPEI3, los sitios reactivos de las HGs con los que interacciona el PEI han sido ya ocupados.

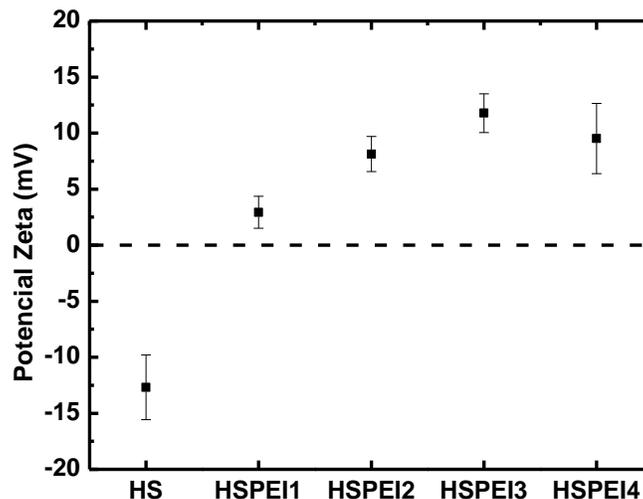


Figura 3.8. Potencial Zeta de hojas grafénicas sin funcionalizar y funcionalizadas con PEI.

3.6.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

En la Figura 3.9 se muestra las micrografías de las hojas grafénicas sin funcionalizar (HS) comparada contra las hojas funcionalizadas con diferentes concentraciones de PEI. En la HS se puede observar una superficie homogénea lisa, con diferentes capas de hojas apiladas formando el aglomerado. Sin embargo, para las muestras funcionalizadas con PEI, independientemente de la concentración, se observa la presencia de estructuras fibrilares brillantes en la superficie de las hojas grafénicas, así como la presencia de una superficie blanquecina sobre las HSs, posiblemente atribuidos a la presencia de PEI en la superficie. Mediante este análisis no fue posible determinar diferencias entre las diferentes concentraciones de PEI, solo indicios de su existencia.

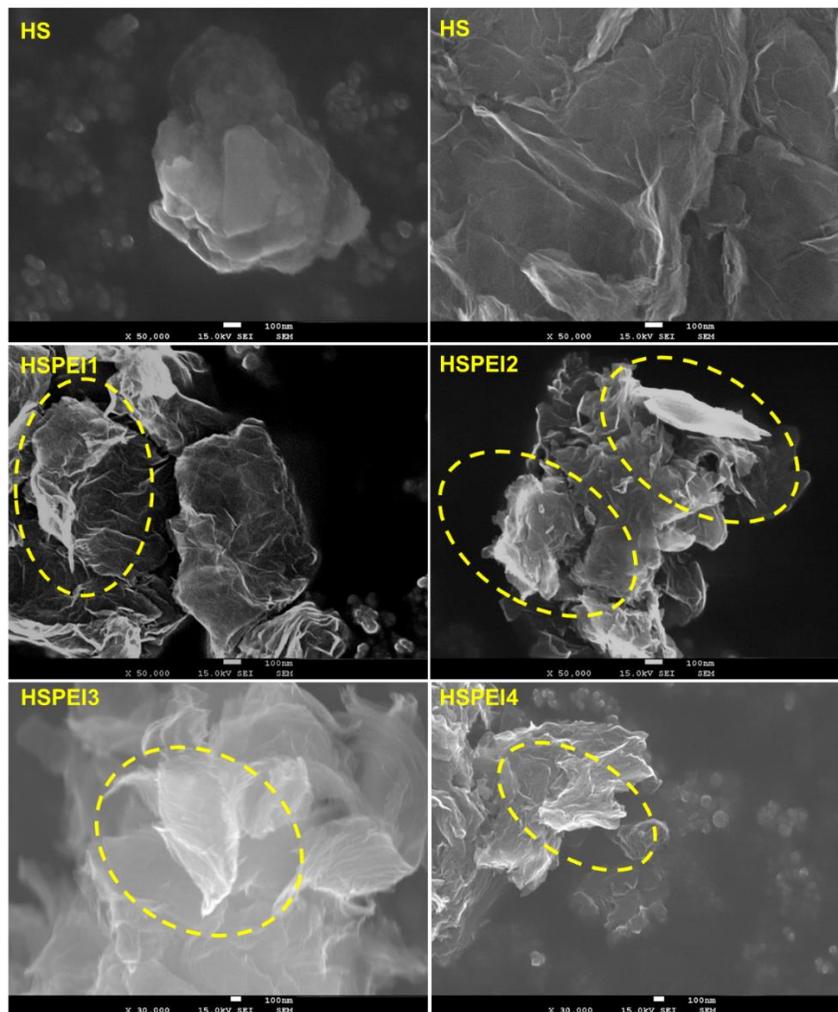


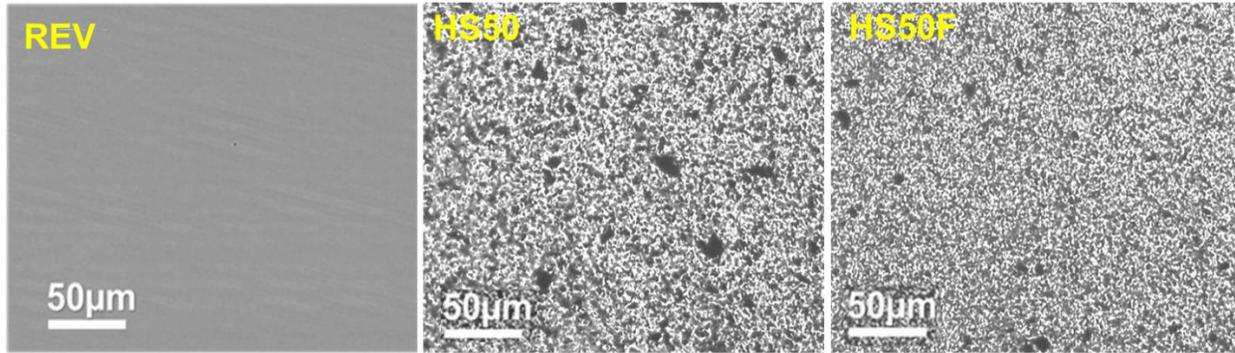
Figura 3.9. Micrografías FE-SEM de hojas grafénicas sin funcionalizar y funcionalizadas con PEI.

3.7 Propiedades electro-mecánicas de nanocompuestos híbridos

3.7.1 Microestructura de los nanocompuestos

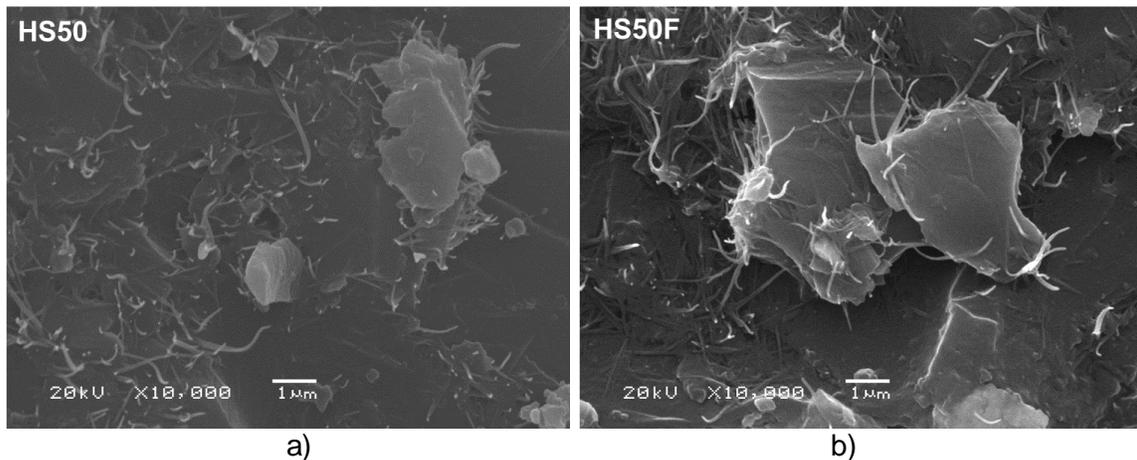
Los nanocompuestos híbridos con nanoestructuras de carbono sin funcionalizar y funcionalizadas con PEI fueron fabricados a una concentración total (ϕ_T) de relleno de 0.7% p/p y una concentración relativa (ϕ_R) del 0.50 de HS respecto a los NTC oxidados. Para la fabricación de compuestos, las HSs se funcionalizaron con una concentración de PEI de 0.266 $\mu\text{L PEI/ml H}_2\text{O}$. La concentración relativa seleccionada para la fabricación de los nanocompuestos fue la que presentó las mayores sensibilidades piezorresistivas, de acuerdo a los resultados del capítulo 2, sin embargo, al realizar pruebas preliminares a esta concentración relativa ($\phi_R=0.75$ de HS) la resistencia eléctrica de los nanocompuestos híbridos funcionalizados a dicha concentración relativa, se encontraban fuera del límite que el multiplexor era capaz de medir, por lo que no fue posible comparar si la funcionalización de las nanoestructuras de carbono modificaba la sensibilidad piezorresistiva respecto a nanoestructuras sin funcionalizar. Debido a este problema se seleccionó la concentración relativa más cercana a la concentración más alta de hojas gráficas, siendo el 50% de HS la concentración seleccionada para realizar la caracterización electromecánica de los nanocompuestos híbridos funcionalizados con PEI.

En la Figura 3.10 se presentan micrografías ópticas del polímero solo (Figura 3.10a) y de los nanocompuestos poliméricos conteniendo nanoestructuras híbridas con hojas gráficas de pocas capas sin funcionalizar (Figura 3.10b) y funcionalizadas con PEI (Figura 3.10c). Para la resina sola (Figura 3.10a), la luz se transmite a través de la matriz (sin nanoestructuras) sin dejar indicación alguna de la generación de caminos. Por el contrario, en la Figura 3.10b (HS50) se observan caminos conductores formados por las nanoestructuras híbridas con múltiples tamaños de aglomerados que varían entre 5-18 μm . HS50 presenta distribuciones de nanoestructuras de carbono con aglomerados ligeramente más grandes que los de HS50F (4-12 μm). La tendencia a apilarse de las HGs se debe a sus áreas superficiales elevadas, promoviendo interacciones secundarias de van der Waals, e induciendo interacciones π - π^* [68,157]. Sin embargo, para las muestras funcionalizadas con PEI (HS50F) existe una ligera disminución del tamaño del aglomerado de nanoestructuras. Esto es debido a la naturaleza química de la polietilenimina, la cual modifica las cargas superficiales de las HSs mejorando la dispersión y distribución de las estas al reaccionar con los NTCs oxidados. Al incorporar estos híbridos funcionalizados a la matriz, la dispersión ultrasónica es capaz de homogenizar adecuadamente las nanoestructuras de carbono híbridas.



(a) (b) (c)
 Figura 3.10. Micrografías ópticas de la dispersión de las nanoestructuras de carbono en la resina éster vinílica. a) solo REV, b) sin funcionalización (HS50), c) funcionalizados con PEI (HS50F).

En la Figura 3.11 se presentan las micrografías electrónicas de la superficie de fractura de los nanocompuestos fracturados a flexión. Para el nanocompuesto HS50 (híbridos sin funcionalización, Figura 3.11a), se aprecian nanotubos de carbono y hojas grafénicas dispersas en la matriz polimérica, con moderada interacción o coincidencia espacial entre ellas. Se aprecia cierta interacción entre ellos, y algunos NTC oxidados conectando HSs, pero la mayoría de los NTC se encuentran separados de las HSs. Sin embargo, en los híbridos de las hojas grafénicas de pocas capas funcionalizadas con PEI y nanotubos de carbono oxidados (HS50F, Figura 3.11b) se observan claramente NTC oxidados adheridos a la superficie y en los bordes de las HSs, prueba de que la funcionalización de ambas nanoestructuras de carbono favorece el enlace entre las mismas.



a) b)
 Figura 3.11. Micrografías SEM de la zona de fractura en ensayos a flexión de nanocompuestos con híbridos de nanoestructuras de carbono. a) Sin funcionalización (HS50), b) funcionalizadas con PEI (HS50F).

3.7.2 Conductividad eléctrica

En la Figura 3.12 se presenta la conductividad eléctrica (en corriente directa) de los nanocompuestos HS50 y HS50F. HS50 presenta una conductividad promedio de -1.24×10^{-1} S/m, mientras que la conductividad promedio de HS50F es -1.82×10^{-1} S/m. Esto puede ser debido a dos mecanismos (o la combinación de ambos), viz. (i) el agente utilizado para la funcionalización (PEI) genera una capa polimérica sobre la superficie de las HSs (ver Figura 3.9), (ii) la modificación en la morfología de la red híbrida conductora por el efecto de la funcionalización con PEI. Respecto al primer efecto, una monocapa (o multicapas) de PEI sobre las HSs puede disminuir la movilidad y transferencia electrónica a través de las HSs. Por otro lado, la disminución del tamaño de aglomerado (Figs. 3.10b y 3.10c) puede conducir a la disminución de la probabilidad de la formación de redes electro-conductoras en la matriz polimérica [197].

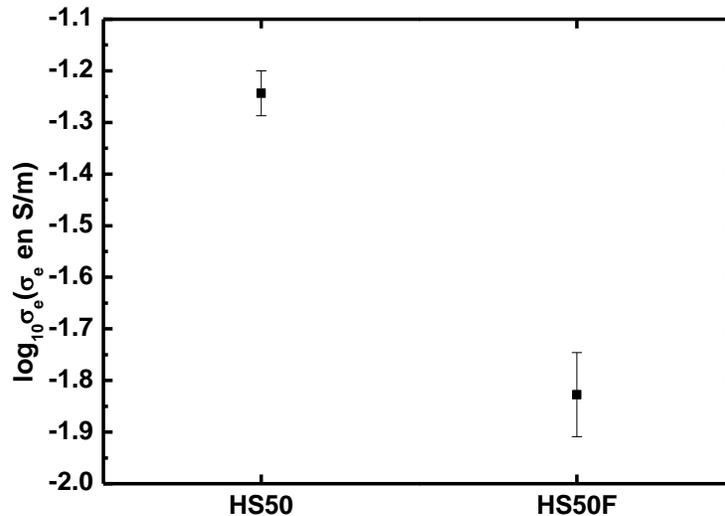


Figura 3.12. Conductividad eléctrica de nanocompuestos con híbridos de nanoestructuras de carbono sin funcionalizar (HS50) y funcionalizadas con PEI (HS50F).

3.7.3 Respuesta piezorresistiva a flexión

La respuesta piezorresistiva se caracterizó *in situ* durante las pruebas mecánicas a flexión a tres puntos de los nanocompuestos híbridos de acuerdo a la norma para plásticos ASTM D790 [126], con electrodos en la cara superior sometida a compresión (-) y en la cara inferior sometida a tensión (+). La Figura 3.13a muestra gráficas representativas que relacionan el cambio fraccional de resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$, siendo R la resistencia eléctrica instantánea y R_0 la resistencia eléctrica a cero deformaciones) con la deformación unitaria (ϵ), hasta la fractura de los nanocompuestos. De manera general, se puede observar que la cara a compresión (-) presenta respuestas piezorresistivas con menor sensibilidad (pendiente de la curva) que la cara a tensión (+). Para el híbrido HS50 en la cara sometida a compresión (-) los cambios de resistencias eléctrica son negativos (máximos del orden de -2%), y similares para los compuestos con hojas

grafénicas sin funcionalizar (HS50) y funcionalizadas con PEI (HS50F). Esto debido a que la distancia efectiva entre las nanoestructuras disminuye en la cara a compresión [171,172]. En cuanto a la cara sometida a tensión, los cambios máximos en la resistencia relativa son ~5% para HS50 y ~8% para HS50F, siendo más sensibles los nanocompuestos HS50F. Esta piezorresistividad positiva en la cara a tensión se debe a la modificación de las redes tridimensionales híbridas durante la deformación, así como a la reconfiguración de los caminos conductores generados en la matriz [104,119,158,171]. En la superficie a tensión los NTC oxidados y las HS se distancian entre sí, incrementando la resistencia de tunelamiento. Para una mejor cuantificación de la sensibilidad piezorresistiva (factor de galga, $k = \Delta R / \varepsilon R_0$) ante una respuesta que no es perfectamente lineal, las Figuras 3.13b y 3.13c presentan la cuantificación del factor de galga en dos zonas $0 \leq \varepsilon \leq 0.95\%$ (k_1) y $1.25 \leq \varepsilon \leq 2\%$ (k_2). Se observa que para la cara a compresión (Figura 3.13b), no existe diferencia estadísticamente significativa en la sensibilidad piezorresistiva entre HS50 y HS50F en ambas zonas de deformación. Esto se debe a que los valores de sensibilidad a compresión (k_c^1 y k_c^2) son bajos, lo cual se debe a la competencia de factores y movimientos tridimensionales relativos de las nanoestructuras de carbono (HSs y NTC), como ha sido observado previamente [119,166]. Por el contrario, para deformaciones a tensión (Figura 3.13c), existe mayor posibilidad de interacción entre las nanoestructuras híbridas, en especial para deformaciones mayores. Esto es evidente en la Figura 3.13c, en donde k_t^1 y k_t^2 son mayores para los compuestos híbridos que contienen HS funcionalizadas con PEI. De este modo, la funcionalización de las HS con PEI puede proporcionar mejoras en la sensibilidad piezorresistiva. Esto puede deberse a factores topológicos que modifican la arquitectura y volumen excluido de la red híbrida, así como también a mejoras en la transferencia de carga eléctrica y mecánica entre las nanoestructuras híbridas.

La polietilenimina interactúa con la superficie de las hojas grafénicas posiblemente generando una capa o capas superficiales que reduce la movilidad electrónica, pero al mismo tiempo mejorando la dispersión de las nanoestructuras debido a que disminuye el tamaño de los aglomerados (Figs. 3.10b y 3.10c). En este caso, este efecto combinado ocasionó reducción en la conductividad efectiva del nanocompuesto de matriz polimérica. La reducción de la conductividad de los nanocompuestos con híbridos funcionalizados resultó en mejoras en la sensibilidad piezorresistiva de los nanocompuestos, principalmente en las caras sometidas a tensión a deformaciones mayores del 1%. El aumento de la sensibilidad piezorresistiva puede ser un efecto de la formación de aglomerados con menores dimensiones o bien un efecto de la mejora en la transferencia de carga.

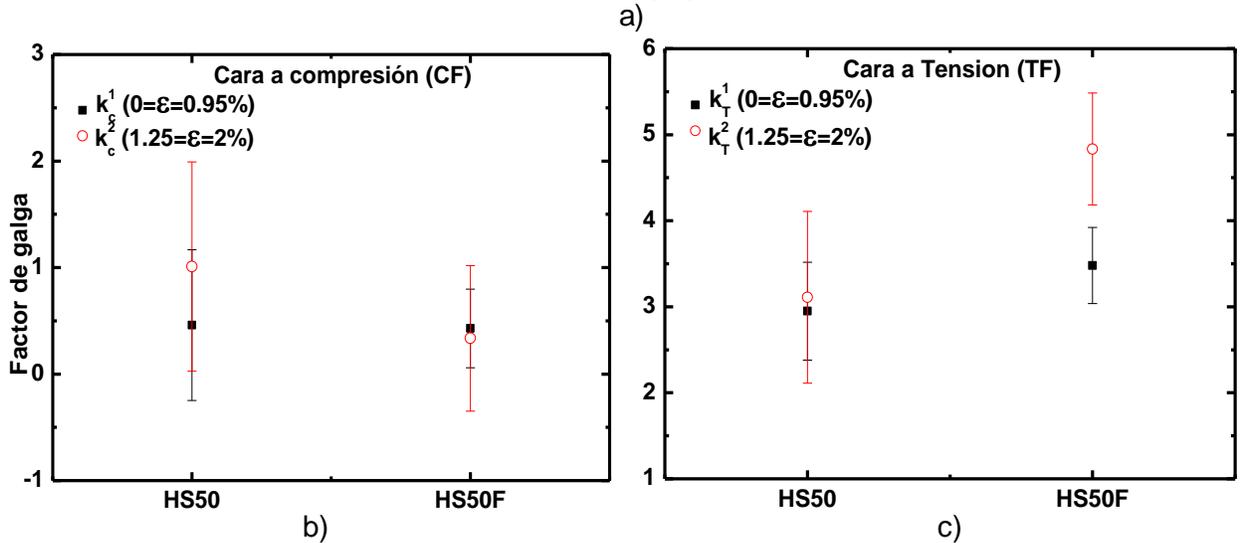
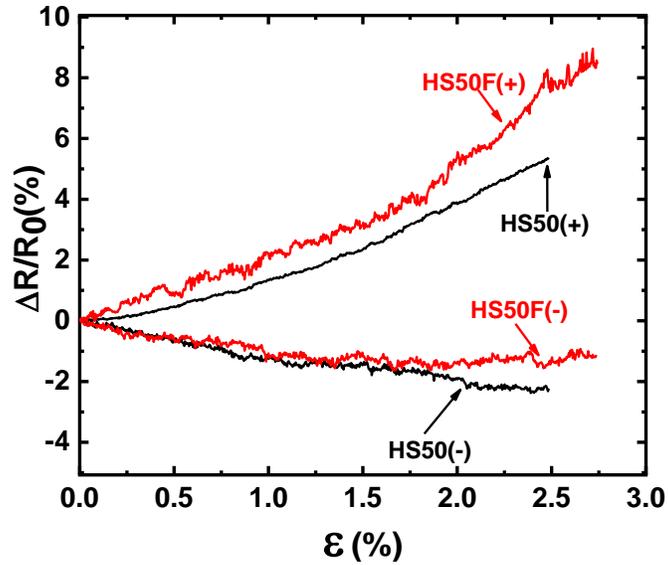


Figura 3.13. Respuesta piezorresistiva de nanocompuestos híbridos, a) Cambio de resistencia eléctrica de nanocompuestos con nanoestructuras de carbono sin funcionalizar (HS50) y funcionalizadas (HS50F) con PEI, b) factor de galga promedio para la cara a compresión (CF) para k^1 ($0.3 \leq \varepsilon \leq 0.95\%$) y k^2 ($1.25 \leq \varepsilon \leq 2\%$). c) factor de galga promedio para la cara a tensión (TF) para k^1 ($0.3 \leq \varepsilon \leq 0.95\%$) y k^2 ($1.25 \leq \varepsilon \leq 2\%$) para ensayos a flexión.

Conclusiones

El presente documento reporta un estudio sobre la formación de materiales híbridos constituidos por hojas grafénicas (HG) y nanotubos de carbono (NTC) para su aprovechamiento en las propiedades eléctricas y piezorresistivas de materiales compuestos poliméricos. Esto se investigó utilizando HG y NTC sin y con funcionalización química. En la primera parte del trabajo (nanoestructuras sin funcionalización) se investigó el efecto de dos hojas grafénicas con características fisicoquímicas diferentes en las propiedades efectivas del material compuesto polimérico de resina éster vinílica.

Se encontró que las hojas grafénicas comerciales (HC) son hojas de grafeno multicapas (más de 10 capas) con poca cantidad de grupos funcionales reactivos (C/O ~17.2), área específica BET de ~183 m²/g, espaciado interplanar de 0.34 nm y relativamente alta calidad estructural. Por otro lado, las hojas sintetizadas en este trabajo (HS) presentan dimensiones laterales de ~ 0.14-0.46, con 4-5 capas y exfoliadas con distancias interplanar de 0.72 nm. La cantidad de grupos funcionales, área superficial y sitios defectuosos/reactivos es mucho mayor para las hojas sintetizadas que para las hojas comerciales, y estas juegan un papel importante en las propiedades efectivas del material compuesto. La respuesta eléctrica, piezorresistiva y mecánica de los nanocompuestos es gobernada por la morfología de la red del nanocompuesto híbrido en la mesoescala. La morfología de esta red, a su vez, depende tanto de las propiedades fisicoquímicas de las HG y los NTCs, así como de su concentración relativa en el híbrido. Entre los factores morfológicos más importantes de las nanoestructuras de carbono que afectan las propiedades efectivas de los nanocompuestos, se encuentran su topología (1D, 2D), dimensiones laterales y número de capas u hojas de grafeno. Estos factores determinan la formación y conducción de las redes tridimensionales, que pueden explicarse utilizando teorías de volumen excluido y teorías de tunelamiento de electrones. Nanocompuestos con únicamente nanotubos de carbono sin funcionalizar a la misma concentración total que las HG o híbridos, exhibieron las conductividades eléctricas más altas y presentaron las mayores conductividades (1.55x10⁻¹ S/m), mientras que las HG presentaron las conductividades más bajas (10⁻⁹ S/m). Independientemente del tipo de HG, los nanocompuestos híbridos sin funcionalizar presentaron evidencia de un efecto colaborativo respecto a la conductividad eléctrica, producto de la interacción entre la morfología tubular (1D) de los NTC y el tipo plaqueta (2D) de las HG.

Las propiedades mecánicas a flexión de los nanocompuestos fueron más altas para los materiales híbridos sin funcionalizar que usaron HG con las dimensiones laterales más grandes,

área de superficiales más bajas, mayor calidad estructural (HC) y al 75% de concentración relativa (75% HGs y 25% NTC, en peso). Esto se debe a que las dimensiones laterales más grandes son un factor predominante para mejorar las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de HGs/polímero, así como, áreas superficiales bajas de las plaquetas de HC, lo cual proporciona una mejor dispersión dentro del nanocompuesto. La respuesta piezorresistiva ante cargas de flexión presentó un aumento en la resistencia eléctrica para la cara a tensión, el cual fue aproximadamente lineal con la deformación hasta la fractura; para la cara a compresión se presentó una respuesta piezorresistiva muy pequeña, la cual puede ser positiva o negativa. La sensibilidad piezorresistiva más elevada (factor de galga ~ 3.3) fue obtenida para los nanocompuestos híbridos con las HGs que presentaron las dimensiones laterales mayores y mejor calidad estructural (HC), para la concentración relativa del 0.75% (peso) de HG. En este sentido, el menor número de capas u hojas de grafeno, el mayor grado de exfoliación y el área superficial más elevada de hojas HS utilizadas, demostraron ser características menos relevantes a nivel del material compuesto para mejorar la respuesta piezorresistiva. Por tanto, el comportamiento piezorresistivo está gobernado por la densidad y morfología de la red conductora y esta a su vez se rige por las propiedades morfológicas y fisicoquímicas de las nanoestructuras. Los resultados también muestran que la respuesta piezorresistiva de los híbridos sin funcionalizar con bajas concentraciones relativas de HGs está dominada por la red de los NTC; sin embargo, a medida que aumenta la concentración relativa de HGs, la respuesta piezorresistiva se convierte en una colaboración entre las hojas grafénicas y los nanotubos, con mejoras en la sensibilidad piezorresistiva. Las propiedades electromecánicas de los nanocompuestos poliméricos se pueden adaptar controlando la morfología, las propiedades fisicoquímicas y las concentraciones totales y relativas de las nanoestructuras de carbono que comprenden la red híbrida.

La funcionalización de las nanoestructuras de carbono utilizadas para la creación de híbridos consistió en utilizar un polímero catiónico (polietilenimina, PEI) para modificar las hojas grafénicas de pocas capas (HS) y oxidar los NTCs por medios de química húmeda. La interacción físico-química entre ambas fue lograda oxidando los NTC con una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico al 3M, así como la reducción de los grupos funcionales oxigenados de las HS con polietilenimina ramificada, para posteriormente mezclar los NTC oxidados con las hojas grafénicas de pocas capas reducidas con PEI para la generación de materiales híbridos funcionalizados. Las caracterizaciones físico-químicas realizadas a las HS (FT-IR, Raman, XPS y potencial Zeta) probaron la existencia de interacciones fisicoquímicas entre el PEI y las HSs, generando grupos funcionales amida (CONH) entre el $-NH_2$ del PEI y el $-COOH$ de las HSs. La aparición de este grupo funcional fue confirmada por FT-IR y XPS. Además de interacciones químicas covalentes,

los resultados sugieren que la ligadura HS-NTC se lleva también a cabo mediante interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno debido a los grupos funcionales del PEI. El aumento de interacciones fisicoquímicas de modo no monotónico fue corroborado por el potencial Zeta positivo y creciente (+11.8 mV) hasta cierta concentración. Se observó que al aumentar la concentración en solución de PEI se mejora la interacción del PEI con las HS, pero este incremento no es monotónico y presenta un máximo que corresponde a 0.266 μ L/ml de PEI en una solución de agua destilada. Posterior a este máximo, se generan depósitos de PEI en exceso. Se demostró que la utilización de las nanoestructuras HS-NTC funcionalizadas al 50:50 % en peso (HS:NTC) para la fabricación de nanocompuestos de resina termofija produce nanocompuestos con sensibilidad piezorresistiva a flexión ligeramente mayor que la de los compuestos sin funcionalizar en la cara sometida a tensión. La mejora en la sensibilidad para los compuestos con HS funcionalizadas con PEI es más evidente para deformaciones flexurales grandes.

El hecho de poder controlar la respuesta eléctrica y piezorresistiva de materiales compuestos híbridos avanzados mediante el control de las concentraciones relativas de sus nanoestructuras componentes y de su funcionalización, representa una oportunidad para diseñar mejorar las capacidades eléctricas y de auto-sensado en materiales compuestos inteligentes nanoestructurados, de acuerdo a su aplicación. El uso de agentes catiónicos para esta funcionalización representa una alternativa viable, digna de seguirse explorando en investigaciones futuras.

Apéndice A: Comportamiento piezorresistivo de muestras sin funcionalizar

La Figura A1 muestra las respuestas mecánicas (eje vertical izquierdo) y piezorresistivas (eje vertical derecho) obtenidas durante las pruebas de flexión de dos nanocompuestos híbridos seleccionados con $\phi_R=75\%$ (HC75 y HS75). Tenga en cuenta que la escala vertical de $\Delta R/R_0$ en la Figura A1a varía de -8% a 8%, mientras que la de la Figura A1b varía de -0,8% a 4%. Por lo tanto, está claro que al mismo nivel de deformación, los cambios en $\Delta R/R_0$ en ambos lados de la probeta de flexión (CF y TF) son significativamente mayores para HC75 (Figura C1a). También se observa en la Figura A1b, que la cara bajo compresión del nanocompuesto HS75 exhibe un cambio de pendiente de $\Delta R/R_0$; también es observado un $\Delta R/R_0$ ligeramente negativo para $0 \leq \epsilon < 0.5\%$, pero esto cambia a positivo $\Delta R/R_0$ para $0.5 \leq \epsilon \leq 2\%$. Este cambio de tendencia llevó a la necesidad de calcular dos factores de galga para el lado de compresión (k_1^C y k_2^C), lo cual está reportado en la Figura 2.16 de la sección 2.5.4.

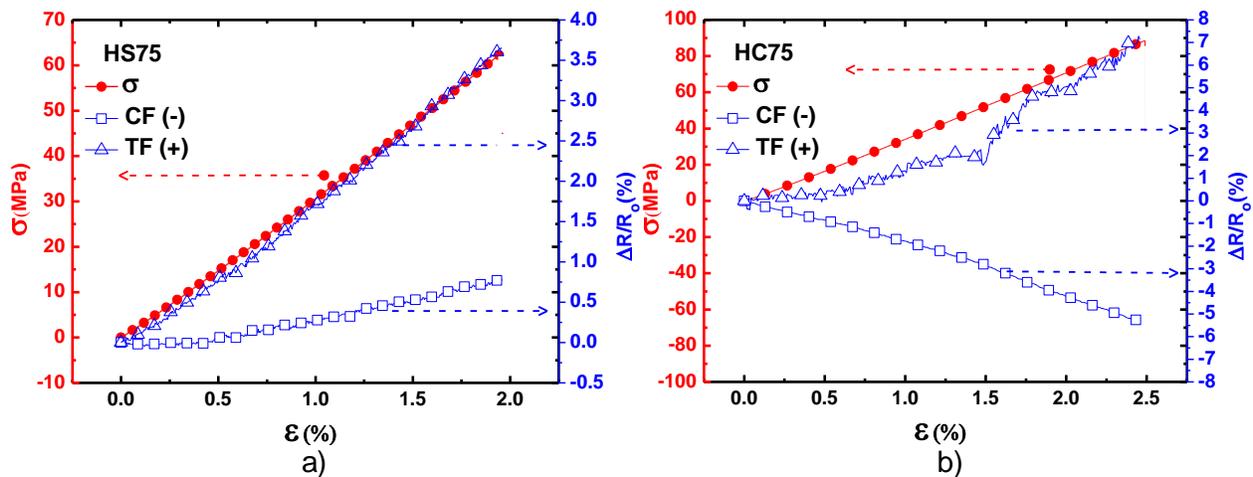


Figura A1. Respuesta electromecánica de nanocompuestos híbridos seleccionados.
a) HC75, b) HS75.

Apéndice B: Síntesis y caracterización de hojas grafénicas

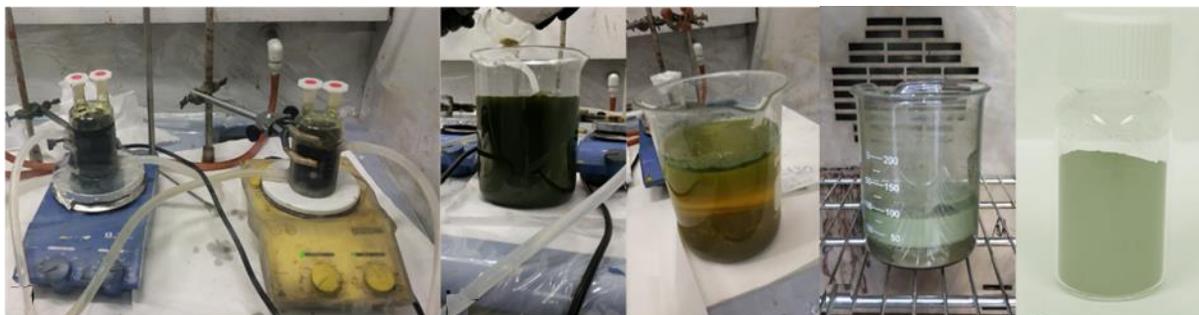
B.1 Materiales y métodos

B1.1 Materiales

Se utilizó grafito comercial (Gr) en polvo con un tamaño de partícula $<150\ \mu\text{m}$, 99.99% de pureza y trazas de metales, de la marca Sigma-Aldrich, Inc [199]. Para la oxidación y obtención del óxido de grafito (OGr) se utilizó el método reportado por Botas et. al. [7], quienes utilizan un método modificado de Brodie el cual usa ácido nítrico fumante (HNO_3) y clorato de potasio (KClO_3).

B1.2. Oxidación de grafito comercial

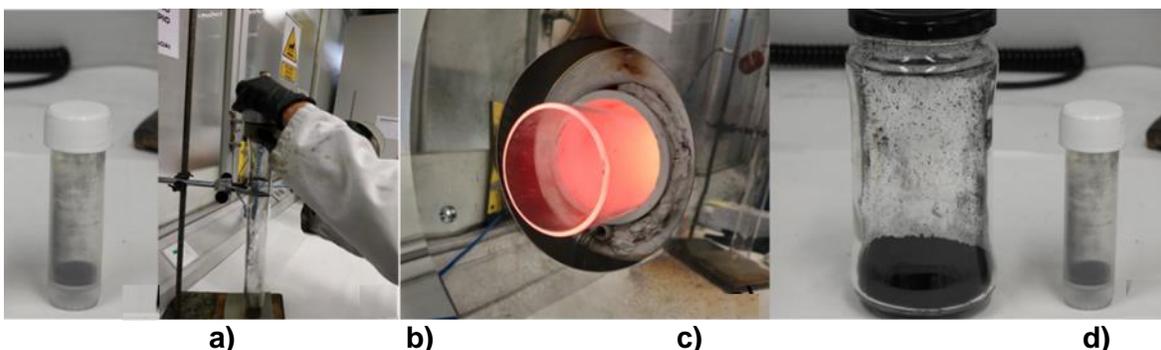
Se realizaron dos lotes (Lote 1 y Lote 2) en la síntesis de los óxido de grafito térmicamente reducido (HS). Para el Lote 1 se utilizaron dos matraces de fondo plano de doble fondo con doble cuello esmerilado para mantener una temperatura constante de $0\ ^\circ\text{C}$, debido a que esta reacción es altamente exotérmica. Los matraces fueron colocados en paralelos (ver Figura B1a), a cada matraz se le agregó 50 ml de ácido nítrico fumante (HNO_3), posteriormente se agregaron 5 g de grafito a cada matraz, posteriormente se agregaron lentamente 40 g de clorato de potasio (KClO_3) a cada matraz, la reacción se llevó a cabo durante 21 h. Para Lote 2 se modificó el orden de adición de los agentes oxidantes y el grafito comercial, siendo el HNO_3 , KClO_3 y grafito comercial. En la Figura B1b se puede observar la mezcla agentes oxidantes-óxido de grafito diluida en 1.75 l de agua destilada para reducir la acidez de la solución, dejando precipitar por 24 h, posterior a su precipitación se eliminó el agua- HNO_3 - KClO_3 . El precipitado fue lavado y centrifugado a 10,000 rpm por 20 min eliminando el sobrenadante, repitiendo este paso hasta lograr un $\text{pH}=7$ al neutro para el óxido de grafito. El óxido de grafito neutro (ver Figura B1d y B1e) fue secado en una estufa de convección por 24 h. Para L1 se obtuvieron 15.363 g de OGr, para Lote 2 se obtuvieron 6.34 g de OGr, en total se obtuvieron 21.70 g de óxido de grafito, el cual posteriormente se utilizó para exfoliar y reducir térmicamente. Se determinó que cada lote adiciona masa, esto debido a que se formaron grupos funcionales superficiales y a la adición de KClO_3 al óxido de grafito.



a) b) c) d) e)
 Figura B1. Fotografías de oxidación de grafito. a) Oxidación con $\text{HNO}_3\text{-KClO}_3$, b) dilución de $\text{HNO}_3\text{-KClO}_3$ en agua destilada, c) precipitación de óxido de grafito, d) secado de óxido de grafito neutro, e) obtención de óxido de grafito.

B1.3 Exfoliación y reducción térmica de óxido de grafito

La exfoliación y reducción térmica se realizó un horno horizontal a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (calentamiento de $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). El óxido de grafito fue introducido en un tubo de cuarzo de 60 cm de longitud con atmosfera inerte de nitrógeno (flujo de $200\text{ ml}/\text{min}$). La exfoliación y reducción fue gradual, debido que solo fue posible usar 1 g (ver Figura B2a) por cada exfoliación y reducción térmica en el tubo de cuarzo (ver Figura B2b) (ver Figura B2c) con las condiciones descritas anteriormente. Las hojas grafénicas obtenidas poseen mucho mayor volumen que el óxido de grafito inicial como se puede observar en la Figura B1d. La cantidad de HS obtenidas para el primer lote fue de 9.191 g y para el segundo lote 4.211 g de HS obteniendo eficiencias entre $80\text{-}92\%$.



a) b) c) d)
 Figura B2. Fotografías de exfoliación y reducción de óxido de grafito a óxido de grafito térmicamente reducido. a) 1 g de óxido de grafito, b) tubo de cuarzo con óxido de grafito, c) entrada de horno horizontal a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, d) comparación del volumen de óxido de grafito contra HS.

B.2 Caracterización fisicoquímica de hojas grafénicas

B.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Se caracterizaron el Lote 1 y Lote 2 usando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés). El equipo utilizado fue un Perkin Elmer-Spectrum Two en el rango de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ a una resolución de 4 cm^{-1} . Por cada tipo de muestra se realizaron 2 pastillas de bromuro de potasio (KBr) grado espectro de la marca Merck. Para la fabricación de

las pastillas se pesaron 120 mg de KBr previamente secado, se colocó el KBr en un mortero de ágata y se adicionó un granulo por cada pastilla de HS. La muestra de HS y el KBr fue molida; luego el polvo de HS-KBr fue introducido en un pastillador marca Pelkin-Elmer, usando 2 toneladas de fuerza por 7 min para formar la pastilla. Se realizaron dos repeticiones por cada tipo de muestras. Las pastillas fueron analizadas en el equipo posterior a su fabricación.

B.2.2 Espectroscopía Raman

La caracterización Raman se llevó a cabo en un equipo Renishaw Confocal, usando un láser de haz verde a 532 nm, con un objetivo de 50X, con un tiempo de exposición de 60 S, gradilla de 1800 l/mm, a una potencia de 110 W y una frecuencia de 40 KHz. Se colocó una pequeña cantidad (peso ~2 mg) de cada muestra en un portamuestras plano. Para cada lote se realizaron dos repeticiones.

B.2.3 Difracción de rayos X

Para el análisis por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se utilizó un difractómetro Bruker D-8 Advance para el rango 2θ que va desde 5° a los 35° , usando una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) bajo las condiciones de 40 KV, 40 MA, con un tamaño de paso 0.02° y una corrida con paso de 1 segundo. Para obtener la distancia interplanar (d_{hkl}) entre los planos cristalográficos de estructuras gráficas se utilizó la ley de Bragg, (Ec. 2.1). Para obtener lo que se interpreta como el tamaño medio del apilado de las hojas gráficas en la dirección hkl (D_{hkl}) se utilizó la ecuación de Scherrer (Ec. 2.2), Un estimado del número promedio de hojas de grafeno (n_{HG}) apiladas en la hojas gráficas se puede determinar usando la Ec. B1 [200], es importante aclarar que el resultado generalmente no es exacto, por lo tanto se estableció un intervalo formado con el número superior inmediato a el numero obtenido, por ejemplo, si se obtuvo 1.3 hojas se estableció como 1-2 hojas.

$$n_{GS} = D_{hkl}/d_{hk} + 1 \quad (B1)$$

B.2.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Para el análisis por XPS se utilizaron pequeñas cantidades (~3mg) de muestras para ambas HGs. El equipo utilizado para el análisis fue un Thermo Scientific K-alpha surface analysis con un cañón de iones de argón a un voltaje 3KV y una apertura de 400 nm, utilizando un neutralizador para eliminar cargas electrostáticas de las muestras. Para la determinación de las contribuciones que conforman cada una de las señales de C1s y O1S presentes en las muestras fue necesario realizar deconvoluciones usando ajustes a funciones de Lorentz [115].

B.3 Resultados: Caracterización Fisicoquímica de hojas gráficas sintetizadas.

B.3.1 Espectroscopía infrarroja

Los espectros representativos de FT-IR para cada una de las muestras de grafito, óxidos de grafito y óxidos de grafito térmicamente reducido se analizaron; además, se realizó la comparación de las nanoestructuras obtenidas para cada lote (Lote1 y Lote 2). En la Figura B3 se presenta el espectro del grafito utilizado como precursor de las hojas grafénicas.

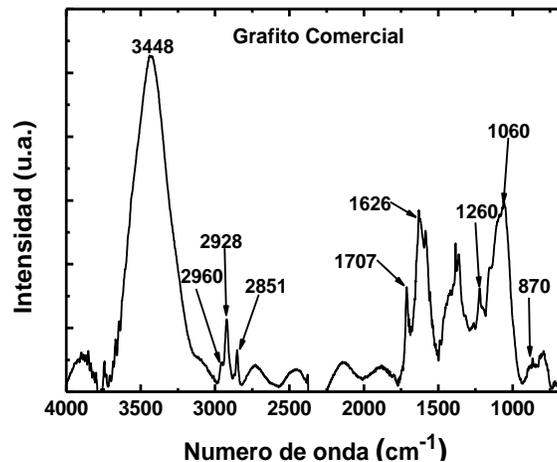


Figura A3. Espectros de FT-IR de grafito comercial.

En la tabla B1 se presenta el resumen de los enlaces presentados en el espectro del grafito. En el espectro para el grafito comercial (Ver Figura B3) se puede observar bandas a $\sim 3448\text{ cm}^{-1}$ generados por la presencia del grupo funcional O-H en la superficie [127-131], una banda a 2960 cm^{-1} correspondiente a $-\text{CH}_3$ [183], una banda a $\sim 2928\text{ cm}^{-1}$ [127,128,132,133] y $\sim 2851\text{ cm}^{-1}$ [128,132,133] correspondientes a estiramiento simétrico/asimétrico de enlaces de carbono sp^3 , una banda que aparece entre $\sim 1707\text{ cm}^{-1}$ [127,131,134,135] asignadas a la presencia y estiramientos del C=O de grupos carboxílicos, una banda a $\sim 1626\text{ cm}^{-1}$ perteneciente al estiramiento conjugado de $\text{CH}=\text{CH}_2$ [127,130,134,135], otra banda a $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$ producida por estiramiento del enlace C-O de ácidos carboxílicos [127,128], una banda pequeña a $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ asociada a grupos tipo éter (C-O-C) [127,135,136], una banda a $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ perteneciente a flexión de CH_2 [138,139]. La presencia de bandas entre $\sim 1707\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ asociadas a grupos oxigenados (alcoholes, ácidos carboxílicos, tipo éter) nos indica que el grafito comercial presenta grupos funcionales -OH y -COOH en su superficie.

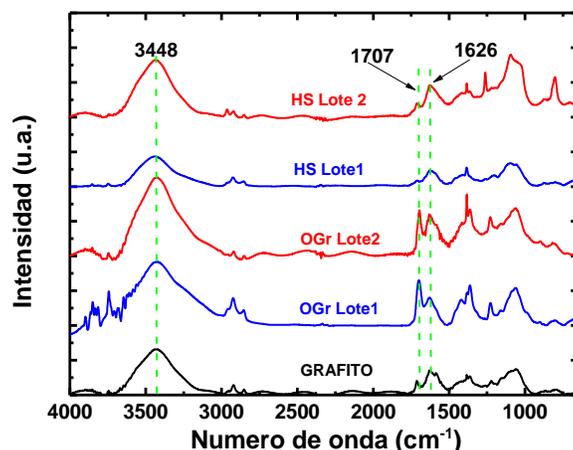


Figura B4. Comparación de espectros de FT-IR de L1 y L2 de óxidos de grafito y óxidos de grafito térmicamente reducido.

En la Figura B4 se puede observar la evolución desde el precursor (grafito comercial) hasta obtener el óxido de grafito térmicamente reducido, además de los espectros de infrarrojo de dos lotes de óxido de grafito (OGr Lote1, OGr Lote2) y dos lotes de óxidos de grafito térmicamente reducido (HS Lote 1, HS Lote 2). Se puede observar que respecto al grafito comercial las muestras OGR presentan la mejor definición y aumento de los picos a $\sim 3448\text{ cm}^{-1}$ y 1707 cm^{-1} correspondientes la presencia del grupo funcional O-H y a estiramientos del C=O de grupos carboxílicos respectivamente, resultado de la oxidación ácida aplicada al grafito. Además, estas muestras presentaron incremento en la intensidad de las bandas a $\sim 2928\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2860\text{ cm}^{-1}$ (CH), que puede ser atribuidas a que las muestras presentan grupos funcionales oxigenados y defectos de red producidos por el tratamiento ácido, lo que justifica las bandas pertenecientes a enlaces a -OH y -COOH, para ambos lotes de óxidos de grafito. Para las muestras HS, se observa la reducción en la intensidad de las bandas atribuidas a grupos funcionales oxigenados ($\sim 3448\text{ cm}^{-1}$ y 1707 cm^{-1}) debido a la reducción térmica aplicada. Además de incrementos en la intensidad para la banda a $\sim 1626\text{ cm}^{-1}$ perteneciente al estiramiento conjugado de $\text{CH}=\text{CH}_2$, por efecto de la disminución de defectos estructurales debido al tratamiento térmico utilizado. Se pudo determinar que los lotes sintetizados presentaron diferencias, ya que el Lote 1 presenta una mejor definición de las bandas asociadas a defectos estructurales ($\sim 2928\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2860\text{ cm}^{-1}$, $\sim 3448\text{ cm}^{-1}$ y 1707 cm^{-1}), así como una menor intensidad de la banda $\text{CH}=\text{CH}_2$, en comparación con muestras del lote 2, esto es evidencia de que el lote 1 presenta un mayor grado de oxidación y por lo tanto mayor presencia de grupos funcionales oxigenados.

Tabla B1. Resumen de enlaces encontrados en espectros de FT-IR de muestras analizadas.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Referencias
3430-3448	-OH	[127-131]
~2960	-CH ₃	[183]
~2928	-CH (Est.Sim-sp ³)	[127,128,132,133]
~2851	-CH (Est.Asim-sp ³)	[128,132,133]
1707	C=O (Est.)	[127,131,134,135]
1626-1630	CH=CH ₂ (sp ²)	[127,130,134,135]
~1260	C-O (Est.)	[127,128]
~1060	C-O-C (Flex)	[127,135,136]
~870	-CH ₂ (Flex)	[138,139]

Est.= Estiramiento, Flex.=flexión, Sim.=Simétrico, Asim.= asimétrico.

B.3.2 Espectroscopía Raman

La Figura B5 muestra los espectros Raman en el rango de ~800 a 3000 cm⁻¹ de los materiales utilizados (grafito, óxido de grafito y el óxido de grafito térmicamente reducido) durante todo el proceso para la obtención de hojas gráficas, además, de la comparación de dos lotes obtenidos en todo el proceso [140]. De manera general, se pueden observar bandas localizadas a ~1380 cm⁻¹ (banda D) atribuidas a los movimientos radiales de los átomos de carbono con hibridación sp³ [141], y bandas a ~1570 cm⁻¹ (banda G), debidas a vibraciones tangenciales de átomos de carbono con hibridación sp² [142]. A ~2700 cm⁻¹ aparece una banda intensa, llamada banda 2D o G' que corresponde al sobre tono de la banda D [143,144]. Un parámetro importante es la razón de la intensidad de la banda D con respecto a la G, el cual es un indicador de la cantidad de desorden estructural (incluyendo funcionalidades) que presenta una muestra gráficas [145]. La banda 2D es también un indicador de ordenamiento estructural en estructuras gráficas, ya que dicha banda se ensancha y pierde intensidad con el aumento del desorden estructural [143]. En muestras con buena calidad estructural y apilamiento ordenado, las características de la banda 2D permiten estimar el número de capas de que consta una lámina de grafeno, es decir, si es grafeno, pocas capas, multicapa o grafito [143,146].

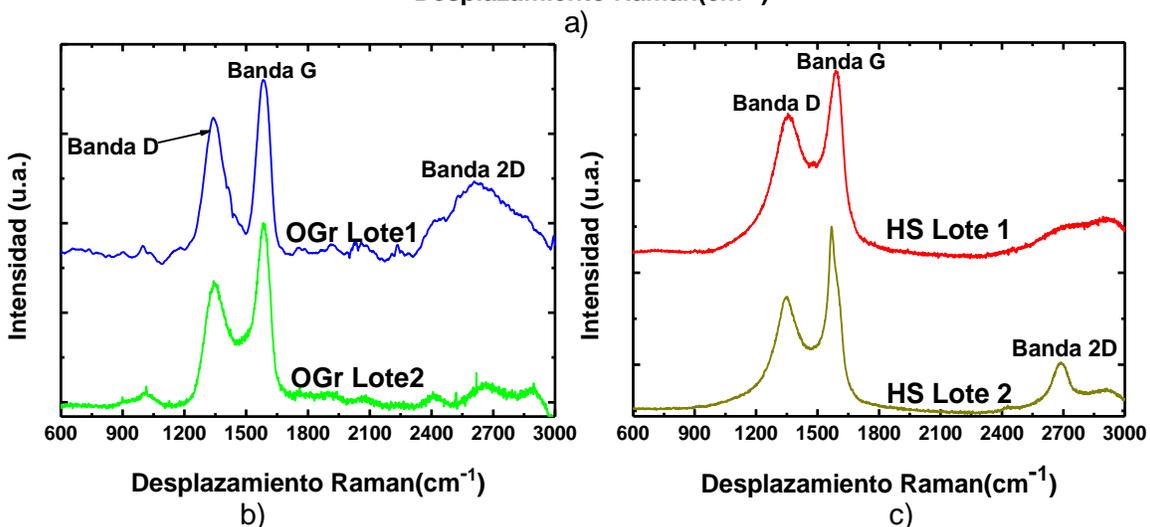
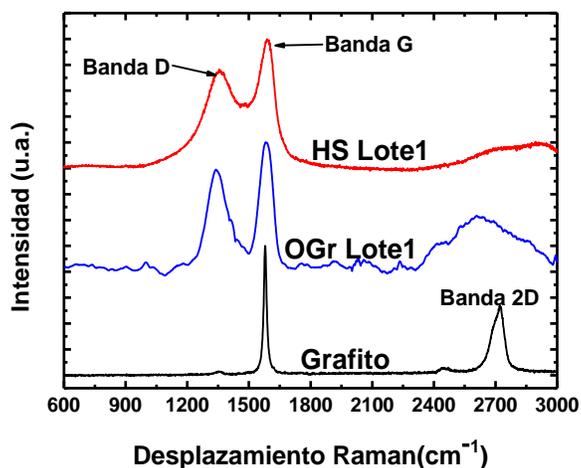


Figura B5. Espectros Raman de muestras analizadas. a) del proceso de síntesis de hojas gráficas, b) comparación de OGr para lote 1 y lote 2, c) comparación de HS para lote 1 y lote 2.

Tabla B2. Parámetros Raman obtenidos para cada lote

Muestra	Posición de la Banda (cm^{-1})			Razón de intensidades	FWHM (cm^{-1})		
	D	G	2D	I_D/I_G	D	G	2D
Gr	1348	1578	2721	0.03 ± 0.0004	51 ± 5	17 ± 0.6	70.8 ± 3
OGr Lote1	1344	1590	-2632	0.79 ± 0.07	110 ± 20	76.2 ± 15	385 ± 21
OGr Lote2	1344	1586	2682	0.69 ± 0.03	159 ± 14	84.0 ± 4	309 ± 70
HS Lote 1	1358	1587		0.75 ± 0.03	226 ± 15	124 ± 2	
HS Lote 2	1353	1577	2702	0.61 ± 0.007	203 ± 17	86 ± 8	108 ± 2

Para cada muestra se realizaron dos espectros, los cuales se utilizaron para obtener parámetros como, razón de intensidades (I_D/I_G) y anchura a media altura (FWHM), los cuales se enlistan en la Tabla B2. En la Figura B5a se muestra el espectro de las muestras de grafito comercial presenta una banda G estrecha (ver tabla B2)) correspondiente a las vibraciones tangenciales de las hibridaciones sp^2 para átomos de carbono, y una banda D mínima atribuida al desorden o a átomos de carbono con hibridación sp^3 , [143,144]. En el proceso de oxidación (OGr Lote1) se observa que la banda G ($\sim 1570\text{ cm}^{-1}$) se ensancha como efecto del aumento de defectos estructurales generados (vacancias y grupos funcionales) durante el proceso de oxidación, adicionalmente, la banda D ($\sim 1380\text{ cm}^{-1}$) presenta un aumento de intensidad y ensanchamiento (ver tabla 2) con respecto a la banda presentada por el grafito comercial. Para el proceso de exfoliación y reducción térmica (HS lote1) es notable que la razón de intensidades (I_D/I_G) es menor que la presentada por la muestra OGr Lote 1 debido a la reducción de defectos estructurales en la superficie de las hojas grafénicas. En la Figura B5b, B5c y en la Tabla B2 se puede observar que la muestras del Lote 1 presentan una razón de intensidades I_D/I_G mayor; evidencia clara de una mayor cantidad de defectos estructurales (y grupos funcionales) en los planos grafíticos [23,147], en comparación a las muestras del Lote 2 (ver Figura B5b y B5c), esto debido a que en cada lote difirió el orden de mezcla entre el medio oxidante y el grafito comercial. En el Lote 1 el grafito se adiciono posteriormente de colocar el ácido nítrico fumante al reactor, lo que generó que al adicionar el clorato de potasio se lleve a cabo una oxidación energética por la combinación del ácido nítrico y el agente oxidante. Para el Lote 2 el grafito se agregó posterior a la preparación de la mezcla acido-agente oxidante lo cual redujo la agresividad de la reacción. Los valores altos de FWHM para ambos lotes se deben a que durante el proceso de síntesis se lleva a cabo un proceso agresivo de oxidación ácida (método de Brodie) generando tanto defectos en la estructura cristalina como un gran número de funcionalidades que presentan oxígeno unidos a las hojas de grafeno. Por otro lado, la banda denominada 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) se encuentra definida para la muestra de lote 2, pero no para las muestras del lote 1. Esto podría indicar que la muestras del lote 1 presenta un mayor número de defectos en la red sp^2 [111]. Mientras que en la muestras del lote 2, la mejor definición de esta banda 2D nos lleva a pensar que las HS se encuentran con menores números de defectos (grupos funcionales) y grado de exfoliación [111,148].

B.3.3 Difracción de rayos X

En la Figura B6 se presenta los difractogramas para cada una de las muestras analizadas, se puede observar que cada muestra presenta un comportamiento que depende de la estructura cristalina de cada muestra.

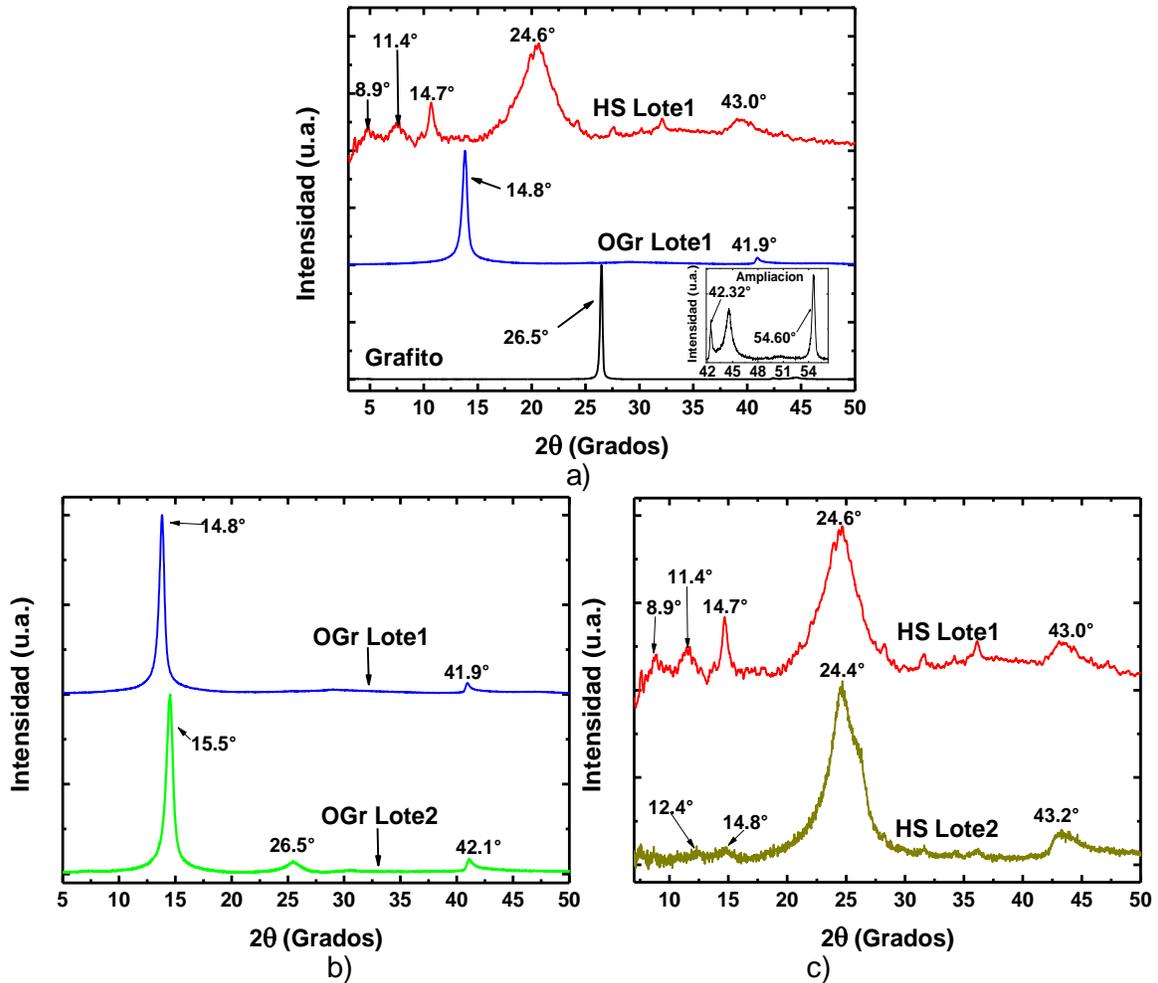


Figura B6. Difractogramas XRD con las muestras analizadas. a) del proceso de síntesis de hojas gráficas, b) comparación de OGr para lote 1 y lote 2, c) comparación de HS para lote 1 y lote 2.

Tabla B3. Comparación de parámetros estructurales de las muestras utilizadas obtenidos de los difractogramas.

Muestra	Parámetros				
	2θ	β_{hkl}	D (nm)	d (nm)	n_{HG}
Gr	26.5	0.253	33.71	0.336	-----
OGr Lote 1	14.8	0.5606	14.93	0.605	25-26
OGr Lote 2	15.5	0.7059	11.87	0.5750	21-22
	26.4	1.6772	5.08	0.345	-----
HS Lote 1	8.9	1.7029	4.89	1.05	5-6
	11.4	1.6421	5.08	0.7732	7-8
	24.6	3.7401	2.27	0.3607	-----
HS Lote 2	12.4	1.7832	4.68	0.7084	7-8
	14.8	1.9540	4.28	0.60	8-9
	24.4	3.1680	2.68	0.3631	-----

En la Figura B6a se puede observar el espectro para la muestra de grafito comercial, el cual presentó tres picos de difracción. El pico de mayor intensidad es el $2\theta=26.5^\circ$ y se encuentra asociado al plano (002) del grafito [7,112], el segundo pico a $2\theta=42.32^\circ$ y se encuentra asociado al plano (100) del grafito y a $2\theta=54.60^\circ$ se encuentra asociado al plano (004) del grafito [201,202]. Para la muestra OGr Lote1 se puede observar el corrimiento del pico $2\theta=26.5^\circ$ a $2\theta=14.8^\circ$ de alta intensidad asociándose al planos (002) de óxidos de grafeno [7,113]. La muestra HS Lote 1 presentan el corrimiento en múltiples picos a ángulos 2θ bajos (8° - 15°) asociados a planos (002) para una distribución de óxidos de grafeno [7,113], así como el corrimiento de un pico a $2\theta=24.6^\circ$ asociado al plano (001) del grafito, esto es resultado de la reducción y exfoliación térmica. En la Figura B6b se observa la comparación los dos lotes sintetizados; es evidente que la muestra OGr Lote 2 aun presenta el pico asociado al plano (001) del grafito, el cual mostró un corrimiento total a ángulos 2θ bajos para la muestra OGr Lote 1, debido a que la agresividad de la reacción para el Lote 1 fue mayor, concordando con la caracterización Raman. Para la Figura B6c es evidente que la muestra HS Lote 1 presenta una mayor distribución de múltiples picos a ángulos 2θ bajos en comparación con la muestra HS Lote 2. Basándose en estos difractogramas, se realizó un análisis adicional para determinar parámetros estructurales de cada muestra, aplicando las Ec. (2.1) y Ec. (2.2), y los resultados se encuentran en la Tabla B3. Para las muestras HS Lote 1, la intensidad de los picos a 2θ entre 8 - 15° sugiere que se tienen estructuras exfoliadas de pocas

capas (distancia entre hojas de entre ~ 0.7 - 1.05 nm) con apilamientos entre 5-8 de hojas gráficas. La muestra HS Lote 2 presentó menores exfoliaciones ya que se obtuvieron distancias interplanares (~ 0.6 - 0.7 nm) en los apilamientos, así como un mayor número de hojas (8-9) por apilamiento, esto como consecuencia del proceso oxidativo menos agresivo.

B.3.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Se analizaron únicamente por XPS las muestras correspondientes al último paso (HS) de la síntesis de hojas gráficas para los dos lotes obtenidos. La Figura B7 muestra los resultados de XPS de las hojas gráficas del lote 1 (HS Lote1). Las señales características de las hojas gráficas para el carbono y oxígeno se presentaron en ~ 286 eV y ~ 535 eV, respectivamente. La relación atómica C/O para la muestra HS Lote 1 fue de ~ 3.55 , lo cual indica la presencia de grupos funcionales oxigenados en estas hojas. Los espectros (ventanas) de alta resolución para el C1s se muestran en la Figura B7b para los cuales se realizaron deconvoluciones con la finalidad de identificar las diferentes contribuciones que forman cada banda. La componente a 285.1 eV (C- sp^3) se atribuye a los enlaces simples [7,113,150]. A 286.5 eV (C-OH) que se atribuyen grupos como por ejemplo, carboxilos e hidroxilos, mientras que la componente a 287.1 eV (C=O) se atribuye a grupos carbonilos [7,113,152,203] La banda a 290.05 eV (C-O-C/C-OH) se atribuye a enlaces tipo éter, epoxi o hidroxilos [151,152]. Los espectros de alta resolución para el O 1s se muestran en la Figura B7c; en esta figura se identificaron dos tipos de energías de enlace, a 532.3 eV (C-O) y 535.05 eV (C-O) asociados a los enlaces (carboxilos, hidroxilos o epoxi) [113,153] y al enlace para grupos carboxílicos [113,152,153,203], respectivamente. En la Figura B8 se pueden observar los resultados de XPS de las hojas gráficas del lote 2 (HS Lote 2), presentando energías de enlace similares a las presentadas por la muestra HS Lote 1, sin embargo, en se puede observar que la relación atómica C/O para la muestra HS Lote 2 fue ligeramente mayor (~ 3.98) en comparación a HS Lote 1; esto es un indicador de un menor grado de oxidación, lo cual concordante con los resultados de Raman y XRD.

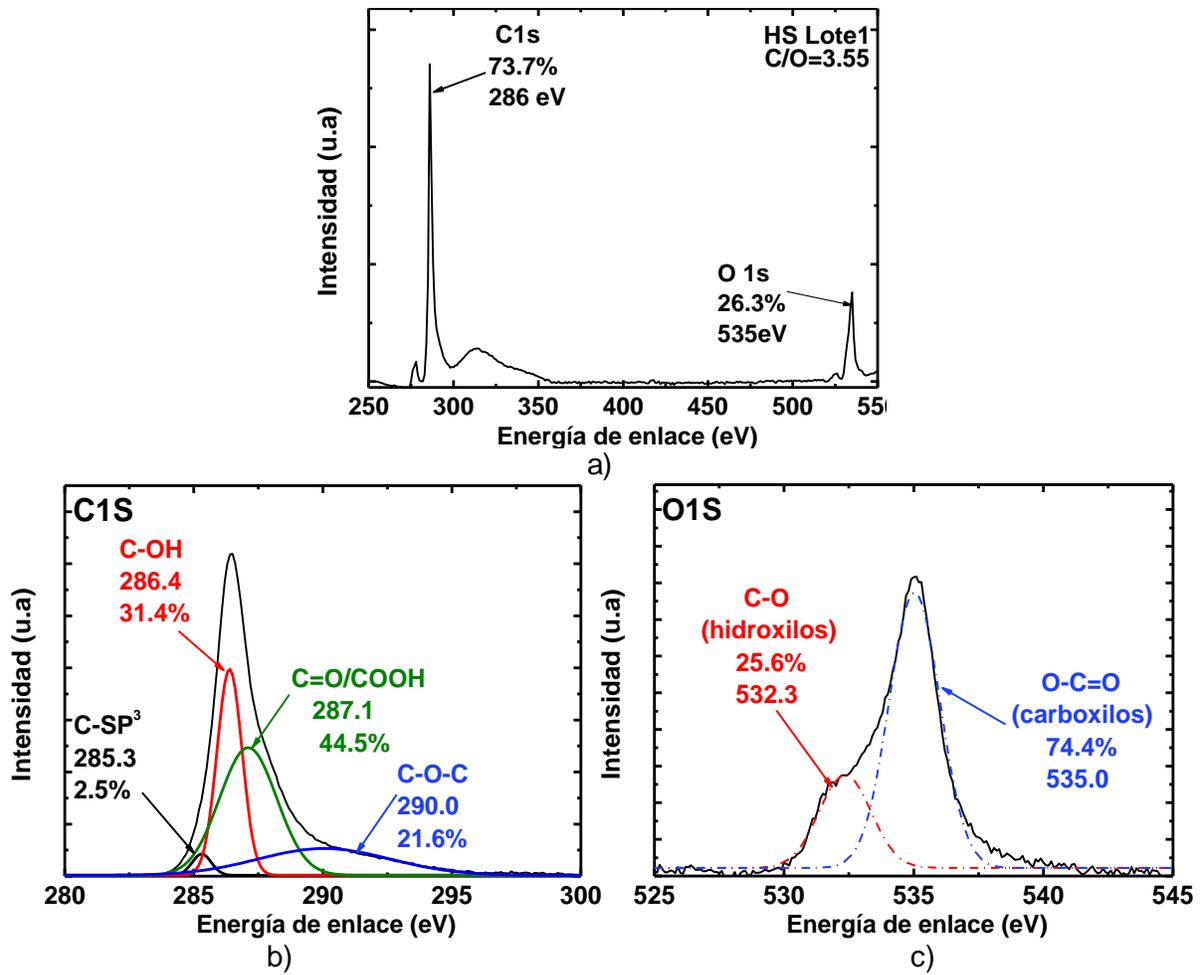


Figura B7. Espectros de XPS para HS del lote 1. (a) general de inspección, (b) ventana de alta resolución de C1s, (c) ventana de alta resolución para el O1s.

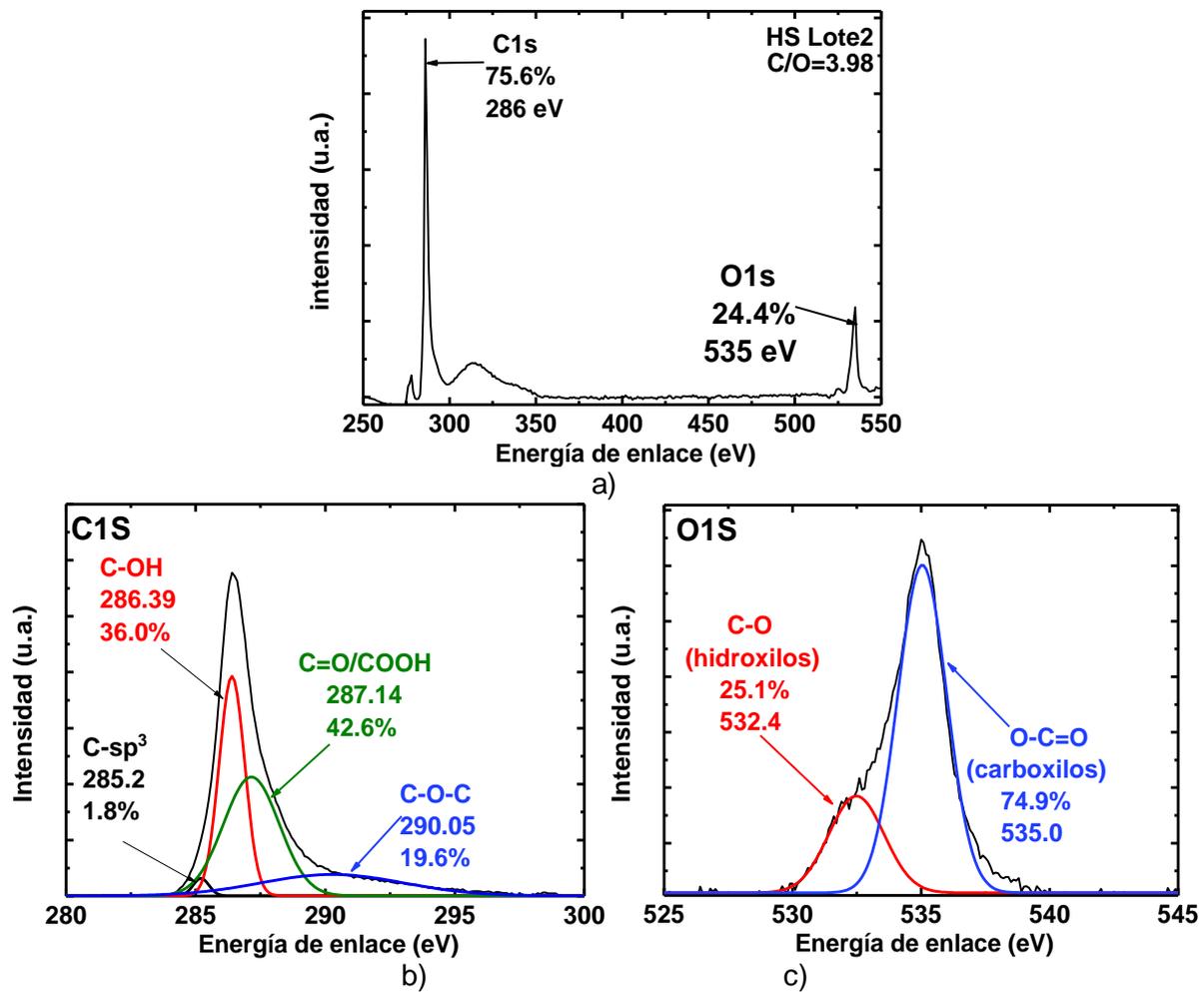


Figura B8. Espectros de XPS para HS del lote 2. (a) general de inspección, (b) ventana de alta resolución de C1s, (c) ventana de alta resolución para el O1s.

Apéndice C: Espectros XPS de muestras funcionalizadas con polietilenimina

Los espectros de las muestras funcionalizadas correspondientes a HSPE1, HSPE12, HSPE14 se muestran en las figuras C1, C2 y C3, respectivamente. El resumen de todas muestras y la contribución de cada tipo de enlace se presentan en la tabla 3.6 de la sección 3.6.3.

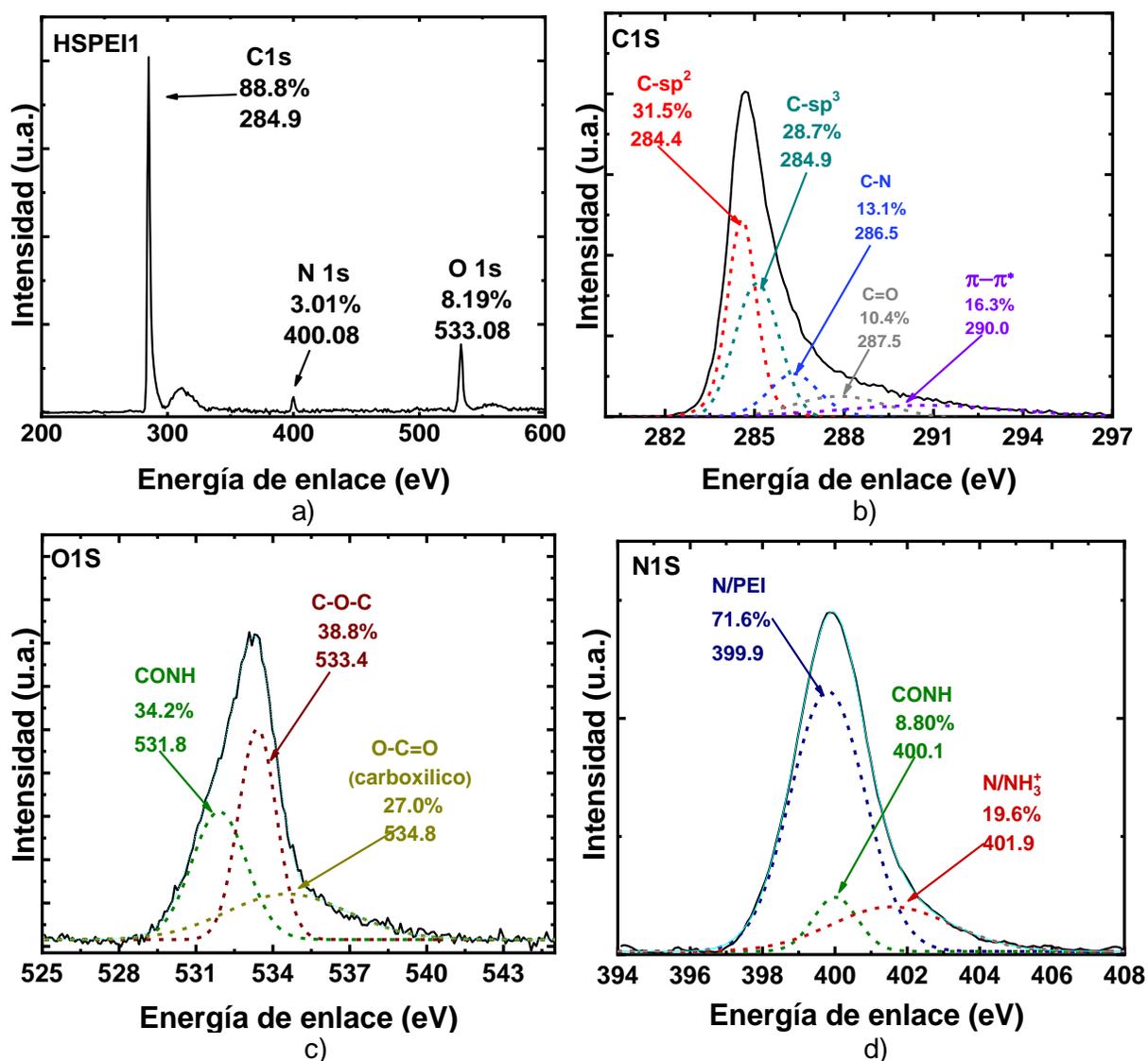


Figura C1. Espectros de XPS para la muestra HSPE11. (a) espectro general de inspección, (b) espectro de alta resolución de C1s, (c) espectro de alta resolución para el O1s, (d) espectro de alta resolución para el N1s.

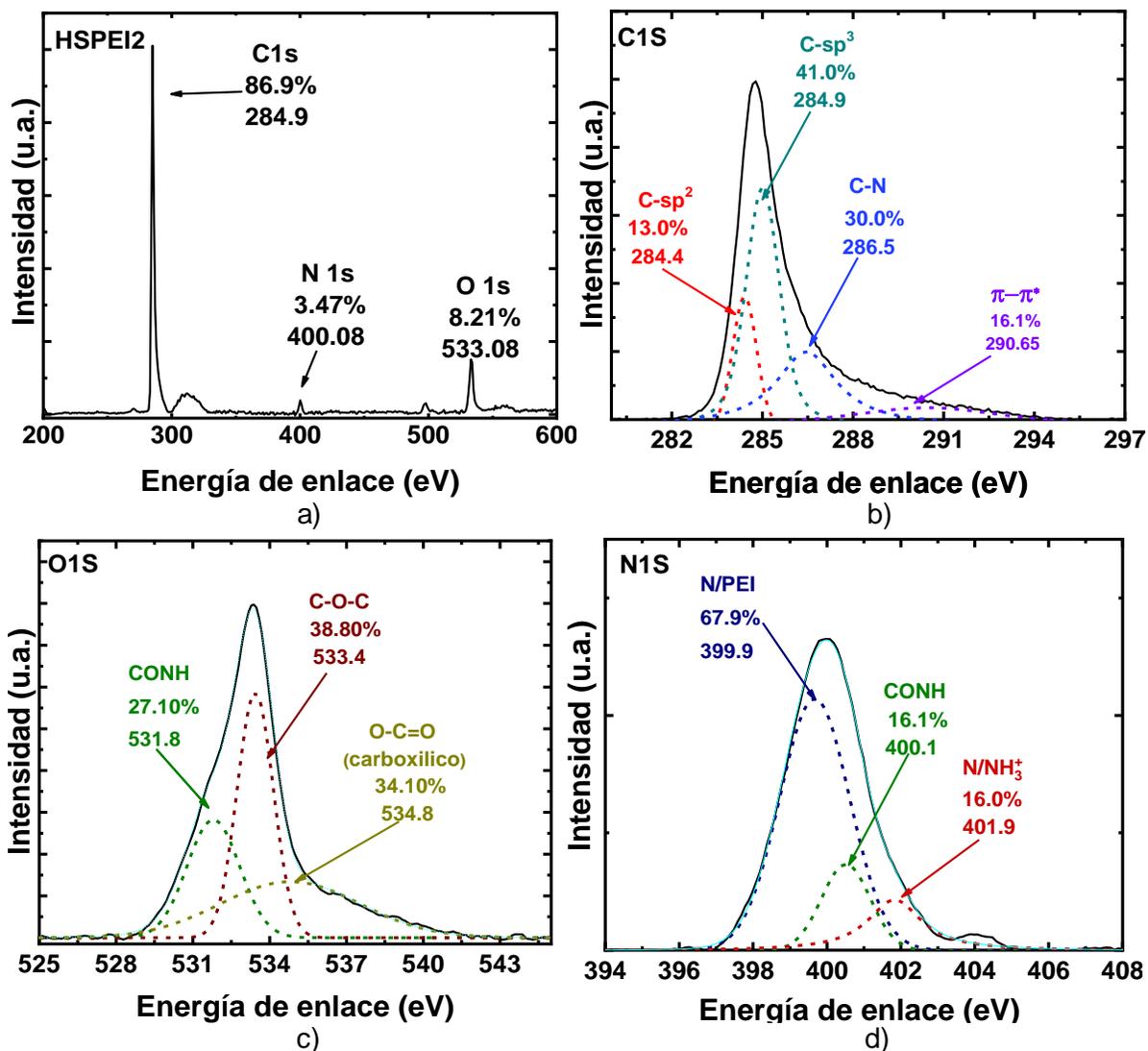


Figura C2. Espectros de XPS para la muestra HSPEI2. (a) espectro general de inspección, (b) espectro de alta resolución de C1s, (c) espectro de alta resolución para el O1s, (d) espectro de alta resolución para el N1s.

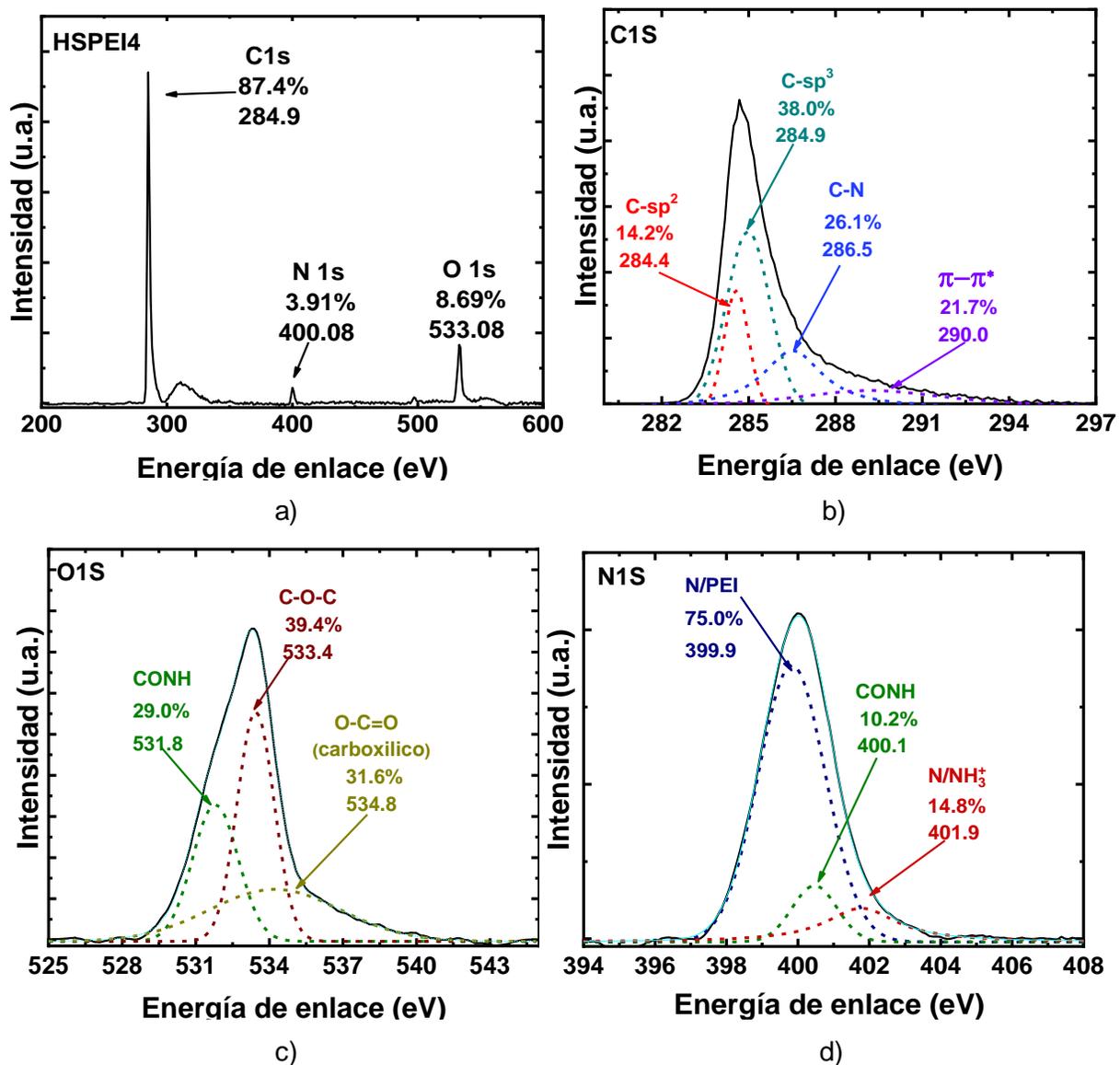


Figura C3. Espectros de XPS para la muestra HSPEI4. (a) espectro general de inspección, (b) espectro de alta resolución de C1s, (c) espectro de alta resolución para el O1s, (d) espectro de alta resolución para el N1s.

Referencias bibliográficas

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* 30,139-329, 1996.
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E.C. Smalley. C₆₀:buckminsterfullerene. *Nature.* 318, 162-163, 1985.
- [3] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature.* 356, 56-57, 1991.
- [4] 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.* 305, 666-669, 2004.
- [5] K. Tapan, D.S. Prusty. Graphene-based polymer composite and their application. *Polymer Plast. Tech. Eng.* 52, 319-331, 2013.
- [6] A. Bianco, H.M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C.R. Park, J.M.D. Tascon, J. Zhang. All in the graphene family-A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon.* 65,1-6, 2013.
- [7] C. Botas, P. Alvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M. L. López-Manchado, R. Menéndez. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the hummers and Brodie methods. *Carbon.* 65, 156-164, 2013.
- [8] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Domett, K.M. Kohnhass, E.J. Zimney, E.A Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S Ruoff. Graphene-based composite materials. *Nature.* 442, 482-486, 2006.
- [9] K. S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim. A roadmap for graphene. *Nature.* 490, 192-200, 2012.
- [10] C. Faugeras, B. Faugeras, M. Orlita, M. Potemski, R. R. Nair, A. K. Geim. Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry. *ACS. Nano.* 4, 1889-1892, 2010.
- [11] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science.* 320, 1308-1315, 2008.
- [12] A.A. Baladin, S. Ghosh, D.L. Nika, E.P. Pokatilov. Thermal conduction in suspended graphene layers, in fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures. Taylor and Francis, Riverside, 18, 474-486, 2010.
- [13] A. Peigney, C.H. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon.* 30, 507-514, 2001.
- [14] M.G.M. Medrano, H.C. Rosu, L.A. Torres González. Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. *Acta Universitaria.* 22, 20-23, 2012.

- [15] Zyvex. Bike Wheel + Arovex®. ZYVEX technologies. Ohio, USA; Available from: <http://www.zyvextech.com/sports>.-Fecha de consulta: 21 de julio 2021.
- [16] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*. 52, 5-25, 2011.
- [17] A. Aphale, K. Maisuria, M.K. Mahapatra, A. Santiago, P. Singh, P. Patra. Hybrid electrodes by in-situ integration of graphene and carbon-nanotubes in polypyrrole for supercapacitors. *Nature*. 5, 1-8, 2015.
- [18] X. Wang, G. Sun, P. Cheng. Three dimensional porous architectures of carbon nanotubes and graphene sheets for energy. *Front. Energy Res*. 2, 1-8, 2014.
- [19] T. Konrad. Graphene Stock Investing: What The Pros Think. Jersey city, USA; Available from: <https://www.forbes.com/sites/tomkonrad/2013/09/18/graphene-stock-investing-what-the-pros-think/#2f029e8f5cf1>. Fecha de consulta 29 de marzo de 2013.
- [20] K. Ke, V.S. Bonab, D. I. Yuan. Manas-Zloczower. Piezoresistive thermoplastic polyurethane nanocomposites with carbon nanostructures. *Carbon*. 139, 52-58, 2018.
- [21] F. Avilés, A. Oliva-Avilés, M. Cen-Puc. Piezoresistivity, strain, and damage self-sensing of polymer composites filled with carbon nanostructures. *Adv. Eng. Mater*. 20, 1701159, 2018.
- [22] L. Merhari. Hybrid nanocomposites for nanotechnology. Springer, Boston, 2009, 847.
- [23] N.A. Korathar. Graphene in composite materials. DEStech, Lancaster, 2013, 198.
- [24] M. Paradise, T. Goswami. Carbon nanotubes-production and industrial applications. *Mater. Des*. 28, 1489, 2007.
- [25] X.L. Xie, X.A. Mai, X.P. Zhou. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review. *Mater. Sci. Eng. R Rep*. 49, 89-112, 2005.
- [26] W. Zheng, S.C. Wong. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites. *Compos. Sci. Technol*. 63, 225-235, 2003.
- [27] Y. Gogotsi. Nanotubes and nanofibers. Taylor and Francis, Boca Raton, 2006, 264.
- [28] P.C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.K. Kim. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. *Compos. Part A*. 41, 1345-1367, 2010.
- [29] H. Liu, E.T. Thostenson. 6.11 Conductive nanocomposites for multifunctional sensing applications, in *comprehensive composite materials II*, Edition 2nd; Elsevier, Ámsterdam, 315-351, 2018.
- [30] S.C. Tong. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Rep*. 53, 73-197, 2006.
- [31] W. Maser, A.M. Benito, E. Muñoz, M.T. Martínez. Carbon nanotubes: from fundamental nanoscale objects towards functional nanocomposites and applications, edition 3er, Springer, Gewerbestrasse, 101-119, 2008.

- [32] H. Dai. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surf. Sci.* 500, 218-241, 2002.
- [33] M.I. Katsnelson. Graphene: carbon in two dimensions. *Mater. Today.* 10, 20-27, 2007.
- [34] A.K. Geim, K.S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials.* 6,183-191, 2007.
- [35] Y. Zhang, C. Pan. Measurements of mechanical properties and number of layers of graphene from nano-indentation. *Diam. Relat. Mater.* 24, 1-5, 2012.
- [36] S.A. Bhuyan, N. Uddin, M. Islam, F.A. Bipasha, S.S. Hossain. Synthesis of graphene. *Int. Nano Lett.* 6, 65-83, 2016.
- [37] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* 22, 3906-3924, 2010.
- [38] B. Puangbupphaa, P. Limsuwana, P. Asanithi. Non-chemically functionalized graphene exfoliated from graphite in water using ultrasonic treatment. *Procedia Eng.* 32, 1094-1099, 2012.
- [39] W.S. Hummers, R.E. Offeman. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339-1339, 1986.
- [40] B.C. Brodie. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide. *Ann. Chim. Phys.* 80, 1339-40, 1958.
- [41] H. Aguilar-Bolados, M.A. Lopez-Manchado, J. Brasero, F. Aviles, M. Yazdani-Pedram. Effect of the morphology of thermally reduced graphite oxide on the mechanical and electrical properties of natural rubber nanocomposites. *Compos. Part B.* 87, 350-356, 2016.
- [42] T. Chen, B. Zeng, J.L. Liu, J.H. Dong X.Q. Liu, Z. Wu, X.Z. Yang, Z.M. Li. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified hummers method. *J. Phys. Conf. Ser.* 188, 1-5, 2009.
- [43] K.S. Novoselov. Nobel lecture: graphene: materials in the flatland. *Rev. Mod. Phys.* 83, 837-849, 2011.
- [44] J.H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M.S. Fuhrer. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology.* 3, 206-209, 2008.
- [45] C. Freudenrich. How OLEDs Work; Los Angeles, USA; Available from: <https://electronics.howstuffworks.com/oled1.htm>. 2016. Fecha de consulta. 18 de junio de 2021.
- [46] A. Díaz. Grafeno en un Huawei: el nuevo Mate 20 Pro podría tener un mejor sistema de refrigeración que su competencia. 2018; Lima, Peru; Available from: <https://nmas1.org/news/2018/09/26/huawei-grafeno-tecnologia>. Fecha de 10 de octubre 2021.
- [47] J. Zhao, G.Y. Zhang, D.X. Shi. Review of graphene-based strain sensors. *Chin. Phys. B.* 22, 1-9, 2013.
- [48] S.E. Zhu, M.K. Ghatkesar, C. Zhang, A.M. Janssen. Graphene based piezoresistive pressure sensor. *Appl. Phys. Lett.* 103, 1-3, 2013.

- [49] S. Stassi, V. Cauda, G. Canavese, F.C. Pirri. Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: a review. *Sensor*. 14, 5296-5332, 2014.
- [50] J.F. Feller. 6.10 electrically conductive nanocomposites, in *comprehensive composite materials II*, Edition: 2nd, Edit. Elsevier, Amsterdam, 248-314, 2018.
- [51] C.J. Shearer, A. Cherevan, D. Eder. Application and future challenges of functional nanocarbon hybrids. *Adv. Mater.* 26, 2295-2318, 2014.
- [52] S. Badhulika, T. Terse-Thakoor, C. Villarreal, A. Mulchandani. Graphene hybrids: synthesis strategies and applications in sensors and sensitized solar cells. *Front. Chem.* 3, 1-19, 2015.
- [50] X. Chen, J. Tao, Y. Liu, R. Bao, F. Li, C. Li, J. Yi. Interface interaction and synergistic strengthening behavior in pure copper matrix composites reinforced with functionalized carbon nanotube-graphene hybrids. *Carbon*. 146, 736-755, 2019.
- [51] J. Wang, X. Jin, H. Wu, S. Guo. Polyimide reinforced with hybrid graphene oxide @ carbon nanotube: Toward high strength, toughness, electrical conductivity. *Carbon*. 123, 502-5013, 2017.
- [52] J. N'Diaye, O. Hmam, M. Zidi, A.C. Tavares, R. Izquierdo, T. Szkopek, M. Sijaj. one-step in-situ growth of core-shell sic@graphene nanoparticles/graphene hybrids by chemical vapor deposition. *Adv. Mater. Inter.* 3, 1500806, 2016.
- [53] M. Kotal, A.K. Bhowmick. Multifunctional hybrid materials based on carbon nanotube chemically bonded to reduced graphene oxide. *J. Phys. Chem. C*. 117, 25865-25875, 2013.
- [54] S. Qin, Y. Liu, H. Jiang, Y. Xu, Y. Shi, R. Zhang, F. Wang. All-carbon hybrids for high-performance electronics, optoelectronics and energy storage. *Sci. China Inf. Sci.* 62, 1-24, 2019.
- [55]. A. Rabti, N. Raouafi, A. Merkoçi. Bio(Sensing) devices based on ferrocene-functionalized graphene and carbon nanotubes. *Carbon*. 108, 481-514, 2016.
- [56] K. Yousefi. Graphene-carbon nanotube hybrids: synthesis and application. *J. Environ. Treat. Tech.* 9, 224-232, 2021.
- [57] H.X. Kong. Hybrids of carbon nanotubes and graphene/graphene oxide. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 17, 31-37, 2013.
- [58] J. Riquelme, C. Garzón, C. Bergmann, J. Geshev, R. Quijada. Development of multifunctional polymer nanocomposites with carbon-based hybrid nanostructures synthesized from ferrocene. *Eur. Polym. J.* 75, 200-209, 2016.
- [59] S. Das, R. Seelaboyina, V. Verma, I. Lahiri, J.Y. Hwang, R Banerjeeb. W. Choi. Synthesis and characterization of self-organized multilayered Graphene-carbon nanotube hybrid films. *J. Mater. Chem.* 21, 7289-7295, 2011.
- [60] M. Sebaa, T.Y. Nguyen, R.K. Paul, A. Mulchandani, H. Liu. Graphene and carbon nanotube-graphene hybrid nanomaterials for human embryonic stem cell culture. *ACS Mater. Lett.* 92. 122-125, 2013.

- [61] W. Li, A. Dichiara, A. Bai. Carbon nanotube-graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* 74, 221-227, 2013.
- [62] J.H. Deng, L. Cheng, F.J. Wang, G.Z. Li, D.J. Li, G.A. Cheng. High current density and longtime stable field electron transfer from large-area densely arrayed graphene nanosheet-carbon nanotube hybrids. *Appl. Mater. Interfaces.* 6, 21558-21566, 2014.
- [63] R. Wang, T. Hong, Y.Q. Xu. Ultrathin single-walled carbon nanotube network framed graphene hybrids. *Appl. Mater. Interfaces.* 7, 5233-5238, 2015.
- [64] X. Chen, J. Tao, Y. Liu, R. Bao, F. Li, C. Li, J. Yi. Interface interaction and synergistic strengthening behavior in pure copper matrix composites reinforced with functionalized carbon nanotube-graphene hybrids. *Carbon.* 146, 736-755, 2019.
- [65] H. Iim, J. Kim. Thermal conductivity of a graphene oxide-carbon nanotube hybrid/epoxy composite. *Carbon.* 50, 5429-5440, 2012.
- [66] A.S. Patole, S.P. Patole, S.Y. Jung, J.B. Yoo, J.H. An, T.H. Kim. Self-assembled graphene/carbon nanotube/polystyrene hybrid nanocomposite by in situ microemulsion polymerization. *Eur. Polym. J.* 48, 252-259, 2012.
- [67] 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, 793-803, 2011.
- [68] S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N.H. Tai, L. Schlagenhauf, F.A. Nueach, 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, 5380-5386, 2012.
- [69] T.T. Tung, C. Pham-Huu, I. Janowsha, T.Y. Kim, M. Castro, J.F. Feller. Hybrids films of graphene and carbon nanotubes for high performance chemical and temperature sensing applications. *Small.* 28, 3485-3493, 2015.
- [70] Q. Wang, S. Wang, J. Shang, S. Qiu, W. Zhang, X. Wu, J. Li, W. Chen, X. Wang. Enhanced electronic communication and electrochemical sensitivity benefiting from the cooperation of quadruple hydrogen bonding and π - π^* interactions in graphene/multi-walled carbon nanotube hybrids. *Appl. Mater. Interfaces.* 9, 6255-6264, 2017.
- [71] J. Wang, X. Jin, H. Wu, S. Guo. Polyimide reinforced with hybrid graphene oxide @ carbon nanotube: Toward high strength, toughness, electrical conductivity. *Carbon.* 123, 502-5013, 2017.
- [72] P. Lu, R. Zhou, W. Guo, X.C. Zeng. Amide functionalization of graphene and carbon nanotubes coverage and pattern dependent electronic and magnetic properties. *J. Phys. Chem. C.* 116, 13722-13730, 2012.
- [73] X.Z. Tang, B. Yu, R.B. Hansen, X. Chen, X. Hu, J. Yang. Grafting low contents of branched polyethylenimine onto carbon fibers to effectively improve their interfacial shear strength with an epoxy matrix. *Adv. Mater. Interfaces.* 2, 2196-2150, 2015.

- [74] Q. Peng, X. He, Y. Li, C. Wang, R. Wang, P. Hu, Y. Yanc, T. Sritharan. Chemically and uniformly grafting carbon nanotubes onto carbon fibers by poly(amidoamine) for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites. *J. Mater. Chem.* 22, 5928-5931, 2012.
- [75] F. Jianga, W. Zhaoa, Y. Wua, Y. Wua, G. Liua, J. Dongc, K. Zhouc. A polyethyleneimine-grafted graphene oxide hybrid nanomaterial: Synthesis and anti-corrosion applications. *Appl. Surf. Sci.* 479, 963-973, 2019.
- [76] X.J. Lee, H. Ngee Lim, M.B.A. Rahman, C.A.C. Abdullah. K. Muthoosamy. Functionalization of graphene for nanodelivery of drugs, in synthesis, technology and applications of carbon. edition 2nd, Editor Elsevier, Amsterdam, 157-176, 2019.
- [77]. T. Kamae, T. Drzal. Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber-matrix interphase- part 1: the development of carbon nanotube coated carbon fiber and the evaluation of their adhesion. *Compos. Part A.* 43, 1569-1577, 2012.
- [78] W. Luo, B. Zhang, H. Zou, M. Liang, Y. Chen. Enhanced interfacial adhesion between polypropylene and carbon fiber by graphene oxide/polyethyleneimine coating. *J. Ind. Eng. Chem.* 51, 129-139, 2017.
- [79] Q. Nan, P. Li, B. Cao. Fabrication of positively charged nanofiltration membrane via the layer-by-layer assembly of graphene oxide and polyethylenimine for desalination. *Appl. Surf. Sci.* 387, 521-528, 2016.
- [80] B. Deka-Boruah, A. Misra. Polyethyleneimine mediated reduced graphene oxide based flexible paper for supercapacitor. *Energy Storage Mater.* 5, 103-110, 2016.
- [81] L. Shao, Y. Li, Y. Guang, Y Zhang, H. Zhang, X. Che, Y. Wang. PVA/polyethyleneimine-functionalized graphene composites with optimized properties. *Mater Des.* 99, 235-242, 2016.
- [82] Z.Y. Sui, Y. Cui, J.H. Zhu, B.H. Han. Facile preparation of three-dimensional graphene oxide-polyethylenimine porous materials as versatile adsorbents. *Appl. Mater. Interfaces.* 5, 9172-9179, 2013.
- [83] P. Saravanan, R. Selyanchyn, H. Tanaka, D. Darekar, A. Staykov, S. Fujikawa, S.M. Lyth, J. Sugimura. Macroscale superlubricity of multilayer polyethylenimine / graphene oxide coatings in different gas environments. *Appl. Mater. Interfaces.* 56, 1-28, 2016.
- [84] D. Yu, L. Dai. Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrids films for supercapacitors. *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 467-470, 2010.
- [85] J. N'Diaye, O. Hmam, M. Zidi, A.C. Tavares, R. Izquierdo, T. Szkopek, M. Siaj. One-step in-situ growth of core-shell sic@graphene nanoparticles/graphene hybrids by chemical vapor deposition. *Adv. Mater. Inter.* 3, 1500806, 2016.
- [86] D. Eder. Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids. *Chem. Rev.* 110, 1348-1348, 2010.
- [87] N. Donato, M. Latino, G. Neri. Novel carbon nanotubes-based hybrid composites for sensing applications in Nanotechnology. Edition 3er, Intech, Vergata, 231-242, 2011.

- [88] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.Q. Qin. Graphene and carbon nanotube composite electrode for supercapacitor with ultra-high energy density. *Chem. Phys.* 13, 17615-17624, 2011.
- [89] J. Niu, M. Li, W. Choi, L. Dai, Z. Xia. Growth of junction in 3D carbon nanotube-graphene nanostructures: a quantum mechanical molecular dynamic study. *Carbon.* 67, 627-634, 2014.
- [90] C. Shuai, P. Feng, G. Gao, X. Shuai, T. Xiaoce, S. Peng. Graphene oxide reinforced poly(vinyl alcohol): nanocomposite scaffolds for tissue engineering applications. *RSC Adv.* 5, 25416-25423, 2015.
- [91] K. Ke, B.S. Bonab, D. Yuan. I. Manas-Zloczowe. Piezoresistive thermoplastic polyurethane nanocomposites with carbon nanostructures. *Carbon.* 139, 52-58, 2018.
- [92] W. Qin, C. Chen, J. Zhou, J. Meng. Synergistic effects of graphene/carbon nanotubes hybrid coating on the interfacial and mechanical properties of fiber composites. *Materials.* 13, 1-12, 2020.
- [93] Y. Hwang, M. Kim, J. Kim. Enhancement of thermal and mechanical properties of flexible graphene oxide/carbon nanotube hybrid films through direct covalent bonding. *J. Mater. Sci.* 48, 7011-7021, 2013.
- [94] L. Yue, G. Pircheraghi, S.A. Monemian, I. Manas-Zloczower. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets-dispersion and synergy effects. *Carbon.* 74, 268-278, 2014.
- [95] A. Yu, P. Ramesh, X. Sun, E. Bekyarova, M. E. Itkis, R. C. Haddon. Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet-carbon nanotube filler for epoxy composites. *Adv. Mater. Lett.* 20, 4740-4744, 2008.
- [96] H. Souri, I.W. Nam, HK Lee. Electrical properties and piezoresistive evaluation of polyurethane-based composites with carbon nano-materials. *Compos. Sci. Technol.* 121, 41-48, 2015.
- [97] H. Abbasi, M. Antunes, J.I. Velasco. Effects of carbon nanotubes/graphene nanoplatelets hybrid systems on the structure and properties of polyetherimide-based foams. *Polymer.* 10, 1-22, 2018.
- [98] R. Wang, J. Sun, L. Gao, C. Xua, J. Zhan. Fibrous nanocomposites of carbon nanotubes and graphene-oxide with synergetic mechanical and actuative performance. *Chem. Comm.* 47, 8650-8652, 2011.
- [99] A. Benchirouf, C. Müller, O. Kanoun. Electromechanical behavior of chemically reduced graphene oxide and multi-walled carbon nanotube hybrid material. *Nanoscale Res. Lett.* 11, 1-7, 2016.
- [100] A. Gbaguidi, S. Namilae, D. Kim. Synergy effect in hybrid nanocomposites based on carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. *Nanotechnology.* 31, 1-14, 2020.
- [101] H. Zhao, J. Bai. Highly sensitive piezo-resistive graphite nanoplatelet-carbon nanotube hybrids/polydimethylsilicone composites with improved conductive network construction. *Appl. Mater. Interfaces.* 7, 9652-9659, 2015.

- [102] S.H. Hwang, H.W. Park, Y.B. Park. Piezoresistive behavior and multi-directional strain sensing ability of carbon nanotube-graphene nanoplatelet hybrid sheets. *Smart Mater. Struct.* 22, 1-10, 2013.
- [103] Y. Tang, J. Gou. Synergistic effect on electrical conductivity of few-layer graphene/multi-walled carbon nanotube paper. *Mater. Lett.* 64, 2513-2516, 2010.
- [104] H. Aguilar-Bolados, M. Yazdani-Pedram, A. Contreras-Cid, M.A. Lopez-Manchado, A. May-Pat, F. Aviles. Influence of the morphology of carbon nanostructure on piezoresistivity of hybrid natural rubber nanocomposite. *Compos. Part B.* 109, 147-154, 2017.
- [105] A. Gbaguidi, S. Namilae, D. Kim. Numerical and experimental investigation of the piezoresistive behavior of hybrid carbon nanotube sheet-graphene nanocomposites, in structures, structural dynamics, and materials conferences, Grapevine, 2017.
- [106] M.T. Tran, T.T. Tung, A. Sachan, D. Losic, M. Castro. Feller JF. 3D sprayed polyurethane functionalized graphene / carbon nanotubes hybrid architectures to enhance the piezoresistive response of quantum resistive pressure sensors. *Carbon.* 168, 564-579, 2020.
- [107] J. Li, W. Li, W. Huang, G. Zhang, R. Suna, C.P. Wong. Fabrication of highly reinforced and compressible graphene/carbon nanotube hybrid foams via a facile self-assembly process for application as strain sensors and beyond. *J. Mater. Chem. C.* 5, 2723-2730, 2017.
- [108] M. Bragaglia, L. Paleari, F.R. Lamastra, D. Puglia, F. Fabbrocino, F. Nanni. Graphene nanoplatelet, multiwall carbon nanotube, and hybrid multiwall carbon nanotube-graphene nanoplatelet epoxy nanocomposites as strain sensing coatings. *J. Reinf. Plast. Compos.* 56, 2569-2580, 2021.
- [109] S. Namilae, J. Li, S. Chava. Improved piezoresistivity and damage detection application of hybrid carbon nanotube sheet-graphite platelet nanocomposites. *Mech. Adv. Mater. Lett. Struc.* 5, 1-9, 2018.
- [110] Cheap Tubes Inc. Graphene Nanoplatelets. Grafton, USA; Available from: <https://www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets/>. Fecha de consulta: 17 noviembre 2017.
- [111] Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, C.K. Koo, Z. Shen, J.T.L. Thong. Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman spectroscopy. *Small.* 2, 195-200, 2010.
- [112] J. Li, X. Zeng, T. Ren, M. Van der Heide. The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems. *Lubricants.* 2, 137-161, 2014.
- [113] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectrosc.* 6, 145-154, 2014.
- [114] N.S. Saenko. The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites: experiment and theory photoelectron spectroscopy. *Phys. Procedia.* 23, 102-105, 2012.
- [115] T. Susi, T. Pichler, P. Ayala. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. *J. Nanotechnol.* 6, 177-192, 2015.

- [116] S.J. Gregg, K.S.W. Sing. Adsorption, surface area and porosity, Auflage, Academic Press, London, 303, 1982.
- [117] M. Thommes. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. Chem. Ing. Tech. 82, 1059-1074, 2010.
- [118] F. Li, Y. Wang, D. Wang. Characterization of single-wall carbon nanotubes by N₂ adsorption. Carbon. 42, 2375-2383, 2004.
- [119] J.J. Ku-Herrera, F. Aviles. Cyclic tension and compression piezoresistivity of carbon nanotube/vinyl ester composites in the elastic and plastic regimes. Carbon. 50, 2592-2598, 2012.
- [120] R. Taherian. Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites. Compos. Sci. Technol. 123, 17-31, 2016.
- [121] P. Rajinder. Electromagnetic, mechanical, and transport properties of composite materials. CRC Press Taylor & Francis Group, Florida, 158, 430, 2015.
- [122] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio. Electrical conductivity of individual carbon nanotube. Nature. 382, 54-56, 1996.
- [123] M. Safdari, S.M. Al-Haik. Synergistic electrical and thermal transport properties of hybrid polymeric nanocomposites based on carbon nanotubes and graphite nanoplatelets. Carbon. 64, 111-121, 2013.
- [124] T. Kuilla, S. Bhadra, D.H. Yao, N.H. Kim, S Bose, J.H. Lee. Recent advances in graphene based polymer composites. Prog. Polym. Sci. 35, 1350-1375, 2010.
- [125] Derakane momentum™ 470-300, Epoxy vinyl ester resin. Safety data Sheet, Ashland Inc. Covington, Usa; <https://www.derakane.com>. 2011.
- [126] ASTM D790-02. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.
- [127] M. Sohail, M. Saleem, S. Ulla, N. Saeed, A. Afridi, M. Khan, M. Arif. Modified and improved Hummer's synthesis of graphene oxide for capacitors applications. Mod. Electron. 3, 110-116, 2017.
- [128] F.V. Ferreira, F.S. Brito, W. Franceschi, E.A.N. Simonetti, L.S. Cividane, M. Chipara, K. Lozano. Functionalized graphene oxide as reinforcement in epoxy based nanocomposites. Surf. Interfaces. 10, 100-109, 2018.
- [129] F. Aviles, J.V. Cauich, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. Carbon. 47, 2970-2975, 2009.
- [130] F. Avilés, J.V. Cauich-Rodríguez, J.A. Rodríguez-González, A. May-Pat. Oxidation and silanization of MWCNT for MWCNT/vinylester composites. EXPRESS Polym. Lett. 5, 766-776, 2011.
- [131] N. Bandara, Y. Esparza, J. Wu. Graphite oxide improves adhesion and water resistance of canola protein-graphite oxide hybrid adhesive. Nature. 7, 1-12, 2017.

- [132] L. Shahriay, A.A. Athawale. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *Int. J. Energy Environ. Eng.* 2, 1-6, 2014.
- [133] M. Pfaffeneder-Kmen, I. Falcon-Casas, A. Naghilou, G. Trettenhahn, W. Kautek. A multivariate curve resolution evaluation of an in-situ atr-ftir spectroscopy investigation of the electrochemical reduction of graphene oxide. *Electrochim. Acta.* 255, 160-167, 2017.
- [134] H. Saleem, M. Haneef, H.Y. Abbasi. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Mater. Chem. Phys.* 204, 1-7, 2018.
- [135] C. Xu, R.S. Yuan, X. Wang. Selective reduction of graphene oxide. *New Carbon Mater.* 29, 61-66, 2014.
- [136] B.D. Ossoonon, D. Belanger. Synthesis and characterization of sulfophenyl functionalized reduced graphene oxide sheets. *RSC Adv.* 7, 27224-27234, 2017.
- [137] S.S. Balaji, M. Sathish. Supercritical fluid processing of nitric acid treated nitrogen doped graphene with enhanced electrochemical supercapacitance. *RSC Adv.* 31, 1-7, 2014.
- [138]. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. *Principios de análisis instrumental*, McGrawHill, Madrid, 2001.
- [139] M. Trchová, J. Stejska. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes. *Pure Appl. Chem.* 83, 1803-1817, 2011.
- [140] F. Tuinstra, J.L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* 53, 1126-1130, 1970.
- [141] R.J. Nemanich, S.A. Solin. First and second-order Raman scattering from finite size crystals of graphite. *Phys. Rev. B.* 20, 392-401, 1979.
- [142] A.C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev.* 61, 14095-14107, 2000.
- [143] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* 97, 1-4, 2006.
- [144] A.C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Sol. Stat. Commun.* 143, 47-57, 2007.
- [145] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon.* 32, 1523-1532, 1994.
- [146] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, Eklund. Raman scattering from high frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano Lett.* 6, 2667-2673, 2006.
- [147] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.* 8, 36-41, 2008.
- [148] F. Avilés, A. May-Pat, M.A. López-Manchado, R. Verdejo, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli. A comparative study on the mechanical, electrical and piezoresistive properties of polymer

- composites using carbon nanostructures of different topology. *Eur. Polym. J.* 99, 394-402, 2018.
- [149] L.M. Malarda, M.A. Pimentaa, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* 473, 51-83, 2009.
- [150] G. Gao, G. Liu, S. Tang, C. Huang, M. He, Y. Guo, Y. Sun, B. Gao. Heat-initiated chemical functionalization of graphene. *Nature.* 36, 1-8, 2015.
- [151] P.F. azylewski, V.L. Nguyen, R.P.C. Bauer, A.H. Hunt, E.J.C. McDermott, B.D. Leedahl, A.I. Kukharenko, S.O. Cholakh, E.Z. Kurmaev. Selective area band engineering of graphene using cobalt mediated oxidation. *Nature.* 5, 1-9, 2015.
- [152] A.V. Talyzin, G. Mercier, A. Klechikov, M. Hedenstrom, D. Johnels, D. Wei, D. Cotton, A. Opitz, E. Moons. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials. *Carbon.* 115, 430-440, 2017.
- [153] S. Drewniak, R. Muzyka, A. Stolarczyk, T. Pustelny, M. Kotyczka-Mora, M. Setkiewicz. Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors. *Sensors.* 103, 1-16, 2016.
- [154] A. Kaniyoor, T. Baby, T. Arockiadoss, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu. Wrinkled graphenes: a study on the effects of synthesis parameters on exfoliation-reduction of graphite oxide. *J. Phys. Chem. C.* 115, 17660-17669, 2011.
- [155] J.M. Martin-Martínez. Porosidad de carbones, distribuciones de tamaños de poros e histéresis a baja presión, in *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, alicante, Secretariado de publicaciones de la universidad de alicante Ed. Alicante, España, 1-116,1990.
- [156] C. Defterali, R. Verdejo, L. Peponi, E.D. Martín, R. Martínez-Murillo, M.A. López-Manchado, C. Vicario-Abejón. Thermally reduced graphene is a permissive material for neurons and astrocytes and de novo neurogenesis in the adult olfactory bulb in vivo. *Biomaterials.* 82, 84-93, 2016.
- [157] S.H. Hwang, H.W. Park, Y.B. Park, M.K. Um, J.H. Byun. Electromechanical strain sensing using polycarbonate-impregnated carbon nanotube-graphene nanoplatelet hybrid composite sheets. *Compos. Sci. Technol.* 89, 1-9, 2013.
- [158] J.J. Ku-Herrera, F. Aviles, G.D. Seidel. Self-sensing of elastic strain, matrix yielding and plasticity in multiwall carbon nanotube/vinyl ester composites. *Smart Mater. Struct.* 22, 1-7, 2013.
- [159] J.J. Ku-Herrera. Piezorresistividad y daño en materiales compuestos de nanotubos de carbono y resina viniléster, M.C Thesis, Centro de Investigación científica de Yucatán: Mérida, 2011.
- [160] 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, 1347-1353, 2013.

- [161] J. Du, L. Zhao, Z. You, L. Zhang, F. Li, P. Liu, C Liu. Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure. *Carbon*. 49, 1094-1100, 2011.
- [162] D.G. Papageorgiou, A.I. Kinloch, R.J. Young. Graphene/elastomer nanocomposites. *Carbon*. 95, 460-484, 2015.
- [163] R.J. Young, I.A. Kinloch, L.I. Gong, K.S Novoselov. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Compos. Sci. technol.* 72, 1496-1476, 2012.
- [164] M. Liu, I.A. Kinloch, R.J. Young, D.G. Papageorgiou. Modelling mechanical percolation in graphene-reinforced elastomer nanocomposites. *Compos. Part B*, 178, 1-8, 2019.
- [165] M. Sánchez, R. Moriche, F. Xoan. F. Sánchez-Romatea, S.G. Prolongo, J. Ramsa, A. Ureña. Effect of graphene nanoplatelets thickness on strain sensitivity of nanocomposites: A deeper theoretical to experimental analysis. *Compos. Sci. technol.* 181, 1-10, 2019.
- [166] R. Moriche, M. Sanchez, A. Jimenez-Suarez, S.G. Prolongo, A Urena. Strain monitoring mechanisms of sensors based on the addition of graphene nanoplatelets into an epoxy matrix. *Compos. Sci. technol.* 123, 65-70, 2016.
- [167] P.C. Ma, M.Y. Liu, H. Zhang, S.Q. Wang, R. Wang, K. Wang, Y.K. Wong, B.Z. Tang, S.H. Hong, K.H. Paik, J.K. Kim. Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black. *Appl. Mater. Interfaces*. 1, 90-96, 2009.
- [168] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, M.C. Sui, H.D. Wagner, A. Linares, T.A. Ezquerro, Z. Roslaniec. Synergetic effect of single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and graphene nanoplatelets (GNP) in electrically conductive PTT-block PTMO hybrid nanocomposites prepared by in situ polymerization. *Compos. Sci. Technol.* 118, 72-77, 2015.
- [169] U. Szeluga, B. Kumanek, B. Trzebicka. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. *Compos. Part A*. 73, 204-231, 2015.
- [170]. A. Moser, M. Feuchter. Mechanical properties of composites used in high-voltage applications. *Polymers*. 8, 1-11, 2016.
- [171] L. Vertuccio, L. Guadagno, G. Spinelli, P. Lamberti, V. Tucci, S. Russo. Piezoresistive properties of resin reinforced with carbon nanotubes for health-monitoring of aircraft primary structures. *Compos. Part B*. 107, 192-202, 2016.
- [172] G. Spinelli, P. Lambertia, V. Tuccia, L. Vertuccio, L. Guadagno. Experimental and theoretical study on piezoresistive properties of a structural resin reinforced with carbon nanotubes for strain sensing and damage monitoring. *Compos. Part B*. 145, 90-99, 2018.
- [173] Polyethylenimine, branched Sigma-Aldrich, 2019.
- [174] E. Halakoo, X. Feng. Layer-by-layer assembly of polyethyleneimine/graphene oxide membranes for desalination of high-salinity water via pervaporation. *Sep. Purif. Technol.* 234, 116077, 2020.

- [175] K.A. Wepasnick, B.A. Smith, K.E. Schrote, Wilson H.K. S.R. Diegelmann, D.H. Fairbrother. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon*. 49, 24-36, 2011.
- [176] R.K. Pujala. Dispersion stability, microstructure and phase transition of anisotropic nanodiscs. Springer International Publishing ed. New Delhi, 2014.
- [177] C.M. Miyazaki, R. Mishraa, D.J. Kinahana, M. Ferreira, J. Ducreéa. Polyethylene imine/graphene oxide layer-by-layer surface functionalization for significantly improved limit of detection and binding kinetics of immunoassays on acrylate surfaces. *Colloid. Sur. B*. 158, 167-174, 2017.
- [178] S. Lakard, G. Herlem, B. Lakard, B. Fahys. Theoretical study of the vibrational spectra of polyethylenimine and polypropylenimine. *J. Mol. Struct.* 385, 83-87, 2004.
- [179] S. Wu, J. Hao, S. Yang, Y. Sun, Y. Wang, W. Zhang, H. Mao, X.M. Song. Layer-by-layer self-assembly film of PEI-reduced graphene oxide composites and cholesterol oxidase for ultrasensitive cholesterol biosensing. *Sensor actuat b-chem.* 298, 126856, 2019.
- [180] G.J. Shin, K.Y. Rhee, S.J. Park. Improvement of CO₂ capture by graphite oxide in presence of polyethylenimine. *Int. J. Hydrog. Energy*. 12, 1-9, 2016.
- [181] F. Caruso, D.N. Furlong, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake. Characterization of Polyelectrolyte-Protein Multilayer Films by Atomic Force Microscopy, Scanning Electron Microscopy, and Fourier Transform Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy. *Langmuir*. 14, 4559-4569, 1998.
- [182] J. Liu. Multilayered PEI-Based Films for CO₂ adsorption and diffusion, Polymer Engineering thesis, the graduate faculty of the University of Akron, Akron, Ohio. 2013.
- [183] X.Z. Tang, W. Li, Z.Z. Yu, M.A. Rafiee, L. Rafiee, F. Yavariv, N. Koratkar. Enhanced thermal stability in graphene oxide covalently functionalized with 2-amino-4,6-didodecylamino-1,3,5-triazine. *Carbon*. 49, 1258-1265, 2011.
- [184] J. Coates. Interpretation of infrared spectra, a practical approach, in encyclopedia of analytical chemistry. John Wiley & Sons Ltd, Newtown, USA; 15, 10815-10837, 2006.
- [185] P. Vecera, J.C. Chacon-Torres, T. Pichler, S. Reich, H.R. Soni, A. Gorling, K. Edlthammer, H. Peterlik, F. Hauke, A. Hirsch. Precise determination of graphene functionalization by in situ Raman spectroscopy. *Nature Commun.* 8, 1-9, 2017.
- [186] D. López-Díaz, M. López Holgado, J.L. García-Fierro, M. Mercedes Velázquez. Evolution of the Raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide. *J. Phys. Chem.* 121, 20489–20497, 2017.
- [187] C.A. Sierra-Chi, H. Aguilar-Bolados, M.A. López-Manchado, R. Verdejo, J.V. Cauch-Rodríguez, F. Avilés. Flexural electromechanical properties of multilayer graphene sheet/carbon nanotube/vinyl ester hybrid nanocomposites. *Compos. Sci. technol.* 194, 108164, 2020.
- [188] H. Liu, Y. Zhou, Y. Yang, K. Zou, R. Wu, K. Xia, S. Xie. Synthesis of polyethylenimine/graphene oxide for the adsorption of U(VI) from aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* 471, 88-95, 2019.

- [189] C. Xu, X. Shi, A. Ji, L. Shi, C. Zhou, Y. Cui. Fabrication and Characteristics of Reduced Graphene Oxide Produced with Different Green Reductants. *PLoS ONE*. 12, 1-15, 2015.
- [190] F. Jiang, W. Zhao, Y. Wua, Y. Wua, G. Liu, J. Dong, K. Zhou. A polyethyleneimine-grafted graphene oxide hybrid nanomaterial: Synthesis and anti-corrosion applications. *Appl. Surf. Sci.* 479, 963-973, 2019.
- [191] H. Sulaiman-Wadi. *Handbook of Graphene: Technology and Innovations*, Scrivener Publishing ed, New Jersey, 8516. 2019.
- [192] P. Parent, C. Laffon, C. Marhaba, D. Ferry, T. Regier, I. Ortega, B. Chazallon, Y. Carpentier, C. Focsa. Nanoscale characterization of aircraft soot: a high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron and near-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Carbon*. 2016.
- [193] C. Botas, P. Alvarez, C. Blanco, M.D. Gutierrez, P. Ares, R. Zamani, J. Arbiol, J.R. Moranted, R. Menendez. Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure. *RSC Adv.* 2, 9643-9650, 2012.
- [194] T. Huang, L. Zhang, H. Chena, C Gao. Cross-Linking Graphene Oxide-Polyethyleneimine Hybrid Film containing Ciprofloxacin: One-step preparation, controlled drug release and antibacterial performance. *J. Mater. Chem. B.* 8, 1-15, 2015.
- [195] Z. Shen, C. Liu, C. Yin, S. Kang, Y. Liu, Z. Ge, Q. Xia, Y. Wang, X. Li. Facile large-scale synthesis of macroscopic 3D porous graphene-like carbon nanosheets architecture for efficient CO₂ adsorption. *Carbon*. 145, 751-756, 2019.
- [196] M. Hu, B. Mi. Layer-by-layer assembly of graphene oxide membranes via electrostatic interaction. *J. Membr. Sci.* 469, 80-87, 2014.
- [197] H.S. Park, J. Hwang, G.S. Park, J.H. Ha, M. Zhang, D. Kim, D.J. Yun, S. Lee, S.H. Lee. Modeling the electrical resistivity of polymer composites with segregated structures. *Nature Commun.* 10, 1-11, 2019.
- [198] H. Palza, C. Garzon, M. Rojas. Elastomeric ethylene copolymers with carbon nanostructures having tailored strain sensor behavior and their interpretation based on the excluded volume theory. *Soc. of Chem. Indus.* 5199-5207, 2016.
- [199] Graphite, Sigma-Aldrich Inc. Auckland, New Zealand; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/496596?lang=es®ion=ES>. Fecha de consulta: 05 de diciembre de 2018.
- [200] A.N. Popova. Crystallographic analysis of graphite by x-ray diffraction. *Coke Chem.* 60, 361-365, 2017.
- [201] D. Gray, A. McCaughan, A. Mookerji. Crystal structure of graphite, graphene and silicon. *Phys. Solid State.* 6, 1-20, 2013.
- [202] M.U. Shi-Jia, S.U. Yu-chang, X. Li-Hua, L. Si-Dong, T. Hong-Bo. X-Ray diffraction pattern of graphite oxide. *Chin. Phys. B*, 30, 1-3. 2013.

- [203] A.V. Talyzin, G. Mercier, A. Klechikov, M. Hedenstrom, D. Johnels, D. Wei, D.C. Cotton, A. Opitz, E. Moons. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials. *Carbon*. 115, 430-440, 2017.