



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**ESTUDIO DE LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDAD EN LAS
PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE MATERIALES COMPUESTOS
POLIMÉRICOS BASADOS EN HOJAS DE GRAFENO MULTICAPA Y
RESINA EPOXÍDICA**

Tesis que presenta

HELBERT DANIEL CANCHÉ SANDOVAL

En opción al título de

**MAESTRO EN CIENCIAS
(MATERIALES POLIMÉRICOS)**

Mérida, Yucatán, México

Enero 2023

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 registrarán 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.



I.F. Helbert Daniel Canché Sandoval

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 **Helbert Daniel Canché Sandoval** titulado “**Estudio de la relación estructura-propiedad en las propiedades eléctricas de materiales compuestos poliméricos basados en hojas de grafeno multicapa y resina epoxídica**”, 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 codirección del **Dr. Andrés Iván Oliva Avilés** (División de Ingeniería de la Universidad Anáhuac Mayab), y pertenece al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 25 de enero de 2023.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por la beca de posgrado otorgada No. 760247 (CVU 1015192). Al Proyecto CONACYT No. 268595 (CICY), por el equipo Raman-AFM utilizado.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) y a la Unidad de Materiales por el acceso a equipos y laboratorios necesarios para la realización de este trabajo de tesis.

A la Oficina Naval Global de Investigación (ONRG) por el financiamiento de este trabajo a través del proyecto N62909-19-2119, a cargo del Dr. Francis Avilés Cetina.

A los profesores del posgrado en Materiales Poliméricos por la formación académica brindada durante mis estudios de posgrado.

A mi director de tesis, Dr. Francis Avilés Cetina por la confianza brindada a través del tiempo, por su asesoría en este trabajo de tesis, por su ayuda, paciencia y consejos que me han permitido crecer como persona y como profesional.

A mi codirector de tesis, Dr. Andrés Iván Oliva Avilés por su disponibilidad, apoyo, confianza y asesoría durante el desarrollo de este trabajo.

A los demás miembros del comité tutorial y revisores de tesis, Dr. Víctor Sosa Villanueva, Dr. Ricardo Herbé Cruz Estrada, Dra. Caridad Vales Pinzón y Dr. Gonzalo Canché Escamilla, por sus valiosos comentarios y observaciones, los cuales aumentaron la calidad de este trabajo de tesis.

A la Dra. Patricia Owen Quintana y al Ing. Daniel Aguilar Treviño por su apoyo y tiempo para las caracterizaciones de difracción de rayos X. Al Ing. Wilian Cauich Ruiz por el apoyo en la caracterización de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales del CINVESTAV-Mérida (LANNBIO), dirigido por la Dra. Patricia Quintana y financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822.

A la Dra. Daniella Pacheco Catalán y al Ing. Martín Baas López por las facilidades para la caracterización de isothermas de adsorción.

Al Ing. Miguel Ángel Rivero Ayala por el apoyo técnico y mediciones eléctricas y por AFM. Al I.Q. Santiago Duarte Aranda y al Ing. Víctor Rejón Moo por las micrografías electrónicas de barrido. Al Dr. Alejandro May Pat por su apoyo y asesoría en AFM y espectroscopía Raman.

A todo el grupo de trabajo del Dr. Francis Avilés por su amistad, asesoría y ayuda brindada en este trabajo.

A mis compañeros de generación, por su apoyo y amistad.

CONTENIDO

RESUMEN	xii
ABSTRACT	XIII
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	3
OBJETIVOS	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos	3
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	4
1.1. Materiales grafénicos	4
1.1.1. Clasificación y nomenclatura	4
1.1.2. Propiedades fisicoquímicas de hojas grafénicas multicapa.....	6
1.2. Materiales compuestos poliméricos termofijos reforzados con hojas grafénicas	10
1.2.1. Propiedades eléctricas de nanocompuestos de hojas grafénicas	10
1.2.2. Dispersión en matrices termofijas	12
1.2.3. Relaciones estructura-propiedad para propiedades eléctricas	14
1.3. Modelos analíticos para predecir la conductividad eléctrica de materiales compuestos de tipo particulados	16
1.4. El modelo de medio efectivo	18
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	19
2.1. Esquema general del trabajo	19
2.2. Materiales	20
2.3. Caracterización fisicoquímica de hojas grafénicas	21
2.3.1. Difracción de rayos X	21
2.3.2. Isotermas de adsorción	21
2.3.3. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X	21
2.3.4. Espectroscopía Raman	22

2.3.5. Microscopía de fuerza atómica	22
2.3.6. Microscopía electrónica de barrido para la medición de tamaños de hojas grafénicas	23
2.4. Fabricación de materiales compuestos de hojas grafénicas y resina epoxídica.....	24
2.5. Análisis de la dispersión en compuestos de hojas grafénicas/ resina epoxídica	27
2.5.1. Microscopía óptica	27
2.5.2 Microscopía electrónica de barrido	27
2.6. Caracterización eléctrica de los nanocompuestos	27
2.6.1. Caracterización eléctrica a corriente directa	27
2.6.2. Caracterización eléctrica a corriente alterna	28
2.7. Comparación de modelos analíticos contra mediciones eléctricas	29
CAPÍTULO 3. RESULTADOS.....	31
3.1. Propiedades morfológicas de hojas grafénicas	31
3.1.1. Número de capas y espaciamiento interplanar	31
3.1.2. Morfología por microscopía de fuerza atómica	33
3.1.2. Área superficial específica	36
3.1.3. Distribución de diámetros de hojas grafénicas.....	39
3.2. Propiedades fisicoquímicas de hojas grafénicas	41
3.2.1. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X	41
3.2.2. Espectroscopía Raman	45
3.3. Análisis de la dispersión en compuestos de hojas grafénicas/ resina epoxídica	47
3.3.1. Dispersión y distribución de los aglomerados en los nanocompuestos	47
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido de los nanocompuestos	52
3.4. Propiedades eléctricas de nanocompuestos de hojas grafénicas/ resina epoxídica	54
3.4.1. Respuesta eléctrica a corriente directa	54
3.4.2. Respuesta eléctrica a corriente alterna	56
3.5. Límites de percolación y modelos de conductividad eléctrica en corriente directa	60
3.6. Relación estructura-propiedad de compuestos hoja grafénica/resina epoxídica	65

CONCLUSIONES.....72
APÉNDICE A. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE FABRICACIÓN DEL COMPUESTO.74
REFERENCIAS79

LISTA DE FIGURAS

INTRODUCCIÓN

Figura 1. Algunas aplicaciones sensoriales de los materiales compuestos poliméricos electroconductores. Adaptado de Yu et al. [7].	1
Figura 2. Adhesivo conductor comercial formulado a base de matriz epoxídica y materiales grafénicos en la industria [8].	2

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Estructuras de carbono representadas a partir de una hoja de grafeno. Adaptado de Geim y Novoselov [2].	4
Figura 1.2. Representación de algunas estructuras grafénicas. a) Grafeno (una sola capa), b) hojas grafénicas multicapa, 2-10 capas, c) grafito, >100 capas. Adaptado de Zhnag et al. [21].	5
Figura 1.3. Espectro XRD del grafito, óxido de grafeno y el grafeno. Adaptado de Johra et al. [26].	7
Figura 1.4. Espectro Raman del grafito y grafeno. Adaptado de Ferrari et al. [41].	9
Figura 1.5. Representación de la curva percolativa para materiales grafénicos en matrices poliméricas. Adaptado de Mardsen et al. [13].	12
Figura 1.6. Dispersión de las HGs en Cloroformo (a) y THF (b). Editado de Monti et al. [70].	13
Figura 1.7. Conductividad eléctrica AC contra frecuencia de un sistema HG/ resinas epoxídica a diferentes concentraciones de HGs. Adaptado de Ravindran et al. [83].	15
Figura 1.8. Dependencia de la conductividad eléctrica en corriente alterna contra frecuencia, para compuestos HG/epoxídica. (a) Varias áreas superficiales, (b) tres tamaños laterales. Adaptado de Ravindran et al. [83].	16

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Esquema general del trabajo.	19
Figura 2.2. Esquema representativo del círculo equivalente y diámetro equivalente (D_e^{AFM}) calculado a partir de las imágenes AFM mediante el software ImageJ.	23
Figura 2.3. Esquema general del proceso de fabricación de compuestos empleando un molino de 3 rodillos.	25

Figura 2.4. Molino de 3 rodillos, empleado en la dispersión de nanoestructuras en matriz epoxídica.	26
Figura 2.5. Proceso de dispersión empleando el molino de 3 rodillos para la obtención de materiales compuestos.	26
Figura 2.6. Espécimen usado para la medición de conductividad eléctrica en DC para el compuesto HG/resina epoxídica.	28
Figura 2.7. Circuito eléctrico resistor-capacitor en paralelo que describe la respuesta a corriente alterna para compuesto de HG/resina epoxídica.	29
Figura 2.8. Esquema de los modelos de ley de potencias y GEM para el análisis de compuestos.	30

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Espectro completo de difracción de las HGs.	31
Figura 3.2. Ventanas XRD de alta resolución ($2\theta = 24^\circ$ - 29°) de las cuatro HGs analizadas.	32
Figura 3.3 Micrografías de fuerza atómica de cada tipo de HGs. a) M25 b) M5 c) C750 d) H25.	34
Figura 3.4 Perfiles bidimensionales de las HGs individuales medidas durante la microscopía AFM.	35
Figura 3.5. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las cuatro HGs a) M25, b) M5, c) H25, d) C750.	37
Figura 3.6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las distintas HGs.	39
Figura 3.7. Histograma de frecuencia de la distribución de diámetros equivalentes con ajustes de cinco funciones de distribución. a) H25 b) M25 c) M5 d) C750.	40
Figura 3.8. Relación entre los diámetros equivalentes a partir de las imágenes de SEM y AFM.	41
Figura 3.9. Espectro general de las 4 HGs obtenido mediante estudio XPS.	42
Figura 3.10. Espectro XPS específico del C1s. a) M5 b) M25 c) H25 d) C750.	43
Figura 3.11. Espectro XPS específico del O1s. a) M5 b) M25 c) H25 d) C750.	44
Figura 3.12. Espectro general Raman de las HGs analizadas.	45
Figura 3.13 Microscopía óptica del compuesto HG/resina epoxídica a 2% p/p.	47
Figura 3.14. Microscopía óptica del compuesto HG/resina epoxídica a 8% p/p.	48
Figura 3.15. Ajuste a distribución estadística del diámetro equivalente de los aglomerados de los compuestos de HG/resina epoxídica (2% p/p). a) C750 b) M25 c) H25 d) M5.	49

Figura 3.16. Ajuste a distribución estadística del diámetro equivalente de los aglomerados de los compuestos de HG/resina epoxídica (8% p/p). a) M5 b) M25 c) H25 d) C750.....	50
Figura 3.17. Tamaño de las distribuciones en aglomerados de compuestos HG/resina epoxídica a concentraciones de 2, 4 y 8 % p/p.	51
Figura 3.18. Micrografía de la superficie de fractura de resina epoxídica. a) 50x b) 10,000x	53
Figura 3.19. Micrografías SEM de los compuestos de HG/resina epoxídica a 4% p/p fabricado a partir de HG a) M25 b) M5 c) H25 d) C750	53
Figura 3.20. Micrografías SEM de los compuestos de HG/resina epoxídica a 8% p/p fabricado a partir de HG a) M25 b) M5 c) H25 d) C750	54
Figura 3.21. Curvas percolativas de los compuestos HG/ resina epoxídica.	55
Figura 3.22. Módulo de impedancia y ángulo de fase de los compuestos HG/resina epoxídica contra diferentes valores de frecuencia a concentraciones de a-b) 4% y c-b) 8%.	56
Figura 3.23. Gráfica de $ Z $ y fase del barrido de frecuencia de compuestos de HG C750 a concentración de 4% (a) y 8% (b) con sus respectivos ajustes a modelo de circuito RC en paralelo.	58
Figura 3.24. Gráfica de $ Z $ y fase del barrido de frecuencia de compuestos de HG H25 a concentración de 4% (a) y 8% (b) con sus respectivos ajustes a modelo de circuito RC en paralelo.	59
Figura 3.25. Ajuste del modelo de ley de potencia, Ec. (1.10), a los datos experimentales de los compuestos de HGs y resina epoxídica. a)M5 b)M25 c)H25 d) C750	61
Figura 3.26. Ajuste de la curva de percolación eléctrica al modelo general de medio efectivo de los compuestos HG/resina epoxídica. a) M5 b) M25 c) C750 d) H25	63
Figura 3.27. Conductividad eléctrica como función de a) Número de capas b) Relación de aspecto c)DE-SEM	66
Figura 3.28 Conductividad eléctrica del compuesto en relación con a) área BET y b) C/O	68
Figura 3.29. Diámetro equivalente (a) y densidad de aglomerados (b) de los compuestos HG/resina epoxídica contra conductividad eléctrica del compuesto.	69
Figura 3.30 Relación del parámetro de ajuste τ (ley de potencia) con el diámetro equivalente....	69
Figura 3.31. Relación del parámetro de ajuste k (GEM) con respecto al diámetro equivalente de la HG	70

Figura 3.32. Fracción de peso crítica obtenida de los modelos GEM y ley de potencia como respuesta del diámetro equivalente de la HG.71

APÉNDICE

Figura A.2. Imágenes de las películas de nanocompuestos observadas mediante microscopía óptica (10x) para los diferentes métodos de procesamiento. a) PS, b) B+PS, c) BAc, d) Cal.76

Figura A.2. Mapa espacial de resistencia para los diferentes métodos aplicados para la fabricación de compuestos HG/epoxídica a) PS, b) B+PS, c) BAc, d) Cal.77

LISTA DE TABLAS

CAPÍTULO 1

Tabla 1.1. Nomenclatura de los principales materiales grafénicos sugerida por Bianco et al. [20].	5
Tabla 1.2. Algunos modelos analíticos para describir el comportamiento eléctrico de nanocompuestos poliméricos.	17
Tabla 1.3. Relación entre el parámetro L y la forma del relleno empleado en el compuesto. Adaptado de Meredith y Tobias [92]	18

CAPÍTULO 2

Tabla 2.1. Propiedades de las HGs de acuerdo con el fabricante [90].	20
---	----

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1. Parámetros estructurales obtenidos del análisis XRD.	33
Tabla 3.2. Resumen de los valores obtenidos en el estudio de AFM.	35
Tabla 3.3. Diámetro equivalente calculado a partir de las micrografías de AFM.	36
Tabla 3.4. Área superficial específica y número de capas estimado a partir del análisis de isotermas.	37
Tabla 3.5. Valores de n obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización de las HGs.	38
Tabla 3.6. Momentos estadísticos de las distribuciones para los diámetros equivalentes de las HGs.	40
Tabla 3.7. Concentración de carbono (C) y oxígeno (O) para las HGs.	42
Tabla 3.8. Concentración relativa para cada tipo de enlace de las diferentes HGs.	44
Tabla 3.9. Intensidades y posiciones de los picos de las bandas D,G y 2D de las HGs.	46
Tabla 3.10. Relación de intensidades y anchura a altura media para las bandas del espectro Raman.	46
Tabla 3.11. Resumen de la caracterización de aglomerados de los compuestos de HG/resina epoxídica	52
Tabla 3.12. Resumen de las aproximaciones de las contribuciones del componente resistivo (R) y capacitivo (C) para cada compuesto de HG/resina epoxídica.	59
Tabla 3.13. Parámetros de ajuste obtenidos mediante el modelo de ley de potencia, Ec. 1.10.	62

Tabla 3.14. Parámetros de ajuste obtenidos a partir del modelo GEM para los diferentes compuestos.....	64
Tabla 3.15. Parámetros de ajuste obtenidos a partir de los modelos eléctricos de percolación.	65
Tabla 3.16. Resumen de los parámetros estructurales obtenidos en las diferentes HGs a través de los estudios de caracterización fisicoquímica.	65

APÉNDICE

Tabla A.1 Métodos de procesamiento inicialmente evaluados para la preparación de los materiales compuestos.	74
--	----

RESUMEN

Se estudiaron las propiedades morfológicas y fisicoquímicas de cuatro hojas grafénicas multicapa comerciales (HG) de características disímiles con el fin de construir relaciones estructura-propiedad entre estas, la morfología de la red, y la conductividad eléctrica del material compuesto. Los parámetros de las HGs de mayor interés fueron su número de capas, dimensiones laterales (caracterizadas por su diámetro equivalente, D_e), relación de aspecto, distancia interplanar, área superficial específica, y relación carbono/oxígeno. Se fabricaron materiales compuestos de cada tipo de HG dispersadas por un molino de tres rodillos en una resina epoxídica. Se estudió la dispersión y el tamaño de aglomerado de las HGs en los compuestos y su relación con la conductividad eléctrica efectiva, tanto en corriente directa y como alterna. Se encontró que la conductividad eléctrica está fuertemente dominada por el tamaño y la densidad de aglomerados de HGs formados en la mesoescala. La morfología, el tamaño y la concentración por unidad de área de estos dependen a su vez, del tamaño lateral y las propiedades fisicoquímicas de las HGs. Hojas de mayor tamaño lateral producen aglomerados mayores en el compuesto y con densidad moderada de aglomerados por unidad de área. La percolación eléctrica a menor concentración de HGs ($\phi_c = 3.6\%$ y 3.9% , respectivamente) ocurrió para las hojas de mayor tamaño lateral (H25 y M25), mientras que en las de menor tamaño lateral (C750 y M5) el umbral de percolación ocurrió a 4.2% , de acuerdo con el modelo general del medio efectivo (GEM). Las predicciones del umbral de percolación mediante el modelo GEM son similares a las predichas por el modelo clásico de ley de potencia, pero el modelo GEM se considera más representativo ya que involucra toda la curva de percolación. La interpretación del exponente t propuesto por McLachlan indicó que la red formada por los compuestos se considera granular. La mayor conductividad eléctrica ($\sim 5.36 \times 10^{-3}$ S/m) se obtuvo para el compuesto H25 al 8% p/p. En las pruebas a corriente alterna, se observó que el componente capacitivo juega un papel importante para concentraciones de relleno ligeramente por encima de las percolativas y para frecuencias mayores a los kHz. Las mayores conductividades eléctricas se obtuvieron para los compuestos fabricados con las HGs de mayores dimensiones laterales y menor densidad de grupos funcionales (C/O = 34.4, correspondiente a H25), formando aglomerados de tamaños ~ 130 micras uniformemente distribuidos.

ABSTRACT

The morphological and physicochemical properties of four dissimilar commercial multilayer graphene sheets (MGSs) were studied. The aim of this study was to construct structure-property relationship between the properties of these MGSs, the morphology of the electrical network and the effective electrical conductivity of MGS/epoxy resin composites. The main properties obtained through the analysis of the MGS were the number of layers, lateral size (characterized as equivalent diameter, D_e), aspect ratio, interplanar distance, specific surface area and the carbon/oxygen ratio. Composites with each type of MGs were fabricated using a 3-roll mill as dispersion method of the filler into the matrix. The dispersion and size of the MGS agglomerates were studied and related with the electrical conductivity of the composite (alternating and direct current). The lateral size and areal density of the MGS agglomerates formed at the mesoscale were found to be critical factors influencing the electrical conductivity. The size, density and morphology of the agglomerates depends on the lateral size and the physicochemical properties of the MGSs. MGSs with larger lateral size produce larger agglomerates in the composite and a moderate agglomerate density per unit area. The lowest electrical percolation concentration ($\phi_c = 3.6\%$ y 3.9% , respectively) was achieved by composites using MGS with larger lateral size (H25 and M25). MGS composites using the MGS with smallest lateral size (C750 and M5) reached electrical percolation at 4.2% according to the general effective media (GEM) model. The percolation threshold predicted by the GEM model was similar to the prediction made by the power law model. Nevertheless the GEM model is considered more accurate due the use of the entire percolation curve. The interpretation of the t exponent proposed by McLachlan indicated that the conductive network of the composites is considered granulated. The higher electrical conductivity value ($\sim 5.36 \times 10^{-3}$ S/m) was obtained by the H25 composite at 8% p/p. The alternating current tests showed a capacitive component of the electrical conductivity for concentrations just above percolation and at frequencies of kHz and above. The highest electrical conductivity values were found for the composites fabricated with the MGS with the largest lateral size and smaller density of functional groups (C/O=34.4, corresponding to H25), with $\sim 130 \mu\text{m}$ agglomerates homogeneously distributed.

INTRODUCCIÓN

Los campos de la nanotecnología y los nanomateriales han crecido de manera exponencial en los últimos años, y su importancia en los avances tecnológicos ha quedado de manifiesto en numerosas áreas, como la aeronáutica, electrónica, automotriz, entre otras [1]. Este crecimiento es debido en gran medida a los recientes estudios y descubrimientos de nuevos materiales como por ejemplo el grafeno [2]. El grafeno y sus derivados ha sido objeto de estudio de muchos trabajos debido principalmente a sus excepcionales propiedades fisicoquímicas, mecánicas, eléctricas y térmicas [3]. Por otra parte, considerando la adición de los nanomateriales a matrices poliméricas en la industria, como, por ejemplo, lo reportado por el grupo de Zhang [4] ha detonado un nuevo abanico de posibilidades en el campo de la ciencia de materiales. La posibilidad de aprovechar las propiedades físicas, químicas y de procesamiento de los polímeros, aunado a las elevadas propiedades eléctricas, mecánicas, y electro-mecánicas de las nanoestructuras de carbono, continúa provocando un interés científico-tecnológico en los materiales compuestos poliméricos modificados con nanoestructuras de carbono [3,5]. Los materiales grafénicos por consiguiente han sido empleados como refuerzo de matrices poliméricas termofijas, termoplásticas y elastoméricas [6]. Las propiedades de estos materiales han permitido su uso en diferentes industrias como la electrónica, automotriz, aeronáutica, y la biomédica, entre otras, Figura 1 [7].

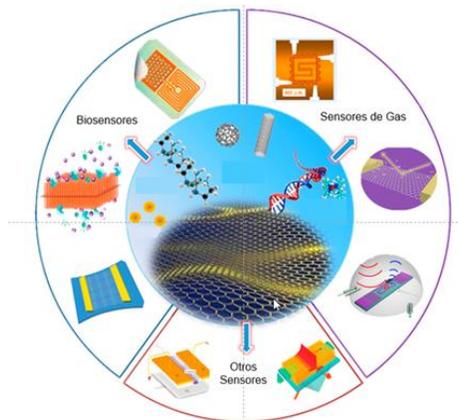


Figura 1. Algunas aplicaciones sensoriales de los materiales compuestos poliméricos electro-conductores.

Adaptado de Yu et al. [7].

Además, su creciente uso en matrices termofijas ha permitido su uso en la industria electrónica donde se emplea como reemplazo de pistas o caminos conductores para tarjetas electrónicas u otros

finés similares. Por ejemplo, la empresa Dycotec comercializa un adhesivo conductor basado en materiales grafénicos especializado para uso en electrónica, Figura 2.



Figura 2. Adhesivo conductor comercial formulado a base de matriz epoxídica y materiales grafénicos en la industria [8].

La matriz polimérica juega un rol fundamental en las propiedades finales del nanocompuesto, y su elección depende en gran medida de las necesidades de la aplicación. Sin embargo, problemáticas comunes han sido observadas durante el desarrollo de estos materiales. Para lograr una adecuada transferencia de las propiedades de las hojas grafénicas (HGs) hacia el nanocompuesto es fundamental lograr un adecuado estado de dispersión en la matriz durante la manufactura. Factores como la alta viscosidad y la difícil dispersión de las HGs en la matriz se cuentan entre las principales problemáticas que persisten para el desarrollo comercial de estos compuestos [9]. Debido a esto, diversos estudios han sido dirigidos hacia obtener nanocompuestos con hojas grafénicas dispersas homogéneamente en la matriz. Propiedades como la conductividad eléctrica, conductividad térmica, y resistencia a la tensión, son ampliamente afectados por la dispersión del refuerzo o relleno [10-12]. De estos estudios se ha desprendido la importancia de conocer los aspectos estructurales de las hojas grafénicas para así promover su uso en materiales compuestos. Estas propiedades estructurales, como lo son el número de capas de HGs, su área superficial, y grupos funcionales, se han estudiado a fin de comprender su relación con las propiedades efectivas de sus materiales compuestos [13-15]. Este estudio pretende enfocarse en construir relaciones estructura-propiedad entre las propiedades estructurales de HGs y las propiedades eléctricas de compuestos HG/resina epoxídica. Se utilizarán en este trabajo utilizando cuatro tipos de HGs comerciales de diferentes características fisicoquímicas dispersas en un matriz epoxídica. Se fabricarán materiales compuestos a partir de las HGs y resina epoxídica, para ser caracterizados de acuerdo con sus propiedades eléctricas. Se pretende que el ajuste de los resultados experimentales a modelos eléctricos preexistentes coadyuve a construir estas relaciones estructura-propiedad.

HIPÓTESIS

Las dimensiones laterales, el número de capas y las propiedades fisicoquímicas de las hojas grafénicas multicapa controlan las propiedades eléctricas efectivas de materiales compuestos de matriz epoxídica fabricados con dichas hojas.

OBJETIVOS

Objetivo general

Construir relaciones estructura-propiedad entre las propiedades físico-químicas de hojas grafénicas multicapa, la dispersión de estas dentro de una matriz epoxídica y las propiedades eléctricas efectivas de materiales compuestos de matriz epoxídica basados en dichas hojas grafénicas.

Objetivos específicos

- Caracterizar la morfología y propiedades fisicoquímicas de cuatro hojas de grafeno multicapa comerciales, con características físico-químicas marcadamente diferentes.
- Estudiar la dispersión de las hojas grafénicas multicapa en la matriz polimérica y establecer una relación con sus propiedades físico-químicas.
- Analizar la conductividad eléctrica (en corriente directa y alterna) de los materiales compuestos en función de sus propiedades físico-químicas y dispersión en la matriz polimérica.
- Comparar la conductividad eléctrica de los materiales compuestos obtenidos con modelos eléctricos analíticos preexistentes, con la finalidad de coadyuvar al entendimiento de las relaciones estructura-propiedad.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1. Materiales grafénicos

1.1.1. Clasificación y nomenclatura

Desde hace ya varias décadas, los alótropos de carbono, Figura 1.1, han sido estudiados por la comunidad científica, comenzando con publicaciones sobre el uso de componentes de grafito (1974) [16], fullerenos (1985) [17], nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés, 1991) [18] y grafeno (2004) [2]. En los últimos años, los nanotubos de carbono, el grafeno, y las hojas grafénicas multicapa, han sido materiales ampliamente estudiados, llamando la atención el creciente auge de esta última estructura bidimensional principalmente debido a sus propiedades excepcionales y área superficial superior [19].

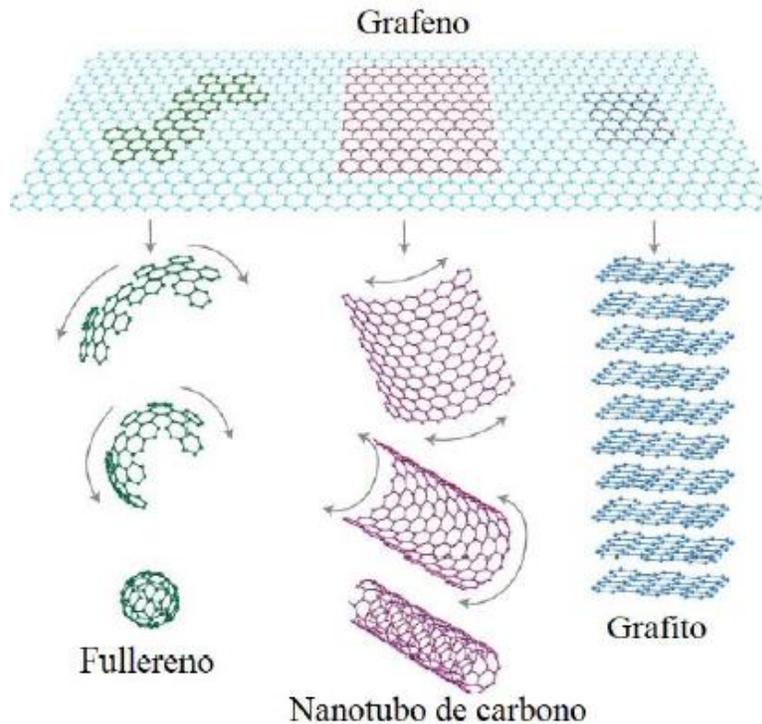


Figura 1.1. Estructuras de carbono representadas a partir de una hoja de grafeno. Adaptado de Geim y Novoselov [2].

El incremento de los estudios relacionados a los materiales grafénicos ha generado variantes de nomenclatura generando confusión entre la nomenclatura y el material referido, resultando necesario usar una nomenclatura consistente (internacional) que permita una correcta identificación de las estructuras grafénicas (Figura 1.2). De acuerdo con la nomenclatura propuesta

por Bianco et al. en una editorial de la revista “Carbon” [20], el grafeno se define como una hoja de arreglo hexagonal de un solo átomo de grosor, con carbonos de enlace sp^2 que no está integrada a un material de carbono, pero se encuentra suspendida libremente o adherida a un sustrato externo (Figura 1.2a) [21].

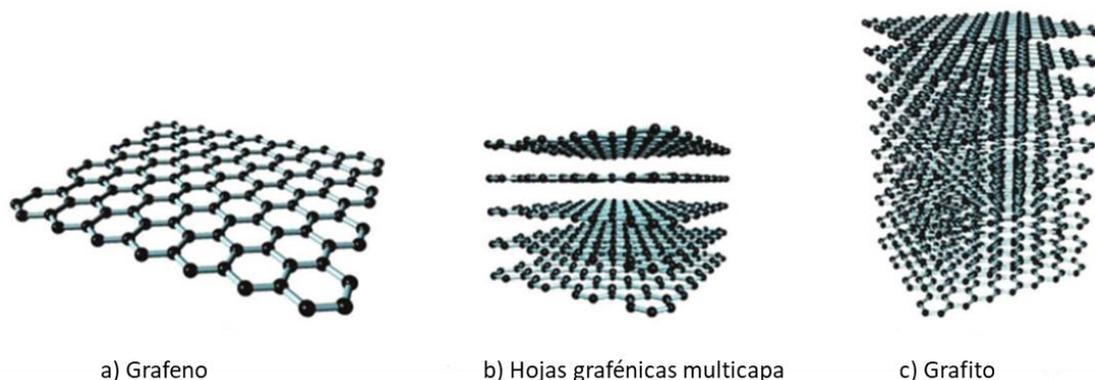


Figura 1.2. Representación de algunas estructuras gráficas. a) Grafeno (una sola capa), b) hojas gráficas multicapa, 2-10 capas, c) grafito, >100 capas. Adaptado de Zhang et al. [21].

A partir de dicha definición, surgen variantes de estos materiales, las cuales se resumen en la Tabla 1.1 [20].

Tabla 1.1. Nomenclatura de los principales materiales gráficas sugerida por Bianco et al. [20].

Material	Descripción
Lámina de grafeno	Hoja de un solo átomo de grosor con arreglo hexagonal, con carbonos de enlace sp^2 que se encuentra en una estructura de carbono, por ejemplo, grafito.
Grafeno bilaminar	Materiales bidimensionales (2D) que consisten en 2 o 3 láminas de grafeno apiladas, definidas y contables.
Grafeno multicapa	Material 2D, que consta de un número entre 2-10 de láminas de grafeno bien definidas, contables y apiladas.
Nanohojuelas de grafito	Materiales de grafito 2D con empaquetamiento ABA o ABCA, con un grosor menor a 100 nm.
Óxido de grafeno	Grafeno modificado químicamente preparado por oxidación y exfoliación que es acompañado por modificación exhaustiva del plano basal. Su razón atómica de C/O se encuentra entre 3.0 y 2.0.
Óxido de grafeno reducido	Óxido de grafeno que ha sido procesado por métodos químicos, térmicos, de microondas, fotoquímicos, para reducir el contenido de oxígeno.

1.1.2. Propiedades fisicoquímicas de hojas grafénicas multicapa

Cada una de las estructuras de materiales grafénicos mencionados en la Tabla 1.1 poseen características fisicoquímicas diferentes. Estas propiedades se relacionan tanto a sus propiedades estructurales de las HGs como el número de capas presentes y el espaciamiento interplanar, como a propiedades fisicoquímicas y grupos funcionales presentes [22-24]. Partoens y Peeters, señalan que a partir del número de capas (1-10), se establece un cambio en la estructura electrónica (bandas de conducción y valencia) de las HGs. En su estudio de simulación por “enlace fuerte”, ellos catalogan al grafeno (1 capa) como un semiconductor de banda de energía prohibida (“*gap*”) cero, y a las HGs de 2-10 capas como semimetales. Hojas con >10 capas presentan una estructura electrónica con diferencia mínima (< 10%) con respecto al grafito [22]. Este concepto se utiliza en diversos análisis de caracterización fisicoquímica para diferenciar el comportamiento de los materiales grafénicos a través de las técnicas de caracterización. Por ejemplo, a través de la técnica de difracción de rayos X (XRD) se caracteriza las HGs, su composición y propiedades estructurales. En esta técnica, los rayos X que inciden sobre la muestra son dispersados por los electrones alrededor del núcleo, interfiriendo unos con otros. Dependiendo la naturaleza de la interferencia, se produce el fenómeno de difracción (interferencia constructiva) [25]. El ordenamiento atómico produce interferencias constructivas, por lo que existe una fuerte relación entre los picos obtenidos en los difractogramas y la periodicidad de la muestra. En las HGs, la periodicidad en la estructura se atribuye a la cantidad de capas que posee. Por ello, una mayor cantidad de capas aparece en espectros de difracción con un pico definido e intenso, mientras que menos capas producirían un comportamiento con bandas más anchas, del tipo amorfo, ver Figura 1.3. Además, la oxidación del grafeno produce un corrimiento de la posición del pico de difracción en el difractograma, asociado al aumento en la distancia entre capas debido a la presencia de grupos funcionales [26]. A partir de ello, Stobinski et al., formularon una relación entre la anchura del pico y el número de capas [27]. Partiendo de la Ec. de Scherrer [28],

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{(FWHM) \cos \theta} \quad (1.1)$$

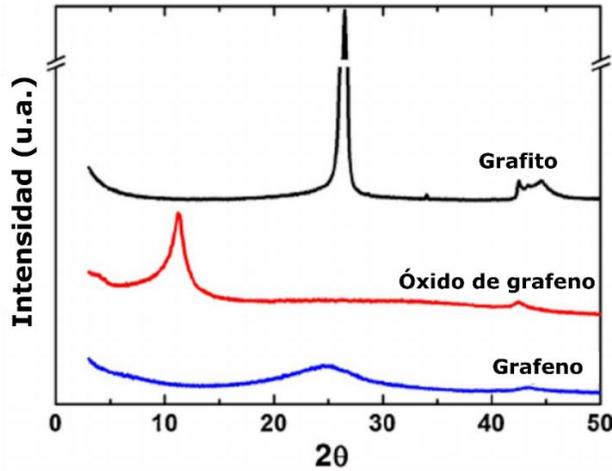


Figura 1.3. Espectro XRD del grafito, óxido de grafeno y el grafeno. Adaptado de Johra et al. [26].

donde D_{hkl} es el tamaño del cristal, λ es el número de onda, k es un factor determinado a partir del tipo de reflexión, FWHM es la anchura a la altura media (medida en radianes) y θ es el ángulo de difracción en radianes, y empleando la ley de Bragg, definida por

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (1.2)$$

con n siendo un número entero, y d la diferencia entre longitud de trayectoria de la onda incidente, estos autores establecen una fórmula para el cálculo del número de capas de las HGs (n_{DRX}) como [27],

$$n_{DRX} = \frac{D_{hkl}}{d_{hkl}} + 1 \quad (1.3)$$

con d_{hkl} como la distancia interplanar (distancia entre capas) calculada a partir de la ley Bragg y D_{hkl} de la Ec. (1.1). De la misma manera, la ley de Bragg permite identificar el desfase del pico de difracción en el óxido de grafeno, producido debido al aumento de la distancia interplanar en las HGs [27]. Otra característica fisicoquímica de importancia de las HGs es la capacidad de adsorción de un gas debido a sus características superficiales. La caracterización de esta propiedad se produce a través de las isothermas de adsorción. La técnica consiste en un sistema gas/sólido que se mantiene a una temperatura constante (T) por debajo de la temperatura crítica del gas empleado, mientras el sólido evaluado adsorbe volumen del gas [29]. Este volumen es función (f) de la presión relativa del gas (p/p°), es decir,

$$V = f\left(\frac{p}{p^\circ}\right)T \quad (1.4)$$

siendo p° la presión de saturación del gas empleado. El análisis de las isotermas de adsorción permite el cálculo de parámetros fisicoquímicos de los materiales, como son el área superficial específica y el tamaño de poro [30,31]. Los parámetros son típicamente calculados a través de la ecuación propuesta por Brunauer-Emmett-Teller (BET), la cual describe el comportamiento del material con respecto a la presión relativa,

$$\frac{p}{V(p^\circ - p)} = \frac{1 + (c - 1) \left(\frac{p}{p^\circ}\right)}{V_m c} \quad (1.5)$$

siendo V_m la capacidad de adsorción de la monocapa, y c la constante BET igual a $e^{(E_1 - E_L)/RT}$, de donde E_1 es el calor de adsorción en la primera capa y E_L el calor de adsorción de capas superiores [29]. Esta ecuación es lineal para un intervalo entre 0.1-0.3 de presión relativa [29,32]. El área superficial específica derivada del isoterma de adsorción y la ecuación para el área específica por el método BET (A_{BET}) se puede calcular a partir de la ecuación [29].

$$A_{BET} = \frac{V_m a_m N (10^{-18})}{22.414} m^2 g^{-1} \quad (1.6)$$

de donde a_m es el área de la molécula del gas de adsorción, N el número de Avogadro y 22.414 el volumen molar de un gas ideal en condiciones normales. Los materiales grafénicos presentan un área superficial específica alta. Para el grafeno se reporta un valor de ~ 2600 m²/g [33], por lo que varios estudios han sido dirigidos hacia aplicaciones de las HGs debido a su gran capacidad como adsorbentes [30,34]. Siguiendo esta línea, conocer adecuadamente el A_{BET} de las HGs es relevante, como señala Kovtun et al. [35], quienes proponen un modelo para estimar el número de capas en HGs considerando A_{BET} . Este modelo se basa en la relación entre la densidad del grafito, (~ 2.3 g/cm³), ρ , el espaciamiento entre capas de la HG (d) y su A_{BET} , de la siguiente manera

$$n_{AS} = \frac{2}{\rho d A_G} \quad (1.7)$$

y diversos autores han validado esta fórmula utilizando información de HGs comerciales.

La espectroscopía Raman comprende otra técnica de caracterización empleada con mucha frecuencia para analizar los materiales grafénicos y sus derivados [24,36-39]. La técnica se basa en la dispersión inelástica de fotones que son emitidos por un láser al pasar por la nube electrónica de una muestra [40]. La dispersión deriva en un intercambio de energía y momento dejando al material en un estado excitado. Al no ser un estado energético estable, el material libera energía y retorna a su estado basal emitiendo un fotón con frecuencia distinta al fotón incidente. La técnica mide esta diferencia energética (vibracional) entre el fotón dispersado y el producido por el láser[29]. Con

respecto a materiales grafénicos, diversos autores han empleado la espectroscopía Raman para obtener información relacionada con impurezas químicas, defectos, número de capas, presencia de hibridaciones, entre otros [37,41-44]. Ferrari et al. señalaron las diferencias entre el espectro Raman del grafeno y del grafito (Figura 1.4), mostrando la presencia de dos picos prominentes en el espectro [41].

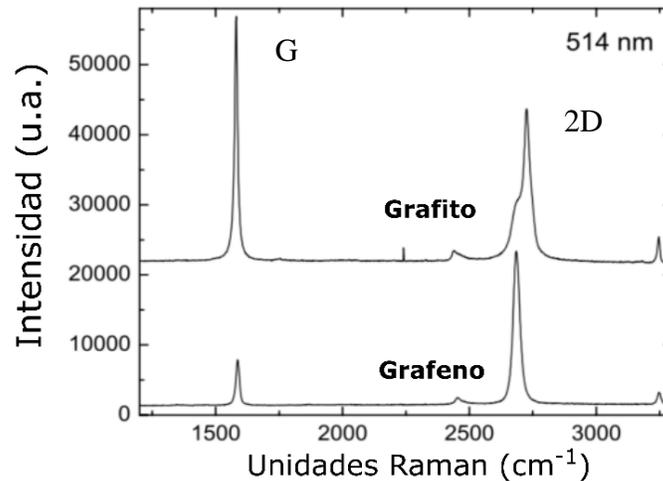


Figura 1.4. Espectro Raman del grafito y grafeno. Adaptado de Ferrari et al. [41]

Como primer pico se encuentra la presencia de una banda D, ubicada en $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, asociada a defectos en la estructura del grafito [45,46]. El pico denominado banda G, se encuentra localizado en $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ y representa la configuración planar de los enlaces sp^2 del carbono [45]. El espectro Raman muestra también una segunda banda característica ubicada en $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$. La presencia de esta banda se atribuye a los fonones de límites de zona de segundo orden, la cual recibe el nombre 2D [47]. Varios autores han señalado que variaciones en la intensidad y posición de las bandas se asocia al número de capas del material grafénico [39, 41,43]. Hwangbo y colaboradores reportaron cambios en la banda 2D y la razón entre las intensidades de la banda 2D (I_{2D}) y D (I_D), asociados al incremento en el número de capas [44]. Cui et al. obtuvieron a través de espectros Raman que un aumento en la posición del pico de la banda 2D se relaciona con un mayor número de capas [48]. Del mismo modo, Silva et al., analizaron el número de capas en HGs, tomando las bandas 2D y G. La banda 2D se empleó para obtener información del grado de exfoliación de la HG mientras que la intensidad de la banda G del número de capas [37]. Los estudios han derivado en propuestas de fórmulas empíricas, calibradas a partir de HGs con un número de capas conocido (entre 1 y 10). Backes et al. propusieron una fórmula para calcular el número de capas de las HGs (n_{Ram}) empleando las intensidades de la banda 2D (I_{2D}) y G (I_G) [42],

$$n_{Ram} = 1.04 \left(\frac{I_{2D}}{I_G} \right)^{-2.32} \quad (1.8)$$

De modo similar, Damm et al. presentaron una fórmula que relaciona la anchura a altura media de la banda 2D ($FWHM_{2D}$) con la cantidad de capas de la HG [49],

$$n_{Ram} = \frac{FWHM_{2D} - 50.3}{3.05} \quad (1.9)$$

Es importante notar que todas estas fórmulas calibradas con datos experimentales fueron diseñadas para HGs entre 1- 10 capas, y su utilidad o precisión puede estar limitada a que las hojas tengan características fisicoquímicas similares, o incluso sean sintetizadas por el mismo método. Para un mayor número de capas (>10), la utilidad de estas fórmulas es muy cuestionable, como incluso lo aceptan los mismos autores.

Otra caracterización que brinda información relevante respecto para determinar los grupos funcionales en HGs corresponde a la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) [50]. El análisis por XPS se basa en el efecto fotoeléctrico, donde una fuente de fotones incide el material, produciendo una transferencia de energía del fotón al electrón que deriva en la emisión de un fotoelectrón [51]. Esta técnica brinda información relacionada con la relación carbono-oxígeno (C/O) de las HGs, los grupos funcionales presentes, y la estructura electrónica del material, entre otros [50-54]. Al-Gaashani et al. realizaron un estudio donde, a través del espectro XPS, determinaron la cantidad de oxígeno en las HGs como medida del proceso de oxidación para óxido de grafeno [54]. En general se acepta que los óxidos de grafeno pueden tener una razón C/O de 2.0 hasta 3.0 [20,33]. También, Kovtun et al. emplearon un estudio XPS para evaluar la relación C/O de diferentes HGs comerciales para determinar la pureza de los materiales grafénicos. Los resultados señalaron la presencia de una concentración elevada de oxígeno en algunas HGs, que podría derivar en cambios de sus propiedades electrónicas y una mayor exfoliación de las capas [33,50].

1.2. Materiales compuestos poliméricos termofijos reforzados con hojas grafénicas

1.2.1. Propiedades eléctricas de nanocompuestos de hojas grafénicas

Al añadir nanoestructuras electroconductoras a un polímero dieléctrico, es posible generar materiales compuestos eléctricamente conductores. Cuando las concentraciones del refuerzo conductor alcanzan una fracción de volumen crítica (ϕ_c) conocida como el umbral de percolación eléctrica, la conductividad eléctrica del compuesto aumenta súbitamente, y ocurre el fenómeno

conocido como percolación eléctrica (Figura 1.5) [14]. La teoría de la percolación eléctrica busca modelar la dependencia de la conductividad eléctrica con la concentración del refuerzo. Una de las leyes semi-empíricas más comunes es la ley de potencia propuesta por Kirkpatrick[55],

$$\sigma_e = \sigma_e^0(\phi - \phi_c)^\tau \quad (1.10)$$

donde σ_e^0 es una constante que en ocasiones ha sido asociada a la conductividad del relleno [14,56,57], ϕ es la fracción del volumen del relleno y τ es el exponente crítico que describe la variación rápida de σ_e (conductividad del compuesto) en la vecindad (por encima) del umbral de percolación. De igual manera en HGs, el comportamiento eléctrico puede ser analizado a partir de la microestructura presente en el material compuesto. Cuando en el material predomina un comportamiento dieléctrico, este no presenta caminos conductores, por lo que los electrones no pueden transitar libremente a través del material. A concentraciones bajas del relleno/refuerzo conductor el comportamiento más dominante es el efecto túnel cuántico, donde se crean pequeños flujos de cargas eléctrica sin necesidad de un contacto directo entre HGs cercanas. Para concentraciones más elevadas se promueve la formación de redes conductoras, donde las HGs entran en contacto entre sí, creando caminos conductores[14]. En este sentido, se han investigado varias matrices poliméricas con relleno de HGs, con el fin de obtener materiales con propiedades eléctricas superiores [57-61]. Por ejemplo, Moriche et al. investigaron la conductividad eléctrica de compuestos de HGs funcionalizadas y resina epoxídica, obteniendo valores $\sim 10^{-4}$ S/m a 12 % p/p [60] disminuyendo la conductividad eléctrica comparado con el valor de la resina ($\sim 10^{-15}$ S/m). A su vez, Wei et al. fabricaron compuestos de HGs funcionalizadas y resina epoxídica, comparando sus valores de conductividad contra compuestos de HGs sin modificar. En dicho estudio encontraron un aumento en la distancia interplanar que parece promover la movilidad electrónica en el material [58]. De igual manera, Meng y colaboradores, obtuvieron valores del umbral de percolación de 0.31 vol% de HGs en resina epoxídica. En su estudio modificaron la superficie de las HGs para promover la dispersión en la matriz y reducir el umbral de percolación del compuesto a concentraciones más bajas [59]. Siguiendo esta línea, Dong et al. caracterizaron eléctricamente compuestos de HGs/resina epoxídica a diferentes concentraciones. Los compuestos que obtuvieron presentaron conductividades eléctricas significativamente mejoradas con respecto a la matriz epoxídica a partir de concentraciones >7.5 % p/p [62]. Meng et al. fabricaron compuestos eléctricamente conductores a partir de resina epoxídica y HGs para la detección y localización de

daño. En su estudio obtuvieron que la fracción crítica de volumen se obtuvo a 0.58 % vol. a partir de la ley de potencia, con un parámetro $t \sim 2.33$ [63]. A su vez, Li et al. estudiaron las propiedades de compuestos de matriz epoxídica rellenos de HGs tratadas con ozono y rayos UV. Empleando HGs de $46 \mu\text{m}$ de diámetro y 4.5 nm de espesor, encontraron que el umbral de percolación se presentó a 1% p/p. Xia et al. investigaron un método alternativo de curado para compuestos de HGs y resina epoxídica. En su investigación evaluaron la curva percolativa del compuesto sin curado y curado en una estufa de convección. Los compuestos presentaron una fracción crítica de percolación a 4.5% p/p y 8.1% p/p respectivamente, asociando esta diferencia a la influencia del entrecruzamiento de los enlaces en la matriz del compuesto [64].

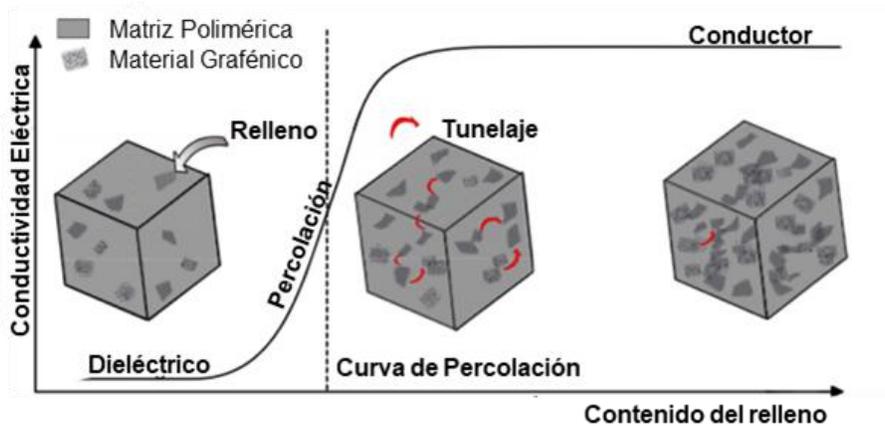


Figura 1.5. Representación de la curva de percolación eléctrica para materiales gráficos en matrices poliméricas. Adaptado de Marsden et al. [13].

1.2.2. Dispersión en matrices termofijas

La conductividad eléctrica de los compuestos poliméricos depende fuertemente de la concentración de relleno empleado [14,55]. Sin embargo, además de la concentración, se han estudiado otros factores que regulan las propiedades eléctricas efectivas del material compuesto [12]. Parte de los estudios relacionados con compuestos de HGs se centran en evaluar los factores que afectan la conductividad de eléctrica del nanocompuesto [65-68]. Entre estos factores, se puede mencionar el método de fabricación, la (nano, micro) estructura de las HGs, dispersión, y viscosidad del polímero, entre otros, los cuales afectan la formación de la red percolativa y por ende la capacidad de conducción eléctrica del compuesto [14, 60, 64,69]. En ese sentido, Kovtun et al. indican que la dispersión de las HGs en la matriz polimérica tiene un papel fundamental en la conductividad del compuesto [33]. Marsden et al. [13] y otras investigaciones señalan que la formación de aglomerados bien distribuidos puede favorecer la conductividad de eléctrica del compuesto, ya que

favorece la formación de caminos conductores[14]. Otros estudios han mostrado que a concentraciones altas se presentan efectos adversos para la promoción de la conductividad eléctrica en el material, pues las HGs tienden a formar aglomerados no distribuidos debido a su alta área superficial. La importancia del estado de dispersión en las propiedades eléctricas de los compuestos ha detonado la aparición de estudios dedicados a comprender y proponer alternativas para la dispersión correcta de los rellenos en la matriz polimérica. Por ejemplo, Monti et al. reportan mejoras en el estado de dispersión en la fabricación de compuestos mediante el uso de solventes como el cloroformo y tetrahidrofurano (THF), Figura 1.6 [70]. Otros autores reportan la funcionalización de HGs como un procedimiento para mejorar la distribución y dispersión dentro de la matriz [65,66]. La dispersión de las HGs en la matriz polimérica también depende del proceso de fabricación del compuesto [60,71]. Estudios realizados por Pérez et al. mostraron que los compuestos fabricados con molinos de 3 rodillos presentaron una distribución más uniforme de los aglomerados que los que usaron punta ultrasónica para la dispersión de HGs [71]. Del mismo modo, Chandrasekaran y su equipo [72] evaluaron compuestos de HGs/resina epoxídica dispersando mediante el método de molino de 3 rodillos, y baño ultrasónico. Los resultados señalaron que los compuestos fabricados con el primer método de dispersión presentaron una distribución uniforme de aglomerados en la matriz con mayor conductividad eléctrica comparados con los dispersados con baño ultrasónico [73]

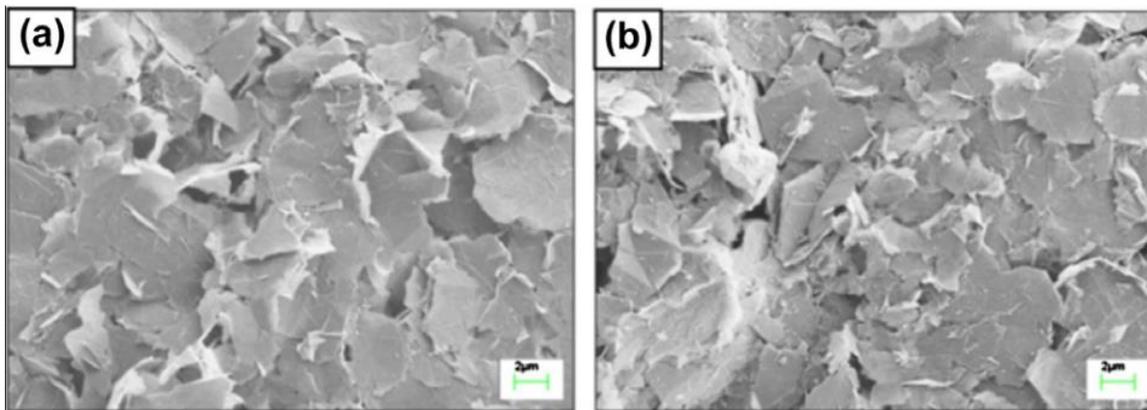


Figura 1.6. Dispersión de las HGs en Cloroformo (a) y THF (b). Editado de Monti et al. [70].

Los estudios del grado y uniformidad en la dispersión de HGs en la matriz polimérica comúnmente se valen de microscopía electrónica de barrido (SEM, por siglas en inglés) y por microscopía óptica [74-77]. A través de imágenes de microscopía óptica, Alipour et al. identificaron diámetros promedio de los aglomerados formados por diferentes HGs [67]. Pérez et al. [71] proponen un

parámetro que denominan la densidad de aglomerado (ρ_{ag} , número de aglomerados por unidad de área) como identificador del grado de dispersión de las HGs, a través de la relación,

$$\rho_{ag} = \frac{n_{ag}}{A_{mc}} \quad (1.11)$$

de donde n_{ag} es la cantidad de aglomerados en un área A_{mc} de la micrografía.

1.2.3. Relaciones estructura-propiedad para propiedades eléctricas

Además de la dispersión de las HGs en la matriz, otros factores también influyen en las propiedades eléctricas de los compuestos poliméricos. Diversos autores señalan que parámetros como el número de capas, el área superficial, la viscosidad de la matriz, y la relación C/O de las HGs, se relacionan con la conductividad efectiva de los nanocompuestos [57, 67, 71,78]. Las relaciones entre las propiedades estructurales de las HGs, sus propiedades fisicoquímicas, y su dispersión en matrices poliméricas ha sido estudiada [69,79-81], aunque aún no es totalmente comprendida. El problema principal radica en que no existen relaciones universales, sino que son fuertemente dependientes de las características morfológicas y fisicoquímicas de las HGs. Szeluga et al. estudiaron el efecto de nanoestructuras grafénicas en compuestos HG/resina epoxídica [69]. Ellos señalaron que los grupos funcionales presentes en las estructuras grafénicas pueden reducir la capacidad de transporte de electrones debido a la presencia de oxígeno en las HGs. Por su parte, Sánchez-Romate et al. [79] conjugaron un modelo teórico con resultados experimentales de compuestos de HGs. El estudio concluyó que la conductividad eléctrica y térmica del compuesto están influenciadas por la geometría y el estado de dispersión de las HGs. Otros autores han señalado la dependencia de la conductividad en un compuesto con el tamaño del relleno [14, 59, 61,67]. En sus estudios, Li et al. mencionan un aumento en la conductividad eléctrica al aumentar el diámetro de discos planos en una simulación de HGs [61]. Meng et al. correlacionan una menor conductividad del compuesto con un mayor número de capas de las HGs [59]. En general, los estudios que consideran y/o utilizan corriente directa en sus análisis sugieren una dependencia de la conductividad eléctrica de compuestos rellenos de HGs con la dispersión, área superficial, grupos funcionales y tamaño de partícula [70,82].

Existen, por otro lado, experimentos a corriente alterna (AC) realizados para entender la respuesta del comportamiento de las redes conductivas a diferentes frecuencias. Por ejemplo, Ravindran et al. evaluaron el comportamiento de las propiedades eléctricas de un compuesto HG/resina epoxídica variando parámetros estructurales de las HGs [83]. En la Figura 1.7 se muestra la relación

que establecieron estos autores entre la impedancia eléctrica en AC y la frecuencia, en compuestos de HG/resina epoxídica a diferentes concentraciones. En el estudio señalan que a concentraciones bajas existe una dependencia de la impedancia eléctrica con la frecuencia.

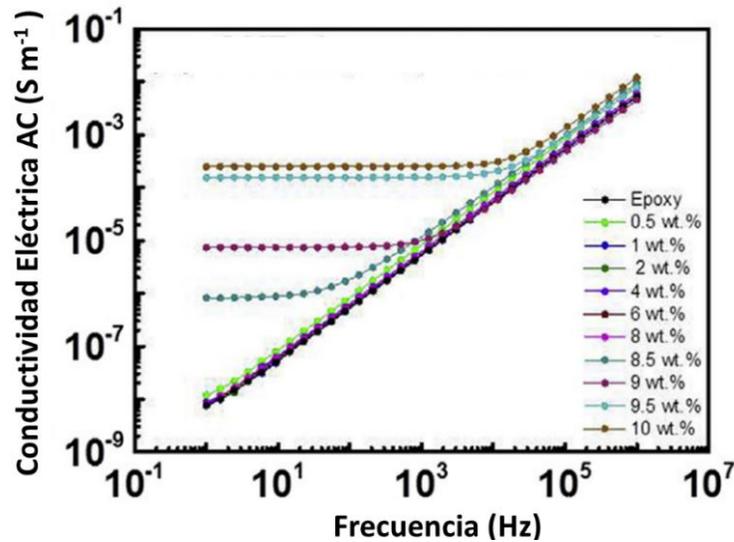


Figura 1.7. Conductividad eléctrica AC contra frecuencia de un sistema HG/ resinas epoxídica a diferentes concentraciones de HGs. Adaptado de Ravindran et al. [83].

La Figura 1.7 muestra un comportamiento capacitivo de estos compuestos a bajas concentraciones de relleno, mientras que a concentraciones altas y a frecuencias bajas se observa predominar el comportamiento resistivo. Diferentes autores señalan este comportamiento como resultado de la acumulación de cargas en la interfaz HG-resina, debido a la disparidad de las propiedades dieléctricas entre ambos [14, 57, 83]. A concentraciones mayores a 8.5 % p/p los compuestos presentaron una zona plana relacionada a un componente resistivo de la impedancia, la cual no es dependiente de la frecuencia, asociado a la formación de caminos conductores a lo largo de la matriz. De modo similar, en la Figura 1.8a, Ravindran et. al muestran la impedancia de compuestos HG/resina epoxídica a diferentes áreas superficiales específicas contra la frecuencia [83]. Para áreas superficiales mayores a 500 m²/g a concentraciones de 5 % p/p y 10 % p/p se observa que en frecuencias entre 10¹-10⁴ Hz la impedancia es independiente de la frecuencia. Mientras que, a una misma concentración, pero usando un relleno de menor área específica, existe dependencia de la impedancia con la frecuencia. La Figura 1.8b, señala un comportamiento resistivo a frecuencias bajas que se presenta más dominante para rellenos de mayor tamaño lateral. Sin embargo, conforme se aumenta la frecuencia se observa la dominancia de un componente capacitivo para los compuestos de HGs [20]. Esta evidencia experimental señala la fuerte relación de las propiedades

de las HGs con las propiedades eléctricas efectivas tanto en corriente alterna como en corriente directa.

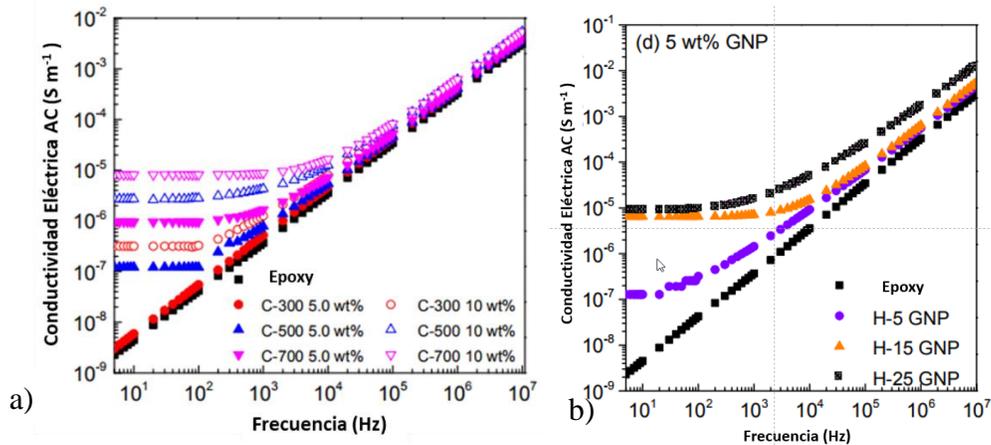


Figura 1.8. Dependencia de la conductividad eléctrica en corriente alterna contra frecuencia, para compuestos HG/epoxídica. (a) Varias áreas superficiales, (b) tres tamaños laterales. Adaptado de Ravindran et al. [83]

1.3. Modelos analíticos para predecir la conductividad eléctrica de materiales compuestos de tipo particulados

El estudio de las propiedades eléctricas de compuestos de HGs está rodeado de numerosos factores que influyen en la propiedad efectiva del material [14, 64,69]. Estos factores normalmente son parámetros fisicoquímicos y estructurales de las HGs, la concentración de relleno, diámetro de la partícula, relación de aspecto, y área específica, entre otras [56]. La cantidad de variables que afectan la fabricación del compuesto hace atractivo su estudio desde el punto de vista de modelos analíticos [84]. En ocasiones estos modelos permiten incluir algunos parámetros del relleno y estimar la influencia de estos en las propiedades efectivas del compuesto. Diferentes autores han desarrollado modelos que predicen el comportamiento de la conductividad eléctrica en un material compuesto [56,85]. Por ejemplo, Li et al. encontraron a través de simulaciones basadas en la distancia interpartícula promedio, que nanopartículas de relleno en forma de disco con un mayor tamaño lateral están asociadas a menores valores de percolación [61]. A su vez, Zabihi y Araghi, realizaron una simulación Monte Carlo de HGs/poli(metil metacrilato). Ellos también encontraron que las HGs con mayor diámetro producían menores valores de percolación [84]. Wang et al. propusieron un modelo de conductividad eléctrica que incluye la presencia de aglomerados y el efecto túnel [86]. Otros autores han reportado formulaciones que modelan el comportamiento de la conductividad eléctrica en compuestos utilizando formulaciones analíticas o modelos de

micromecánica [55, 84,87,88]. Taherian [56] realizó una revisión del estado del arte de estos modelos. La Tabla 1.2 presenta un extracto de alguno de ellos. A través del ajuste de valores experimentales a estos modelos, es posible obtener información del relleno [14,56]. Por ejemplo, el modelo propuesto por Kirkpatrick, conocido como ley de potencia, depende de un parámetro t . Este parámetro está asociado a redes conductivas 2D para valores $t \sim 1.3$ y a redes formadas a 3D cuando $t \sim 2.0$ [14, 33,57]. Otro enfoque para la explicación de propiedades eléctricas es la ecuación general del medio efectivo (GEM) propuesta por McLachlan [89]. Debido a su importancia en este trabajo, este modelo será considerado en la sección posterior.

Tabla 1.2. Algunos modelos analíticos para describir el comportamiento eléctrico de nanocompuestos poliméricos.

Autor	Fórmula del modelo	Descripción
Kirkpatrick [55]	$\sigma_c = \sigma_e(\phi - \phi_c)^t; \phi > \phi_c$	El modelo refleja la conductividad eléctrica como función del contenido de HGs, sin una descripción física de estas. t es un exponente crítico con valor de 1.6-2.0 para distribuciones en 3D.
Celzard et al. [88]	$\phi_c \propto \frac{t}{D}$	El modelo señala una razón de proporcionalidad que relaciona percolación con la razón de aspecto del material.
Li y Kim [61]	$\phi_c^{3D} = \frac{27\pi}{4} \frac{1}{\alpha} \frac{D}{t} = \alpha$	Se asume una relación de proporcionalidad para HGs como función de la geometría y la distribución en la matriz.
Taherian [56]	$f(x) = y_0 + \frac{a}{c + \exp(\frac{-(x - x_0)}{b})}$	El modelo permite describir la conductividad eléctrica para un amplio intervalo de contenido de relleno, y puede ser aplicado tanto para microrellenos como para nanorellenos.
Voet et al. [87]	$\ln \sigma_c = K\phi^{\frac{1}{3}}$	El modelo es aplicado para representar el comportamiento a bajas concentraciones de un aditivo conductor en una matriz aislante, principalmente través del efecto túnel.

σ_c, σ_e : conductividad eléctrica del compuesto y del relleno, respectivamente; ϕ : fracción de volumen del relleno; ϕ_c : fracción de volumen a percolación; t , es el espesor del relleno y D el diámetro (área lateral o ancho medio, en HGs); los parámetros a, b, c, y_0 representan parámetros de ajuste.

1.4. El modelo de medio efectivo

El modelo propuesto por McLachlan describe la conductividad eléctrica de un material compuesto en función de su concentración y las conductividades eléctricas de la matriz y el elemento conductor como,

$$\frac{(1 - \phi_v)(\sigma_m^{\frac{1}{k}} - \sigma^{\frac{1}{k}})}{\sigma_m^{\frac{1}{k}} + \left(\frac{1 - \phi_{vc}}{\phi_{vc}}\right)\sigma^{\frac{1}{k}}} + \frac{(\phi_v)(\sigma_f^{\frac{1}{k}} - \sigma^{\frac{1}{k}})}{\sigma_f^{\frac{1}{k}} + \left(\frac{1 - \phi_{vc}}{\phi_{vc}}\right)\sigma^{\frac{1}{k}}} = 0 \quad (1.12)$$

en donde ϕ_{vc} es la fracción de volumen crítica o umbral de percolación, ϕ_v es la fracción de volumen (v/v) de la carga conductora, σ , σ_f y σ_m son la conductividad del compuesto, el relleno y la matriz polimérica respectivamente. El parámetro k está relacionado con el tamaño, forma y orientación de la partícula conductora. Ejemplos de esta relación se expresan en diversos textos, relacionando el valor de k con el tipo de red conductora formada [90,91]. Otra interpretación fue realizada por Meredith y Tobias [92], quienes definieron un parámetro L como,

$$L = \frac{\phi_{vc}}{k} \quad (1.13)$$

A partir de este parámetro, indicaron una relación entre los valores de L y el tipo de relleno empleado en el compuesto. Estas relaciones se señalan en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Relación entre el parámetro L y la forma del relleno empleado en el compuesto. Adaptado de Meredith y Tobias [92].

Forma del relleno	L
Barras	0.5000
Esferoides prolatos	0.4784 - 0.4134
Esferas	0.3333
Esferoides oblatos	<0.2383
Discos	0.0000

CAPÍTULO 2.METODOLOGÍA

2.1. Esquema general del trabajo

El trabajo de investigación se estructura siguiendo dos partes principales, según el esquema señalado en la Figura 2.1. La primera etapa corresponde a la caracterización fisicoquímica de las hojas grafénicas obtenidas de manera comercial. La caracterización físicoquímica empleó las técnicas de difracción rayos X (XRD), isotermas de adsorción de N₂, microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS, por siglas en inglés), espectroscopía Raman, y microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

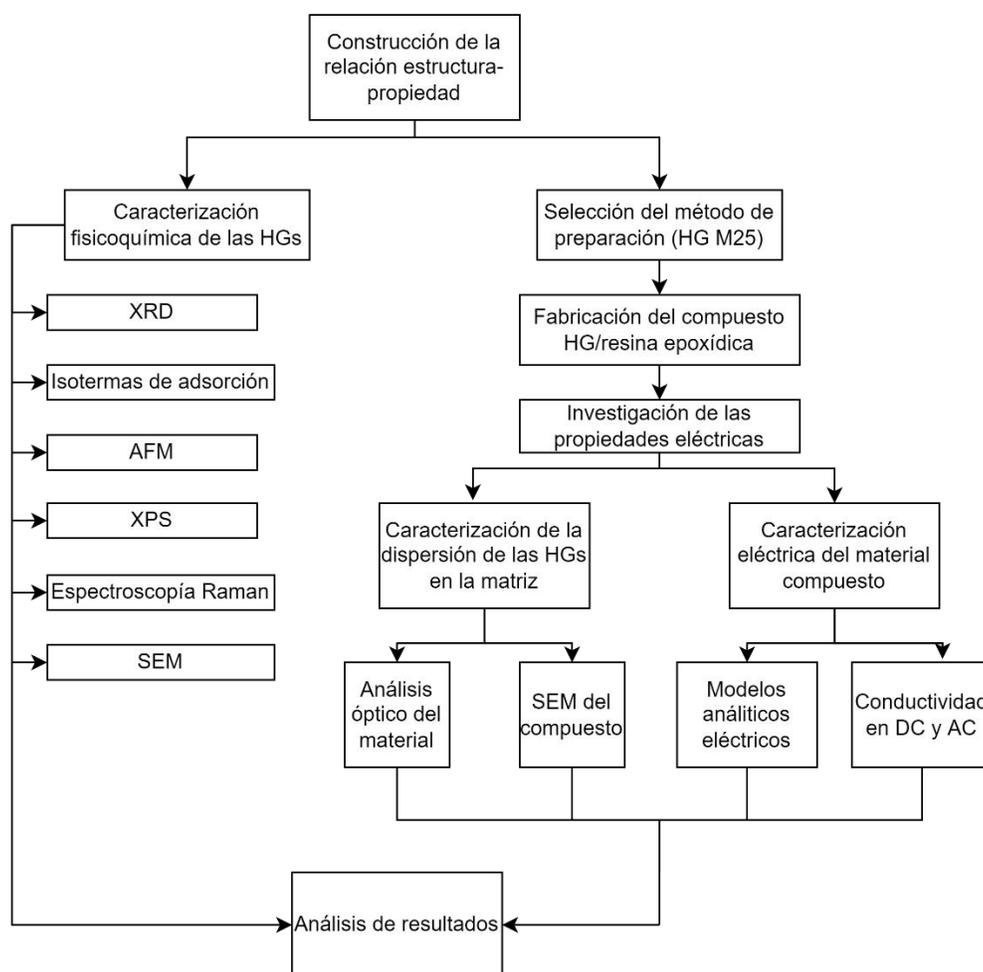


Figura 2.1. Esquema general del trabajo.

Para los materiales compuestos, el método de dispersión se eligió de acuerdo con los resultados obtenidos en pruebas de dispersión y conductividad DC, considerando solo un tipo de hoja (M25).

Se fabricaron compuestos a diferentes concentraciones de HGs para formar la curva de percolación del compuesto. Después de la fabricación de las muestras de materiales compuestos con diferentes HGs, se caracterizó su respuesta eléctrica a corriente directa (DC) y corriente alterna (AC) y la dispersión de los materiales grafénicos en el material compuesto (microscopía óptica y SEM). Los resultados obtenidos de la caracterización eléctrica de los nanocompuestos y de la dispersión de las HGs, fueron comparados con los resultados de modelos analíticos eléctricos para propiedades eléctricas, con el fin de coadyuvar a establecer relaciones estructura-propiedad entre las propiedades fisicoquímicas de las HGs y las propiedades eléctricas del material compuesto.

2.2. Materiales

Para la caracterización fisicoquímica y preparación de compuestos se emplearon cuatro tipos de HGs multicapa comerciales de características marcadamente disímiles. Las HGs fueron obtenidas del fabricante XG SciencesTM (Michigan, Estados Unidos). De acuerdo con el fabricante, todas poseen una pureza mayor al 95%, densidad volumétrica aproximada de 2.2 g/cm³ y una conductividad eléctrica mayor a 100 S/m [90]. Cada una de las HGs se nombró de acuerdo con la hoja de datos del fabricante, como se describe en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades de las HGs de acuerdo con el fabricante [90].

Nombre	Área superficial (m²/g)	Tamaño promedio de partícula (µm)	Espesor promedio de partícula (nm)
C750	750	< 2	2-3
H25	50 a 80	25	15
M5	120 a 150	5	6-8
M25	120 a 150	25	6-8

Para la elaboración de los materiales compuestos se usó como matriz una resina epoxídica comercial “Re-7000-1” con un endurecedor comercial “HD-307”, de la casa comercial Poliformas Plásticas (Mérida, México), en una relación de peso de 100:15. Esta resina es producida a partir de la reacción de bisfenol A y epíclorohidrina, y de acuerdo con el fabricante posee un peso específico de 1.15-1.17 N/m³ a 25 °C, así como una viscosidad de 5000-9000 cPs a la misma temperatura. El endurecedor está formado a partir de fenoles alquiloados y polixipropilendiamina. El proceso de polimerización (curado) se realizó durante 12 h a temperatura ambiente, con un post-curado de 6 h a 65 °C y 6 h más a 95 °C, como lo indica el fabricante [91].

2.3. Caracterización fisicoquímica de hojas grafénicas

2.3.1. Difracción de rayos X

Para el análisis de difracción de rayos X (XRD) de las HGs se empleó un difractómetro Bruker D-8 Advance, a 40 kV y 30 mA usando un tubo Cu $K\alpha_1$ en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, del CINVESTAV unidad Mérida. Para el análisis XRD se realizaron dos tipos de análisis. En el primer estudio se empleó un tiempo de paso de 0.3 s, con un tamaño de paso 0.02 grados, en un rango de 2θ de 10° a 60° , realizando un barrido general de la muestra. El segundo análisis, más detallado (ventanas), empleando un tiempo de paso 10 s, un tamaño de paso 0.01 grados y con un rango de 2θ de 24° a 29° . Los análisis señalados se realizaron para cada tipo de HG con un programa de 4 réplicas. Las muestras se prepararon depositando ~ 1 mg de cada HGs en polvo como fueron recibidas del fabricante. Los difractogramas fueron analizados mediante el software Origin® (Massachusetts, Estados Unidos) realizando un ajuste de las curvas de difracción a funciones de Lorentz. Se estimó el espesor de las HGs mediante la ecuación de Scherrer, Ec. (1.1), que calcula la distancia entre las capas. Los valores empleados fueron $\lambda = 0.154$ nm para $CuK\alpha_1$, $k_{XRD} = 0.9$ para el tipo de reflexión en el plano [002] [93], FWHM determinada del ajuste a funciones de Lorentz y θ el ángulo de difracción en radianes. Después, de acuerdo con la Ec. (1.2), se estimó el número de capas en las diferentes HGs (n_{DRX}).

2.3.2. Isotermas de adsorción

La capacidad de adsorción de N_2 y determinación del A_{BET} de las cuatro HGs fue medida en un equipo Nova Station A de Quantachrome Instruments, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, ubicado en el parque científico de Sierra Papacal. El equipo empleó gas de nitrógeno como adsorbato a 77 K. El análisis determinó las curvas de adsorción y desorción de las HGs. El área superficial (A_{BET}) se obtuvo a través del análisis de la isoterma de N_2 generada por la curva de presión relativa (p/p°) contra volumen en la monocapa (V_m) y mediante la ecuación propuesta por Brunauer, Emmett y Teller, Ecs. (1.4) y (1.5). A través del A_{BET} obtenida se estimó el número de capas de las HGs (n_{AS}) de acuerdo con la Ec. (1.6).

2.3.3. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X

La técnica de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) permitió conocer la composición química de las HGs, y las ligaduras entre sus elementos, formando grupos funcionales. El análisis se realizó empleando un equipo Thermo Fischer Scientific, Modelo K-ALPHA perteneciente al CINVESTAV Unidad Mérida. El análisis se efectuó primeramente mediante un estudio general

con un barrido de 0 a 1350 eV, un tamaño de paso de 1 eV y energía de paso de 100 eV. Posteriormente se realizaron ventanas específicas para el carbono (282-291 eV) y oxígeno (529-536 eV), con un tamaño de paso de 0.2 eV/s y energía de paso de 50 eV. Todas las muestras fueron depositadas en sustrato de cobre, en polvo. Para cada tipo de HG se realizaron 2 réplicas de los análisis. Los espectros obtenidos fueron analizados mediante el software OriginLab® para realizar la deconvolución de bandas, usando funciones de Lorentz. Los resultados se analizaron y se determinaron los grupos funcionales predominantes en cada una de las HGs, así como la concentración de elementos como carbono y oxígeno para obtener la razón C/O [50], de acuerdo con,

$$\frac{C_{\text{área}}}{O_{\text{área}}} = C/O \quad (2.1)$$

siendo $C_{\text{área}}$ el área de la banda de carbono 1s y $O_{\text{área}}$ el área de la banda de oxígeno 1s.

2.3.4. Espectroscopía Raman

Para obtener información estructural y electrónica de las HGs se efectuó la caracterización por espectroscopía Raman. Este estudio permitió caracterizar estructuralmente las HGs, e intentar dilucidar el número de capas a partir de la interpretación de sus bandas. El análisis de espectroscopía Raman se realizó empleando un espectrómetro confocal Renishaw Raman inVia en un rango de 0 a 3500 cm^{-1} empleando un láser de 532 nm (verde), con un objetivo de 50x, tiempo de exposición de 60 s, y gradilla de 1800 mm^{-1} . Se mezclaron 3 mg de cada una de las HGs en 50 ml de acetona y se dispersaron con un baño ultrasónico por 1 h con potencia de 110 W y frecuencia de 40 kHz. Se colocó una gota (~15 mg) de las disoluciones en portamuestras planos envueltos con papel aluminio. Fueron analizadas cuatro tipos de HGs (M5, M25, C750 y H25) con 15 réplicas de cada análisis. Los resultados fueron evaluados a partir de ajustes a funciones de Voigt, para determinar los valores promedios de las intensidades de bandas, así como la anchura a altura media (FWHM). Los datos obtenidos a partir del ajuste fueron empleados para estimar el número de capas de las HGs, tamaño de partícula y tamaño lateral, partir de diferentes fórmulas de la literatura, ecuaciones (1.7) y (1.8).

2.3.5. Microscopía de fuerza atómica

Para obtener información estructural de las HGs a través de perfiles topográficos y diámetros equivalentes, se obtuvieron imágenes usando un microscopio de fuerza atómica (AFM) marca Bruker Innova IRIS, ubicado en el Centro de Investigación Científica de Yucatán. El equipo se

empleó utilizando una punta de silicio comercial en voladizo, con una frecuencia de resonancia de 300 kHz en modo vibratorio (“tapping”). La punta utilizada fue la RTESP nanoprobe Bruker, con una constante de resorte de 40 N/m y 8 nm de radio de la punta. Diferentes métodos de preparación de muestras fueron evaluados para el estudio. Durante las pruebas se modificaron parámetros como tiempo de dispersión, disolvente, sustrato y concentración empleada. Determinado por los resultados de estas evaluaciones preliminares, la preparación final de la muestra se realizó mediante la disolución de la HG (1 mg) en una mezcla de etanol/tritón (15 g/ 4 mg) previamente homogenizada mediante agitación mecánica durante 15 min. La mezcla HG/etanol/tritón se dispersó durante 20 min en baño ultrasónico (110 W, a 40 kHz). Se depositó 1 gota de la mezcla encima de un sustrato de silicio, previamente limpiado para eliminar impurezas, y dejando secar durante 24 h. Para cada tipo de HG, se obtuvo un valor promedio del espesor de la HG a través de sus perfiles topográfico a partir de 8 muestras. Durante los análisis se emplearon ventanas de medición de 5 μm x 5 μm , 10 μm x 10 μm y 50 μm x 50 μm , determinadas por el tamaño lateral reportado por el fabricante. Mediante el software “Nanoscope Analysis” de Bruker se obtuvo la media aritmética del espesor y su desviación estándar para cada HG. Se realizaron 8 mediciones de las HGs a través del software ImageJ® (“National Institute of Health”, Montgomery, Alabama, Estados Unidos), para determinar el diámetro equivalente (D_e^{AFM}) promedio de cada HG. El cálculo se realizó midiendo el área de cada HG encerrando su perímetro a través del software. El D_e^{AFM} se obtuvo de determinar el diámetro de un círculo equivalente con área igual al área de la HG, obtenida mediante la medición del software (Figura 2.2).

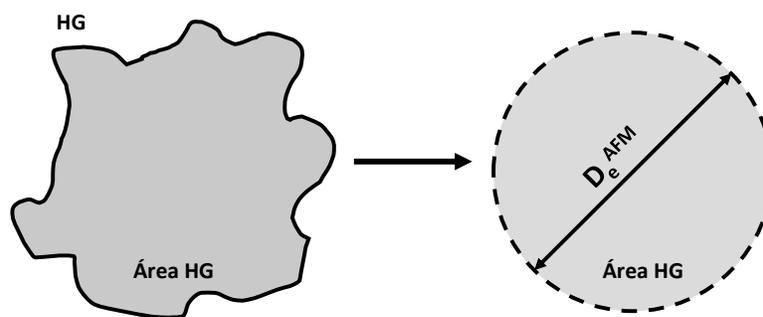


Figura 2.2. Esquema representativo del círculo equivalente y diámetro equivalente (D_e^{AFM}) calculado a partir de las imágenes AFM mediante el software ImageJ.

2.3.6. Microscopía electrónica de barrido para la medición de tamaños de hojas grafénicas

A fin de identificar la morfología de las HGs, así como sus dimensiones laterales, se realizó el estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). El estudio se realizó

en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), marca JEOL en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados (Cinvestav), unidad Mérida. Las muestras fueron recubiertas con una capa de oro-paladio durante 6 s, y medidas a ~2.5 mbar de vacío, utilizando 25 kV de potencial. 4 mg de HGs fueron dispersados en 15 g de dimetilformida (DMF) a través de dispersión en baño ultrasónico (110 W, 40 kHz) durante 30 min. Se depositó una gota de la solución en una placa de silicio previamente lavada con alcohol isopropílico y detergente. Se obtuvieron 25 imágenes entre magnificaciones de 500x, 700x, 1500x y 5000x por cada tipo de HGs. De las imágenes, a través del software ImageJ® se obtuvo el valor del diámetro equivalente (D_e^{SEM}) tomando 100 mediciones de área entre las 25 imágenes obtenidas, siguiendo la metodología descrita en la sección 2.3.5. El análisis estadístico de los datos se realizó con el software Minitab® (Minitab Inc, Centre, Alabama, Estados Unidos) y radicó en el ajuste de los datos obtenidos a diferentes distribuciones de probabilidad (Normal, Log-normal, Gamma, Exponencial y Weibull de 2 parámetros), verificando su bondad de ajuste. De cada distribución se obtuvo el valor de Anderson-Darling para la bondad de ajuste, los parámetros de forma, escala y/o ubicación que describen el ajuste de cada función de distribución. Para seleccionar la función de distribución que mejor se ajustó a los datos medidos, se usó la prueba estadística de bondad de ajuste de Anderson-Darling (AD). La función de ajuste se define como la suma promedio del cuadrado de la diferencia entre el valor de la función de distribución teórica y el valor de la función obtenida por datos experimentales para un valor de diámetro equivalente calculado [94]. La distribución seleccionada fue aquella que presentó menores valores de ajuste AD. Posteriormente, conociendo la distribución seleccionada, así como los parámetros de ubicación, forma y/o escala, se calcularon los momentos estadísticos. De este modo se obtuvo la media o valor esperado (μ_e), mediana (μ_n) y moda (μ_o) para cada distribución.

2.4. Fabricación de materiales compuestos de hojas grafénicas y resina epoxídica

Se prepararon cuatro tipos de materiales compuestos, cada uno elaborado con una HG diferente y como matriz la misma resina epoxídica. Por cada tipo de nanocompuesto HG/epoxídica se fabricaron 10 concentraciones en peso (ϕ_{HG}), 1, 2, 3, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 7 y 8 % p/p, siguiendo la relación,

$$\phi_{HG} = \frac{m_{HG}}{m_{RE} + m_{HG}} \quad (2.2)$$

donde m_{RE} y m_{HG} son las masas de la resina epoxídica y HG respectivamente. La metodología de preparación de compuestos fue seleccionada evaluando cuatro métodos de dispersión, como se detalla en el Apéndice A. Para el procesamiento de los materiales compuestos se eligió la metodología basada en la dispersión por molino de 3 rodillos (Figura 2.3).

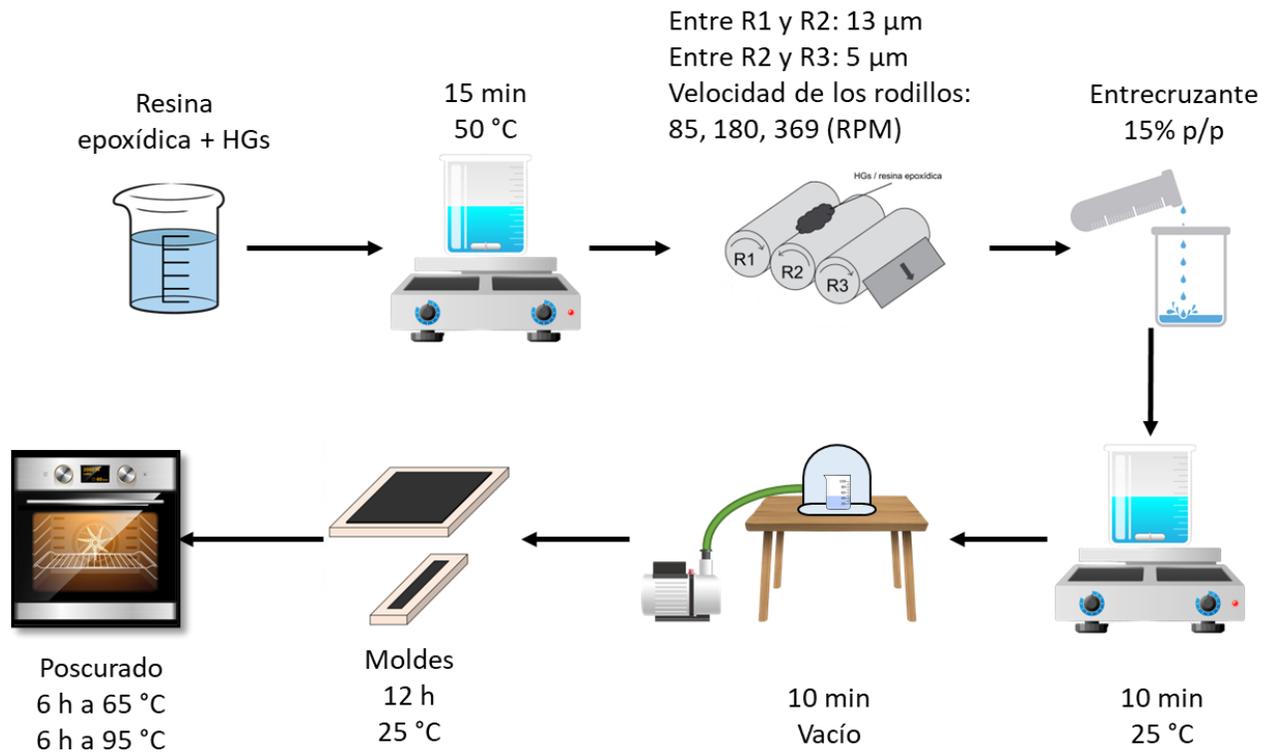


Figura 2.3. Esquema general del proceso de fabricación de compuestos empleando un molino de 3 rodillos.

Para la preparación se depositó la cantidad de HGs para cada concentración indicada en la resina epoxídica, para después mantener la mezcla en agitación mecánica (~ 70 rpm) a 50 °C durante 15 min. Después, el compuesto fue procesado a través de un molino de 3 rodillos (Figura 2.4), construido específicamente para este fin , repitiendo el proceso 3 veces.



Figura 2.4. Molino de 3 rodillos, empleado en la dispersión de nanoestructuras en matriz epoxídica.

Se empleó un espaciamiento entre rodillo 1 (R1) y rodillo 2 (R2) de 13 μm y una distancia entre R2 y el rodillo 3 (R3) de 5 μm . Se fijó una velocidad constante de rodillos de 85, 180 y 369 RPM para R1, R2 y R3, respectivamente (Figura 2.5).



Figura 2.5. Proceso de dispersión empleando el molino de 3 rodillos para la obtención de materiales compuestos.

Posteriormente, el compuesto obtenido fue depositado en el molde correspondiente para las caracterizaciones eléctricas y en un portaobjeto para la prueba de microscopía óptica. Los materiales compuestos fueron curados a temperatura ambiente durante 12 h y después fueron colocados en hornos de convección durante 6 h a 65°C y 6 h a 95°C para su post-curado.

2.5. Análisis de la dispersión en compuestos de hojas grafénicas/resina epoxídica

2.5.1. Microscopía óptica

A través de las imágenes obtenidas se observó la presencia y tamaño de aglomeraciones en los nanocompuestos. Para la preparación de muestras, se depositó una gota del material compuesto sobre un vidrio plano, siendo sometido a una presión ~200 Pa durante 24 h. La lámina delgada resultante se observó en un microscopio óptico Leica DMLM, ubicado en el Centro de Investigación Científica de Yucatán, usando luz transmitida para obtener las imágenes de dispersión de las muestras de material compuesto. Se obtuvieron 15 imágenes a magnificaciones de 10x, 20x y 50x, para un total de 45 imágenes por concentración de HG. Las imágenes fueron procesadas en el software ImageJ® usando la función de medición de partículas. Se midió el área y el número de aglomerados presentes en las imágenes de microscopía a 10x. De acuerdo con la Ec. (1.10), se calculó la densidad de aglomerado por unidad de área (N_{agl}), tomando el número de aglomerados (n_{agl}) medido en 5 imágenes de microscopía óptica y determinando un valor promedio. Para el cálculo del diámetro equivalente por este método (D_e^{agl}) se tomaron 300 aglomerados al azar por concentración, a través de la herramienta “Remuestreo” del software Minitab®, tomados de un total de 5 imágenes. Los valores elegidos fueron ajustados a funciones de distribución de probabilidad siguiendo la metodología explicada en la sección 2.3.6. El diámetro equivalente corresponde a la media o valor esperado de la función de distribución seleccionada.

2.5.2 Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los materiales compuestos se seleccionaron dos concentraciones de compuestos por cada tipo de HG, 4 % y 8 % p/p, así como la resina epoxídica sin HG. Las muestras fueron fracturadas criogénicamente con nitrógeno líquido para evaluar la superficie de fractura. El análisis se efectuó usando un microscopio electrónico de barrido, marca JEOL modelo JSM-6360LV. Las muestras fueron recubiertas con Au-Pd durante 1 min, y se obtuvieron 8 imágenes por cada concentración usando magnificaciones de 1000x, 5000x, y 10000x.

2.6. Caracterización eléctrica de los nanocompuestos

2.6.1. Caracterización eléctrica a corriente directa

Para la resistencia eléctrica de los compuestos HG/resina epoxídica se elaboraron especímenes de 30 mm de largo y 10 mm de ancho (w), con espesor (h) de alrededor de 2 mm, Figura 2.6. Cada

probeta fue recubierta en sus extremos con pintura conductora de la marca Bare Conductive (Londres, Inglaterra), dejando una longitud de medición efectiva (l) de 20 mm.

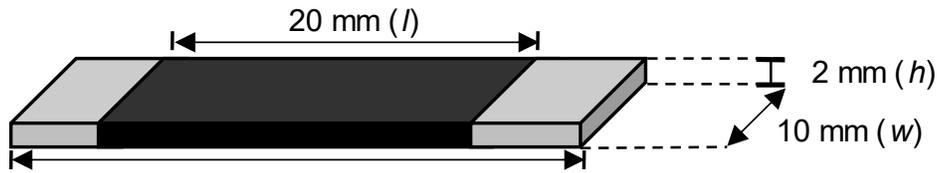


Figura 2.6. Espécimen usado para la medición de conductividad eléctrica en DC para el compuesto HG/resina epoxídica.

Las mediciones se realizaron usando un electrómetro 6517B de Keithley Instruments siguiendo el método de polaridad alternante. Se empleó una diferencia de potencial de 200 V variando la polaridad cada 10s a lo largo de la medición. Se registraron 6 mediciones, de donde se descartaron los primeros 3 valores y se tomaron los 3 valores últimos. Se calculó la resistividad volumétrica (ρ) de cada probeta siguiendo la fórmula,

$$\rho = R \frac{s}{l} \quad (2.3)$$

donde R es la resistencia eléctrica medida, s ($=w \cdot h$) la sección transversal de la probeta.

2.6.2. Caracterización eléctrica a corriente alterna

Las propiedades eléctricas en corriente alterna (AC) de los nanocompuestos se midieron mediante el empleo de un equipo LCR de alta precisión Keysight E4980A. Las muestras fueron preparadas siguiendo la metodología descrita en la sección 2.6.1. Se seleccionaron las concentraciones de 4% y 8% de cada HGs para este análisis, con un programa de 5 réplicas (muestras diferentes) por concentración. Por cada muestra de HG/resina epoxídica se obtuvo el módulo de impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (θ) del material empleando un voltaje fijo RMS de 1 V y variando la frecuencia (f) automáticamente desde 20 Hz hasta 2MHz. Posteriormente, para determinar la contribución de los componentes resistivo, inductivo y capacitivo, se ajustaron los resultados a modelos de circuitos RLC con los datos obtenidos durante las mediciones. Se evaluaron diferentes modelos RLC [95], probando solamente aquellos que tuviesen significancia física para nuestro caso. De esta manera, se descartaron efectos inductivos, debido a los valores de θ (negativos) y se ajustaron los datos a un modelo RC, en paralelo de dos elementos (Figura 2.7). Los análisis mostraron un ajuste similar para un modelo RC en paralelo de más elementos, que no se consideraron en el trabajo.

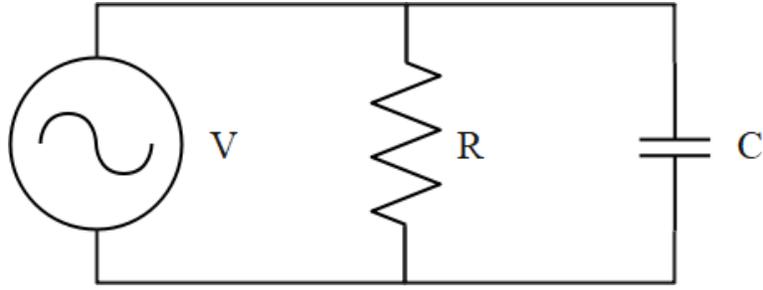


Figura 2.7. Circuito eléctrico resistor-capacitor en paralelo que describe la respuesta a corriente alterna para compuesto de HG/resina epoxídica.

De acuerdo con el análisis del circuito equivalente, el valor del módulo de la impedancia y ángulo de fase que modelan el comportamiento del circuito de la Fig. 2.7 están dados por [95],

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + R^2\omega^2C^2}} \quad (2.4a)$$

$$\theta = -\tan^{-1} \omega RC \quad (2.4b)$$

donde R es la resistencia, C la capacitancia y ω es la velocidad angular.

2.7. Comparación de modelos analíticos contra mediciones eléctricas

Se realizó el ajuste de los datos experimentales obtenidos durante las mediciones eléctricas empleando los modelos eléctricos de ley de potencia (Ec. 1.10) y GEM (Ec. 1.12). La metodología empleada en los modelos se encuentra descrita en la Figura 2.8. En el modelo de ley de potencia, se utilizaron los datos experimentales de conductividad y fracción de volumen ubicados por encima del umbral de percolación en cada grupo de material. Usando estos datos, se ajustó una curva $\text{Log}(\sigma)$ contra $\text{Log}(\phi - \phi_{vc})$ a los datos experimentales, de acuerdo con el modelo de la Ec. (1.12). Se elaboró un programa en Python®, donde se evaluaron diferentes valores de ϕ_{vc} , hasta encontrar aquel valor que otorgara menor error entre el modelo y los datos experimentales. Note que esto se realiza solo en la vecindad de percolación y por encima de la misma, por lo que se usaron entre 4 y 5 datos. De este modo, Se determinaron los valores τ y σ_0 que gobiernan la ley de potencia de la Ec. (1.10) para cada HG, de acuerdo con la pendiente y ordenada al origen de la gráfica $\text{Log}(\sigma)$ contra $\text{Log}(\phi - \phi_{vc})$.

El modelo GEM, fue alimentado por valores tomados de la literatura y el modelo de ley potencia. Se estableció un sistema de ecuaciones tomando los valores experimentales, y se tomó el valor de k que describiera el comportamiento de los valores obtenidos con el menor error.

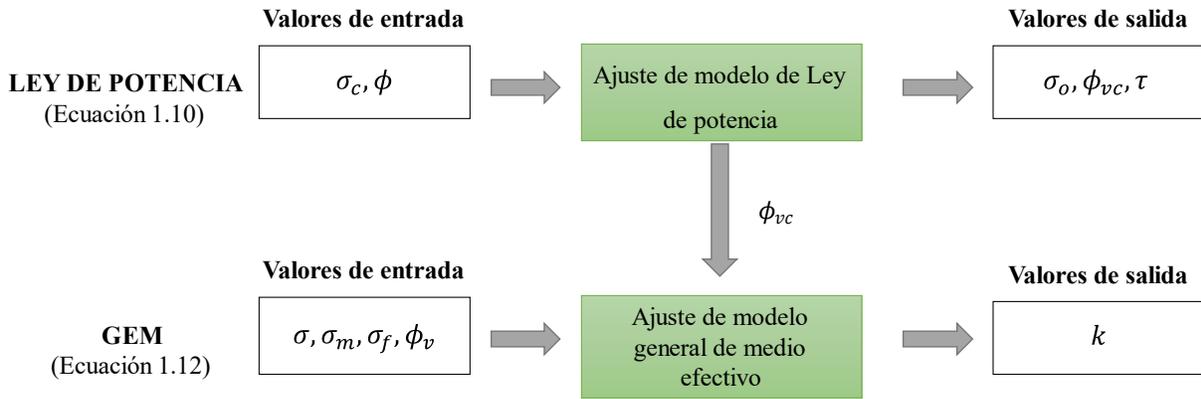


Figura 2.8. Esquema de los modelos de ley de potencias y GEM para el análisis de compuestos.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1. Propiedades morfológicas de las hojas grafénicas

3.1.1. Número de capas y espaciamiento interplanar por difracción de rayos X

A través de las técnicas de caracterización fisicoquímica se obtuvieron parámetros estructurales de las HGs. El análisis XRD de las HGs permitió obtener estimaciones de la distancia interplanar y número de capas (n_{XRD}). En la Figura 3.1 se muestra los difractogramas de amplio espectro de las cuatro HGs, como función del ángulo de difracción 2θ .

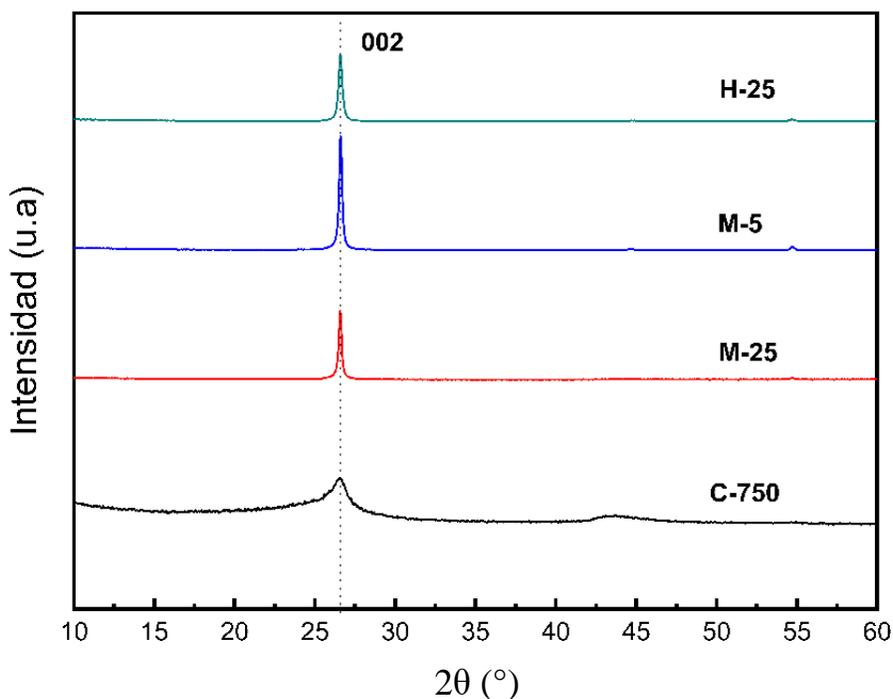


Figura 3.1. Espectro completo de difracción de las HGs.

Se observa un único pico de difracción en $\sim 26.6^\circ$, común para las cuatro HGs, y correspondiente al plano basal (002) presente en el grafito [27]. De igual manera es posible notar la ausencia de otro pico de interés para valores de 2θ mayores a 30° por lo que la estimación de capas se realizó un análisis XRD específico para el intervalo de interés. La Figura 3.2 presenta ventanas con mayor resolución el espectro de difracción alrededor de $2\theta=26.6^\circ$. Se observa una mayor intensidad de los picos del difractograma para las muestras H25, M5 y M25 asociado a un mayor número de capas en las HGs, esto debido a su similitud con el comportamiento gráfitico a medida que aumentan dichas capas [27]. Las HGs C750 presentan un pico menos intenso y definido, provocando un mayor FWHM asociado a un menor espesor las hojas y, por ende, un menor número

de capas (n_{DRX}), ver Tabla 3.1. Esto es debido a que las HGs de tipo C750 presentan un comportamiento más grafénico. Este comportamiento es atribuible a una menor reflexión del plano (002) producido por la menor cantidad de capas presentes en el material. Johra et al. [94], señalan un pico de menor intensidad y menos definido en $2\theta = 26.6^\circ$ para materiales con comportamiento cercano al grafeno, intensificándose conforme el número de capas aumenta y se acerca a un comportamiento más grafitico. De igual manera, Lamas et al., señalan este comportamiento como un reflejo de la periodicidad de las capas en el material. Así mismo es posible remarcar un cambio en la posición central del pico de interés en C750 a 26.48° mientras que las HGs restantes mantuvieron la posición del pico en 26.60° . Este cambio en la posición del pico está relacionado con un aumento en el espacio interplanar para la HG C750, debido a su mayor cantidad de grupos funcionales y área superficial, ver Tabla 3.5. Este resultado se sustenta con lo señalado por otros autores [27,38], quienes atribuyen este aumento a la presencia de grupos funcionales (oxigenados) y área superficial en las capas de las HGs.

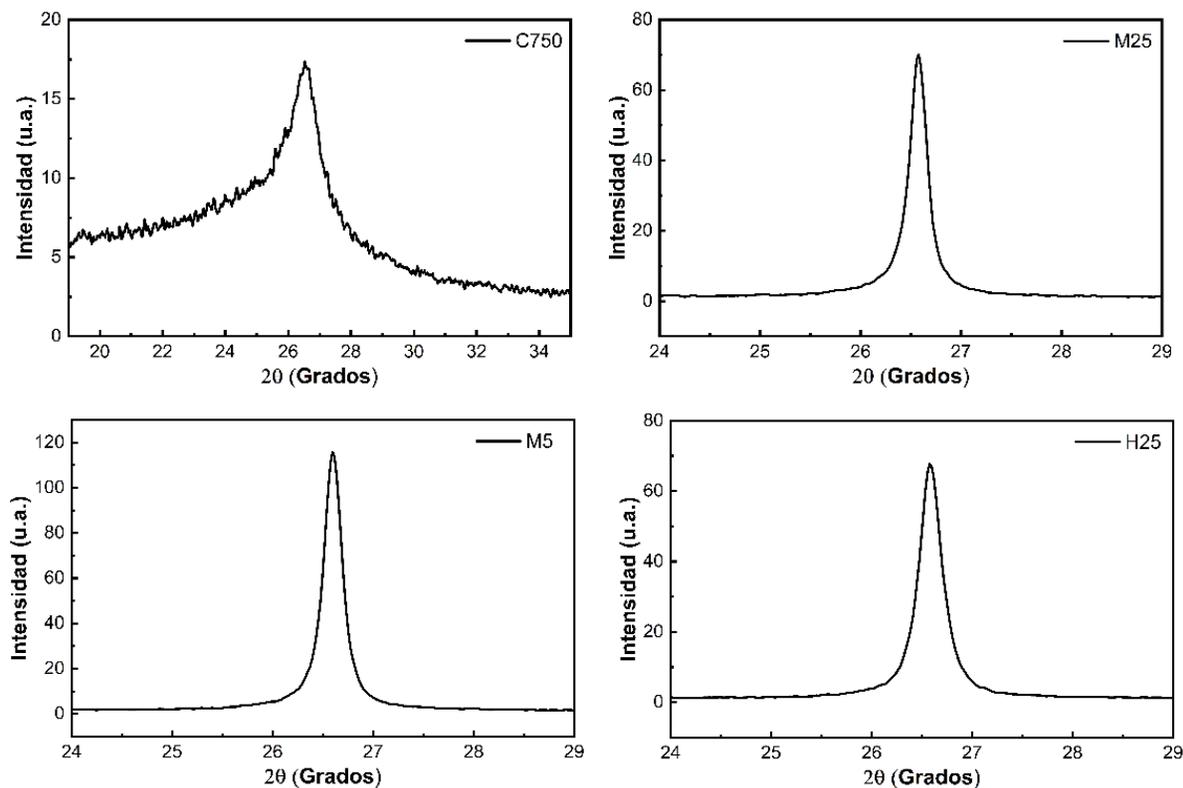


Figura 3.2. Ventanas XRD de alta resolución ($2\theta = 24^\circ$ - 29°) de las cuatro HGs analizadas.

En la Tabla 3.1 se señalan los valores calculados a partir de los datos obtenidos del análisis de las gráficas de XRD. Las últimas columnas presentan el espaciamiento interplanar (d_{hkl}) y el número de capas estimado como resultado de ingresar los datos de análisis en la Ec. (1.2).

Tabla 3.1. Parámetros estructurales obtenidos del análisis XRD.

HG	FWHM (rad)	2 θ (°)	D_{hkl} (nm)	d_{hkl} (nm)	n_{DRX}
M5	0.00393	26.58	36.26	0.334	109-110
M25	0.00410	26.60	34.80	0.334	105-106
H25	0.00426	26.58	33.49	0.334	101-102
C750	0.02606	26.48	5.47	0.335	17-18

Los resultados sugieren un mayor número de capas para las HGs M5, M25 y H25, observándose valores ligeramente superiores a las 100 capas, mientras que para la HG C750 se obtuvo una estimación de 17-18 capas. Es importante notar que las estimaciones del número de capas por el método de DRX no están exenta de imprecisiones, y estas pueden ser grandes para un número de capas grandes [95]. Esto se debe principalmente a errores derivados del tipo de material, tamaño del cristal y errores en el equipo empleado. Por lo tanto, las estimaciones numéricas para M5, M25 y H25 indicando más de 100 capas deben tomarse solo como un indicativo de que el número de capas de estas HGs es grande, mayor al de C750. La estimación del número de capas con técnicas que han reportado más precisión para este fin (isotermas de adsorción, AFM) se discutirá en las secciones posteriores. Estos resultados son concordantes con los obtenidos por Li et al. [96], en se realizó la caracterización XRD de las HGs M5, M25 y C750, obteniendo difractogramas similares a los obtenidos en este estudio.

3.1.2. Morfología por microscopía de fuerza atómica

De los estudios de microscopía de fuerza atómica se obtuvieron las imágenes correspondientes a la morfología topográfica de las diferentes HGs. En la Figura 3.3 se presentan las imágenes representativas de cada tipo de HG. En esta figura se observa un tamaño lateral cercano a lo reportado por el fabricante. A través de dichas micrografías se presenta a las HGs M25 y H25 con un tamaño lateral mayor a 20 μm , cercano a los 25 μm reportados por el fabricante. Por otro lado, las HGs M5 y C750 señalan valores cercanos a las 5 μm y 2 μm , respectivamente. Cabe señalar que las imágenes mostradas en la figura 3.3 son representación de las 8 imágenes que se emplearon para medición de diámetro equivalente (D_e^{AFM}) y número de capas (n_{AFM}).

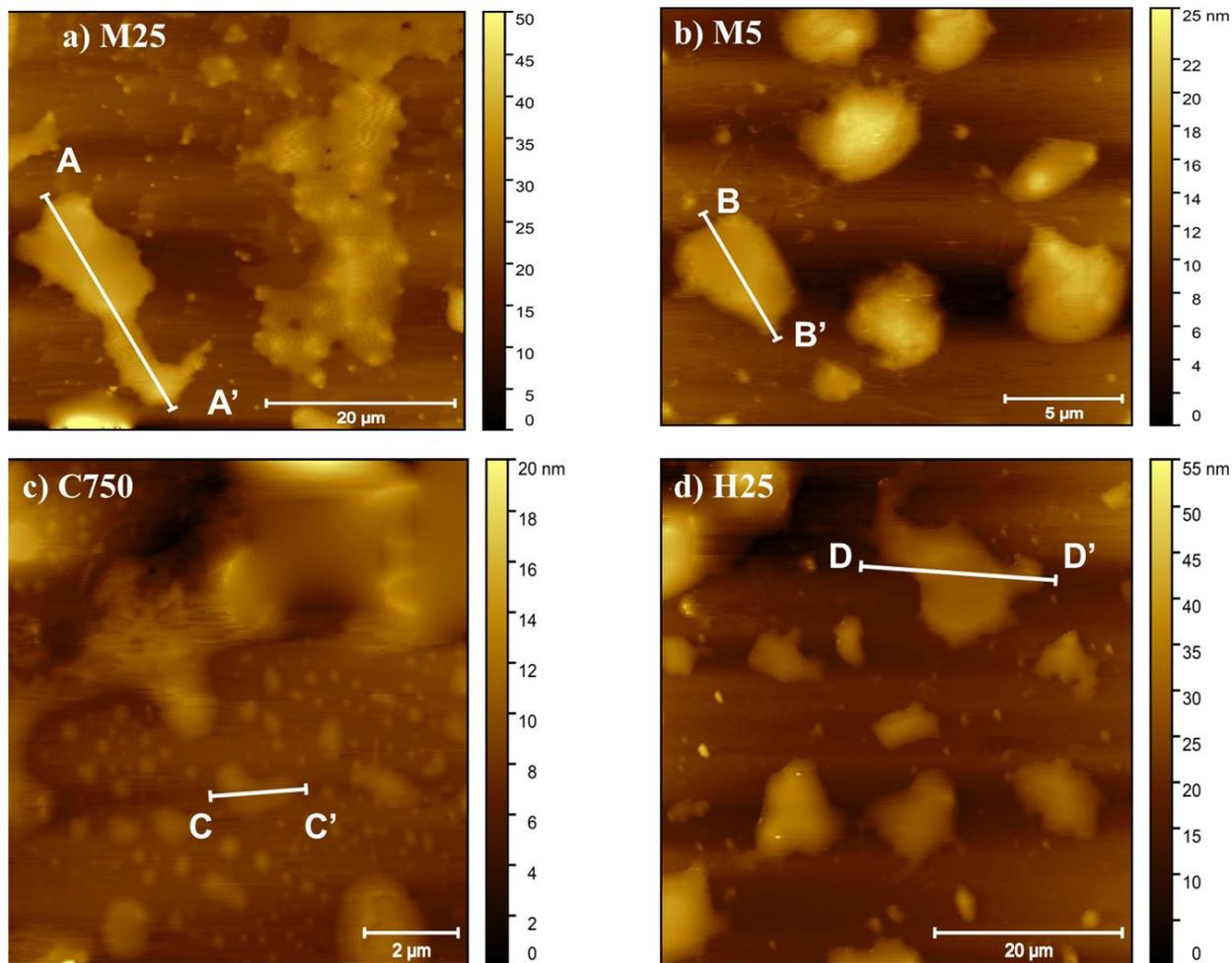


Figura 3.3 Micrografías de fuerza atómica de cada tipo de HGs. a) M25 b) M5 c) C750 d) H25.

De la misma manera en la Figura 3.4 se presentan los perfiles de las HGs individuales obtenidos de escalones de la Figura 3.3. Estos perfiles corresponden a una sección transversal de la imagen topográfica que permite medir a través de la micrografía AFM la altura de la HG de manera directa. Los perfiles bidimensionales de las HGs representativas muestran mayor altura para las HGs H25, mientras que la HG C750 indica una altura entre 1-2 nm. En esta línea, se midió el espesor de HGs individuales para realizar estimación del número de capas (n_{AFM}).

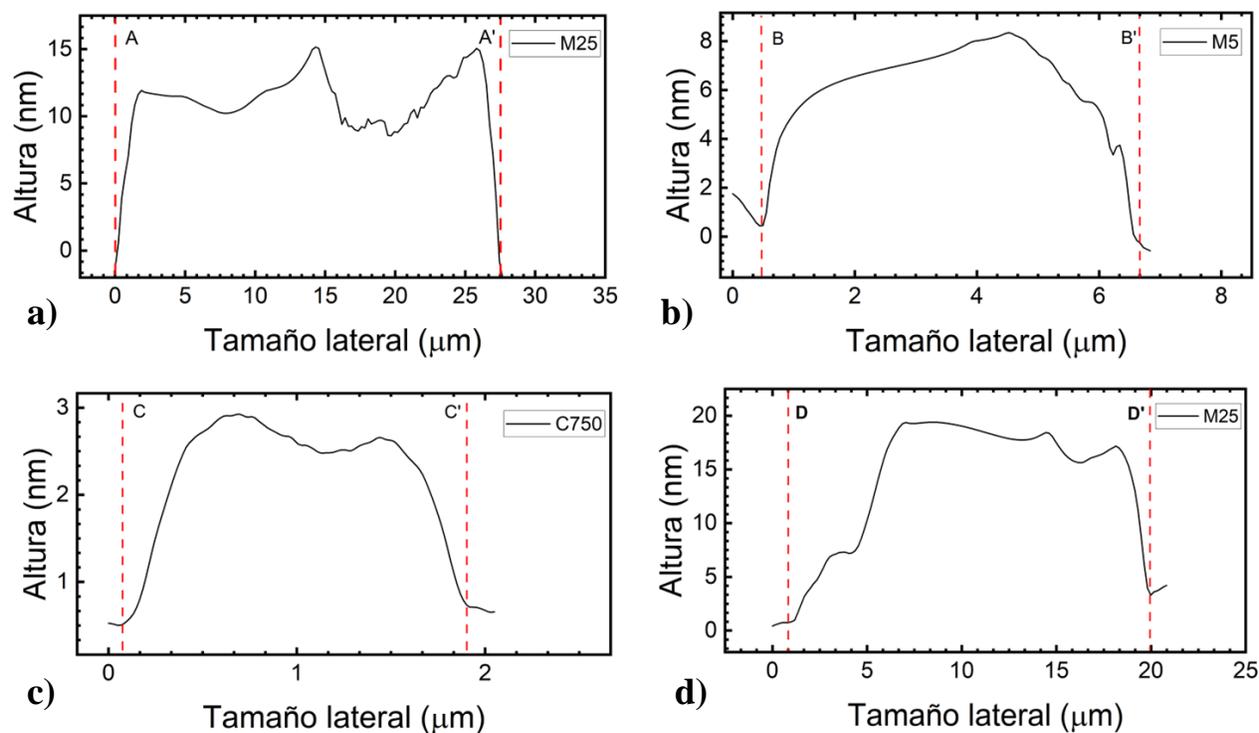


Figura 3.4 Perfiles bidimensionales de las HGs individuales medidas durante la microscopía AFM.

a) M25, b) M5, c) C750, d) H25.

De los datos obtenidos por estos perfiles en 8 HGs por cada tipo de hoja, se calculó el promedio y la desviación estándar (\pm), los cuales se resumen en la Tabla 3.2. El número de capas se presenta como un intervalo debido a la incertidumbre generada durante la medición. Conociendo la distancia interplanar del estudio DRX (0.334 nm), se calculó el n_{AFM} tomando como rango el valor medio \pm la desviación estándar.

Tabla 3.2. Resumen de los valores obtenidos en el estudio de AFM

HG	Altura (nm)	n_{AFM}
M5	6.14 ± 2.2	11-25
C750	1.47 ± 0.4	3-5
M25	5.07 ± 1.1	11-18
H25	18.0 ± 1.4	49-58

Estos resultados muestran un intervalo de valores cercanos a los expuestos por el fabricante en la hoja de datos. Se señala a C750 como una hoja grafénica de pocas capas, mientras que las HG H25, M5 y M25 se categorizan como hojas grafénicas multicapa. Si bien los resultados discrepan en los valores obtenidos por el estudio DRX, ambos señalaron un menor número de capas para la HG

C750. Por el contrario, la HG con mayor número de capas fue la HG H25. Por otro lado, algunos autores han realizado estudios de AFM de HGs del mismo fabricante. Cao, en su tesis Doctoral reporta el estudio de AFM para HGs grado M. En su reporte señala valores entre 3 a 5 nm para estas HGs, valores cercanos a los observados en este estudio [97]. Sin embargo, resulta relevante mencionar el problema de sobrestimación que se observa de manera general en estudios AFM. Estos problemas se generan a través de efectos de punta pudiendo generar mediciones incorrectas [98]. A pesar de estas consideraciones, el estudio AFM representa una medición directa del parámetro estructural de la HGs, por lo que el n_{AFM} se tomará como el número de capas en secciones posteriores. Del mismo análisis de imágenes de AFM, se calcularon los diámetros equivalentes para las HGs, evaluando un total de ocho imágenes por HG. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Diámetro equivalente calculado a partir de las micrografías de AFM

HG	D_e^{AFM} (μm)
M5	4.85±0.4
C750	0.97±0.2
M25	19±4.8
H25	17±4.1

Los diámetros calculados señalan valores razonablemente similares a los que reporta el fabricante, con un mayor diámetro para las HGs M25 y H25, menores para M5 y C750. Estos valores serán comparados con los obtenidos a través de mediciones de imágenes SEM en secciones posteriores.

3.1.2. Área superficial específica

El resultado del análisis de isothermas de adsorción para las cuatro HGs se muestra en la Figura 3.5, en donde se observa histéresis presente en la curva de adsorción-desorción en cada tipo de HG. Las curvas obtenidas pueden ser caracterizadas de acuerdo con la clasificación propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (UIPAC, por sus siglas en inglés) [31]. La clasificación señala, de acuerdo con la forma y la histéresis de las curvas de isothermas, las propiedades porosas del material analizado. Debido a la presencia de un escalón en los valores iniciales de los isothermas y la presencia de histéresis en la desorción, los isothermas de las HGs se clasifican como tipo IV e indican un comportamiento como un material mesoporoso. Mediante el uso de los datos obtenidos por el equipo, es posible calcular el área superficial específica del material, a través de la Ec. (1.5) [30]. Se tomaron valores de la curva entre 0.05 y 0.35 para garantizar el rango lineal para isothermas

del tipo II y IV [29]. Los valores de A_{BET} obtenidos para las HGs son 141 (M5), 144 (M25), 49.1 (H25) y 746 (C750) m^2/g .

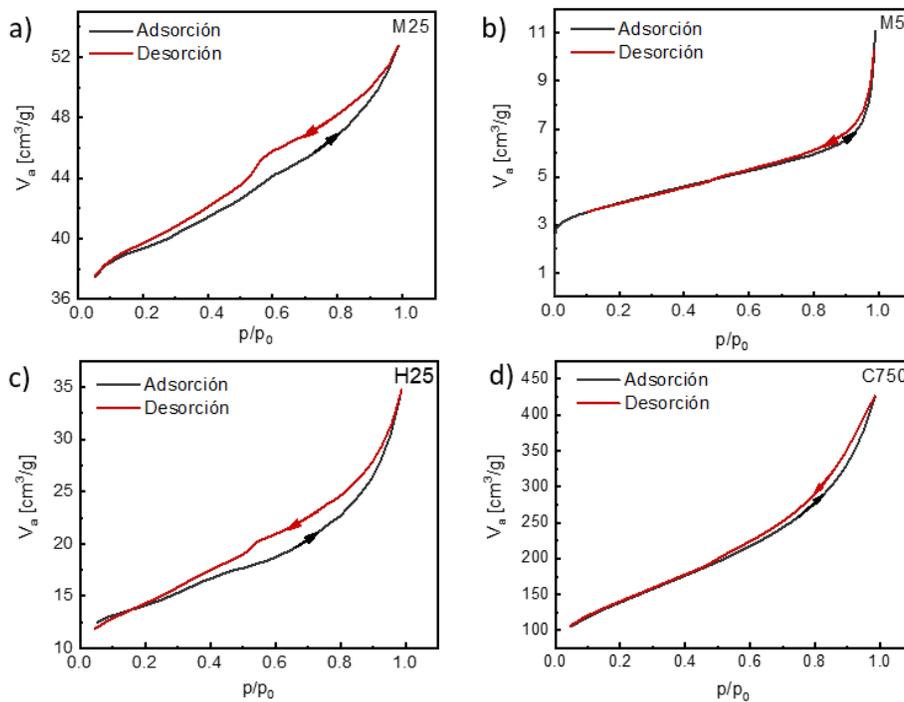


Figura 3.5. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las cuatro HGs a) M25, b) M5, c) H25, d) C750. Los valores obtenidos se obtuvieron tomando el promedio de dos repeticiones del análisis de isothermas; las muestras presentaron un coeficiente de variación menor al 3%. Se observa una mayor área superficial para C750, mientras que H25 obtuvo la menor área superficial. En la literatura se han reportado estudios de isothermas para HGs de grado M y C750 [34,99], las cuales han señalado valores A_{BET} de 168 y 817 m^2/g respectivamente, siendo valores aproximados a los señalados por el proveedor y que concuerdan con los valores obtenidos en los análisis que fueron realizados en este trabajo. Del mismo modo a través de los valores A_{BET} fue posible realizar una estimación del número de capas obtenido durante el análisis de isothermas (n_{BET}) a partir de la Ec. (1.7). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Área superficial específica y número de capas estimado a partir del análisis de isothermas.

Hoja grafénica	A_{BET} (m^2/g)	n_{BET} (Ec. 1.7)
M5	141	18-19
M25	144	18-19
H25	49.1	50-51
C750	746	3-4

Los resultados de la estimación de n_{BET} concuerdan con el orden establecido durante el análisis XRD, donde se señaló a la HG C750 como la hoja con menor número de capas, mientras que las HGs restantes señalaban valores similares. Sin embargo, estas estimaciones presentan discrepancias en los valores obtenidos en el estudio XRD. De acuerdo con las estimaciones a partir de los isothermas de adsorción, la HG M5 cuenta entre 18-19 capas, mismas capas que M25, H25 serían entre 50-51 y C750 entre 3-4. Los valores reportados para la estimación de capas a través del A_{BET} de las HGs se relaciona con los obtenidos en el estudio, pues Kovtun et al. estiman valores aproximados a 23 y 3 para HG grado M y C750, respectivamente [35]. Algunos estudios han asociado que una mayor área superficial de las HG produce compuestos con mayores valores de conductividad eléctrica para mismas concentraciones, ver por ejemplo Ref. [83]. Como resultado del estudio de las isothermas se obtuvieron los valores de diámetro de poro para cada HG. Sin embargo, de acuerdo con los valores obtenidos, no fue posible otorgarle un significado físico concreto, pues no concuerdan con parámetros estructurales para cada hoja. Asimismo, Rosli et al. [34] reportan valores similares de diámetro de poro para HG C750 y M5, sin embargo, tampoco se asocian a un significado físico para estos valores. Se especula que los “tamaños de poro” obtenidos por esta técnica se relacionan con los espacios entre HGs y el empaquetamiento de estas durante su tratamiento para el análisis, por lo que no representan un parámetro estructural o material de la hoja. De esta manera, se presenta, en la Tabla 3.4, las estimaciones del número de capas (n) de las cuatro hojas grafénicas empleadas en este trabajo bajo las diferentes técnicas de caracterización. De la Tabla 3.5, se observa la proximidad de la estimación realizada por la Ec. (1.7) y el A_{BET} , esto debido a que la calibración fue realizada por un gran número de HGs distintas y comerciales. A partir de este punto el valor obtenido por la técnica de AFM se empleará como parámetro estructural de las HGs.

Tabla 3.5. Valores de n obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización de las HGs.

Hoja grafénica	n_{DRX}	n_{AFM}	n_{BET} (Ec. 1.7)
M5	109-110	11-25	18-19
M25	105-106	3-5	18-19
H25	101-102	11-18	50-51
C750	17-18	49-58	3-4

3.1.3. Distribución de diámetros de hojas grafénicas

La cuantificación del diámetro equivalente de las HGs se realizó a través del análisis estadístico de 100 valores de área de las HG medidos de las imágenes SEM y de la definición de un diámetro equivalente (D_e^{SEM}), como se describe en la sección 2.3.6. El D_e^{SEM} se calculó a partir de un círculo equivalente, es decir, un círculo con un área igual al área medida mediante el software ImageJ®. La Figura 3.6 representa imágenes características de análisis de cada tipo de HG usada para la medición de diámetros. De la Figura 3.4 se observa la variabilidad de los tamaños de HGs de cada tipo. Esta variabilidad se atribuye al proceso de fabricación de las HGs, así como posibles fracturas durante el proceso de dispersión para preparación de muestras [33,100].

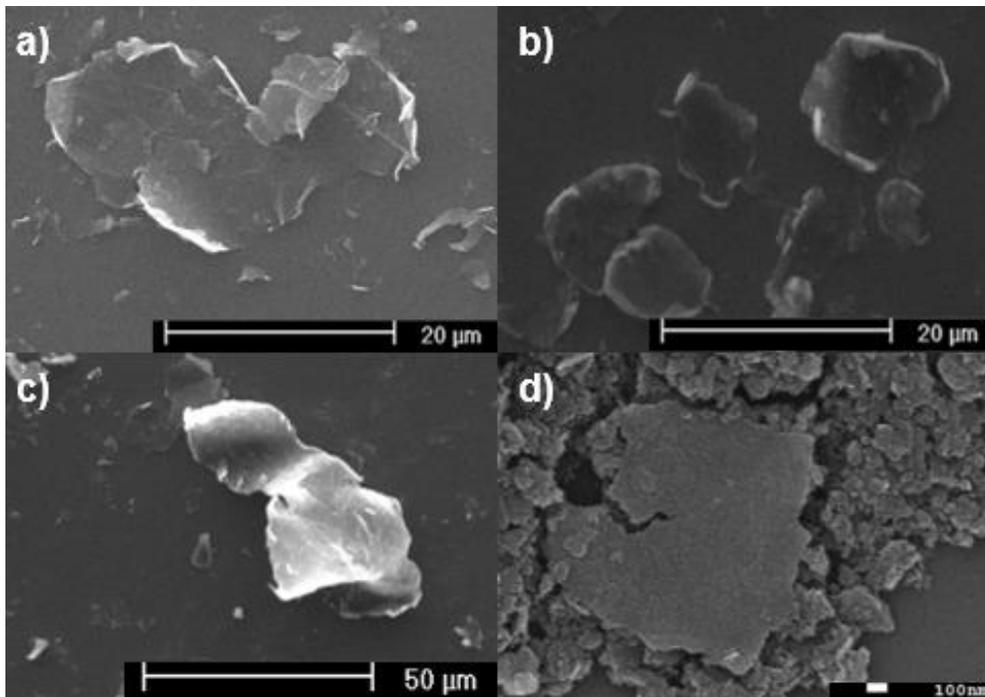


Figura 3.6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las distintas HGs.

a) M25, b) M5, c) H25, d) C750.

La Figura 3.7 presenta las gráficas con las distribuciones de diámetros equivalentes para cada HG. Las HGs M25 y H25 presentaron diámetros equivalentes entre 5 μm y hasta 45 μm, encontrándose la mayor parte de los valores entre 10 μm y 25 μm. Mientras que para las HGs M5, el valor del diámetro equivalentes se midió entre 2 μm y 12 μm. Y para las HG C750 los valores oscilaron mayormente entre 0.5 μm y 2.0 μm. Con el objetivo de obtener parámetros representativos para cada HG, las distribuciones fueron sometidas a distintos tipos de funciones de ajuste, ver Fig. 3.5. Las distribuciones de las HGs M5, H25 y C750 presentaron un menor valor del criterio Anderson-

Darling y, por ende, un mejor ajuste, para la distribución Lognormal, mientras que la HGs M25, presentó un mejor ajuste a la distribución normal.

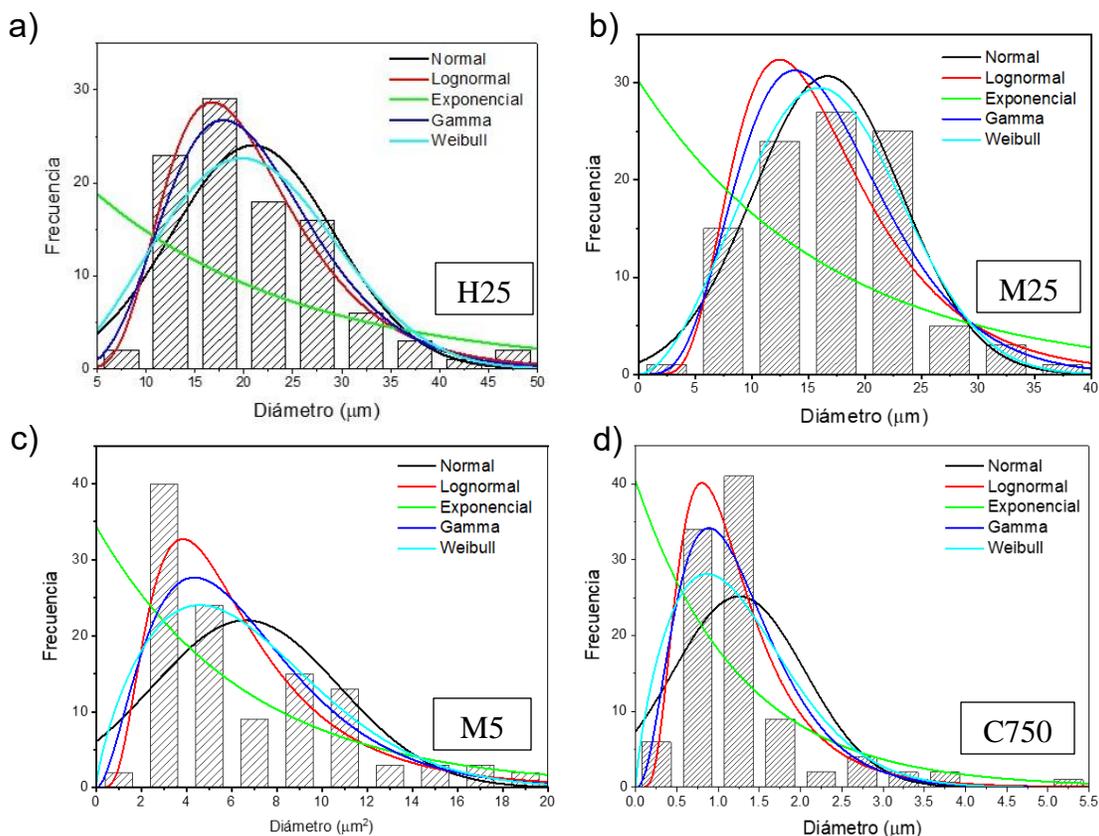


Figura 3.7. Histograma de frecuencia de la distribución de diámetros equivalentes con ajustes de cinco funciones de distribución. a) H25, b) M25, c) M5, d) C750.

Estas distribuciones presentaron momentos estadísticos que se resumen en la Tabla 3.6, donde se observa cierta concordancia con los valores establecidos por el fabricante.

Tabla 3.6. Momentos estadísticos de las distribuciones para los diámetros equivalentes de las HGs.

HG	Distribución	D_e^{SEM} (μm)		
		Media (μ_e)	Mediana(μ_n)	Moda (μ_o)
M5	Lognormal	6.55	5.47	3.82
C750	Lognormal	1.24	1.08	0.80
M25	Normal	16.70	16.70	16.70
H25	Lognormal	20.94	19.44	16.76

Como se describió en la sección 3.1.2, se calcularon los diámetros equivalentes para las HGs a través de las imágenes obtenidas por AFM, evaluando un total de ocho imágenes por HG. En la

Figura 3.8 se observa el análisis realizado entre los diámetros equivalentes calculados desde las imágenes SEM y las imágenes obtenidas por AFM. La línea punteada de referencia representa una línea que pasa por el origen con pendiente unitaria.

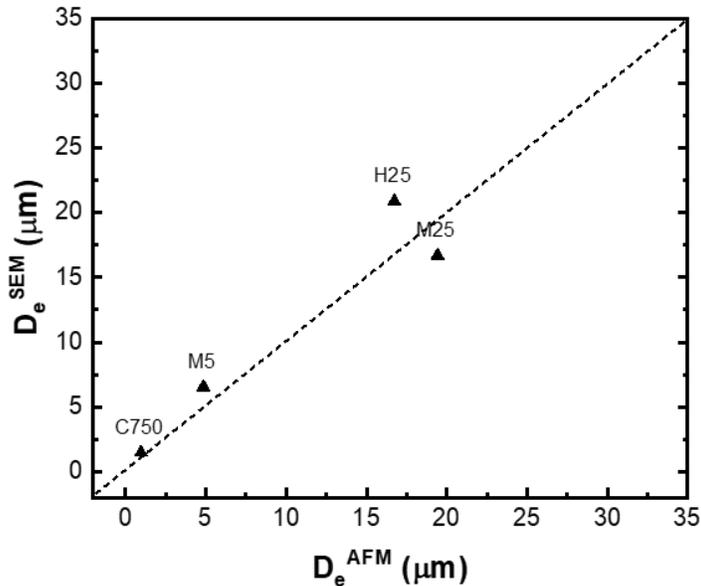


Figura 3.8. Relación entre los diámetros equivalentes a partir de las imágenes de SEM y AFM.

De la imagen se percibe una ligera variación en los valores obtenidos durante la medición de la HG H25, siendo el valor obtenido a través de la SEM mayor al obtenido desde las micrografías AFM. Mientras que las HGs restantes muestran reproducibilidad a través de ambas técnicas. Ambas técnicas mostraron obtener valores similares de D_e , sin embargo, a partir de este punto se tomará el valor del D_e^{SEM} , como parámetro de diámetro promedio de partícula. Esto debido al mayor rigor estadístico realizado al evaluar 100 HGs comparado con las 8 HGs evaluadas a través de la AFM.

3.2. Propiedades fisicoquímicas de hojas grafénicas

3.2.1. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X

En la Figura 3.9 se muestra los resultados del análisis general del estudio XPS. Se observan dos picos de interés para cada una de las HGs grafénicas (carbono y oxígeno). A partir de las gráficas obtenidas fue posible calcular el porcentaje de C y de O en cada HG, así como la relación de C/O.

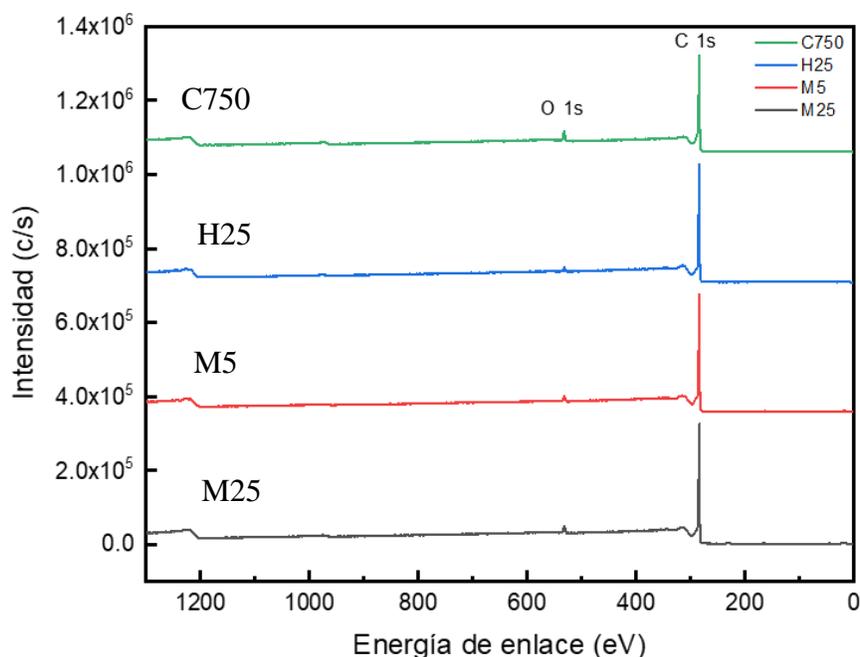


Figura 3.9. Espectro general de las 4 HGs obtenido mediante estudio XPS.

La Tabla 3.7 presenta los valores obtenidos para las distintas HG. Se observa la mayor relación de C/O para H25 (34.4) mientras que para C750 se presentó el menor valor (15.1). El menor valor de la relación para C750 indica claramente la mayor presencia de grupos oxigenados. Además, es posible que esta hoja tenga la presencia de mayores defectos propios de la síntesis del material, así como al menor tamaño de la HG con respecto a las otras HGs, ver Figura 3.6.

Tabla 3.7. Concentración de carbono (C) y oxígeno (O) para las HGs.

HG	C(%)	O(%)	C/O
M25	96.5	3.43	28.1
M5	96.1	3.91	24.5
H25	97.1	2.83	34.4
C750	93.8	6.21	15.1

En estudios de HGs similares se ha encontrado presencia de nitrógeno (N), sin embargo, este se atribuye al proceso de fabricación de las HGs [38,54]. Esto podría asociarse a la presencia de un mayor número de defectos en los bordes de la HG conforme disminuye el diámetro [27, 50,54]. A pesar de mantener una menor relación de C/O, la HG C750 no se considera óxido de grafeno, puesto que para caer en esta nomenclatura se establece una relación C/O entre 1.5-2.5 [20,33].

Los estudios de las ventanas específicas (mayor resolución), a través de la deconvolución de las curvas, revelaron la presencia de espectros similares en el carbono para las cuatro muestras (Figura 3.10), con picos asociados a sp^2 (~284 eV) [51,101] y para C-O (~286 eV) [50-52]. M5, M25 y H25 presentaron únicamente estos 2 picos, mientras que C750 presentó un pico relacionado a C=O (~289 eV) [51,52], asociado a un mayor grado de funcionalización química [27].

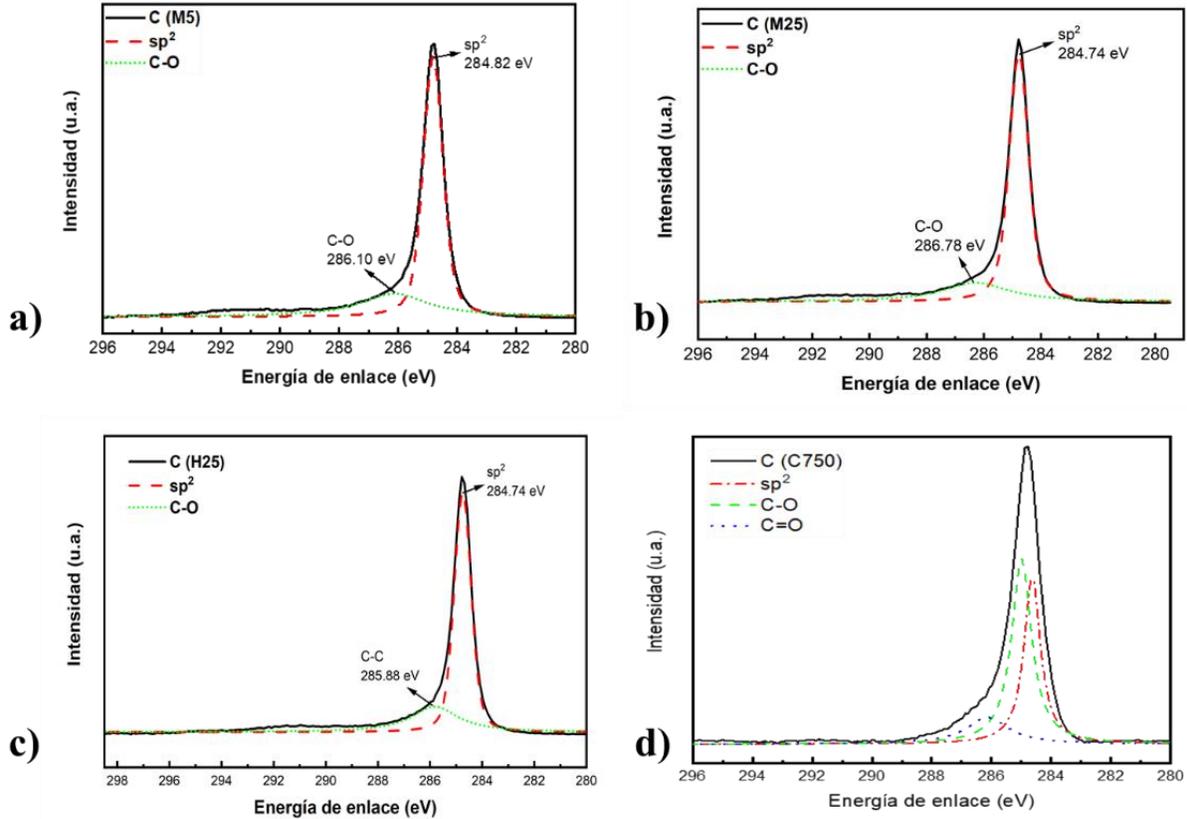


Figura 3.10. Espectro XPS específico del C1s. a) M5 b) M25 c) H25 d) C750.

El estudio de la ventana correspondiente a O1s se encontraron en la Figura 3.11, únicamente dos picos en las cuatro HGs, el pico asociado a C-O (~532.5 eV) y C=O (~533.6 eV) [53,54]. En las deconvoluciones correspondientes a las Figura 3.11a-c, se observa una mayor presencia del enlace C-O. Por otro lado, el espectro de la HG C750, señala la dominancia del enlace C=O en su deconvolución debido a la mayor presencia de estos grupos.

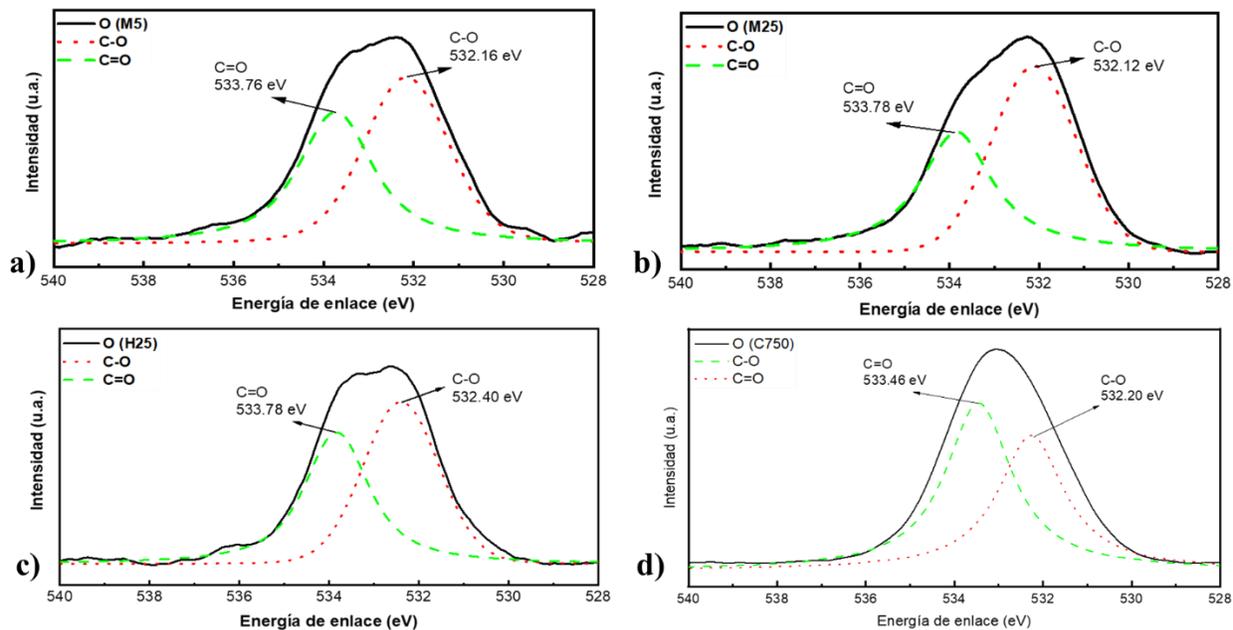


Figura 3.11. Espectro XPS específico del O1s. a) M5 b) M25 c) H25 d) C750.

La Tabla 3.8 representa el porcentaje de concentración relativa a cada tipo de enlace encontrado a través del estudio XPS. Se distingue una mayor presencia relativa de grupos sp^2 para H25 y M5, lo cual sugiere un menor grado de recombinación química. Mientras que se observa que para HGs de menor tamaño (M5 y C750), los enlaces C-O en el espectro del Oxígeno disminuye con lo mostrado en HGs de mayor D_E (M25 y H25). Como señalan Kovtun et al. en sus estudios, esto se observa en la fabricación de muchas HGs comerciales, donde un menor número de capas se asocia con un aumento de los grupos oxigenados, con el fin de aumentar la exfoliación en la fabricación [33,50].

Tabla 3.8. Concentración relativa para cada tipo de enlace de las diferentes HGs.

Elemento	Enlace	Concentración relativa (%)			
		C750	M5	M25	H25
C1s	C- sp^2 (284.8)	56.8	68.9	57.1	63.7
	C-O (286.1)	38.5	21.0	42.9	35.8
	C=O (289.6)	4.70	-	-	-
O1s	C-O (532.5)	43.6	58.5	74.3	68.1
	C=O (533.6)	56.4	41.4	25.6	31.8

3.2.2. Espectroscopía Raman

En la Figura 3.12 se presentan los espectros Raman para las cuatro HGs evaluadas. Se pueden observar tres picos característicos relativos a formación de las bandas D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), 2D ($\sim 2718\text{ cm}^{-1}$) y G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) [24]. Mientras que para C750 se observa un cuarto pico de intensidad, que se encuentra asociado a un sobretono de las bandas D+G ($\sim 2950\text{ cm}^{-1}$) y que se hace presente en el espectro para materiales con desorden y defectos en su estructura [23]. De igual manera se distingue una menor intensidad de la banda D para las HGs H25, M5 y M25, la cual está relacionada con posibles defectos o vacancias en la estructura [100]. Esto se relaciona con lo obtenido a través del análisis XPS, donde C750 presentó un mayor grado de recombinación química.

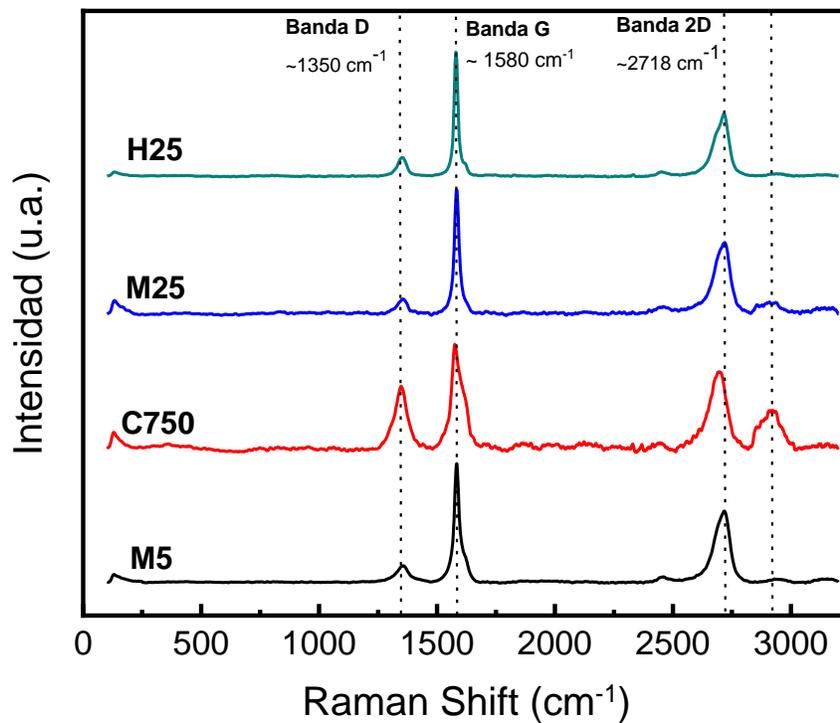


Figura 3.12. Espectro general Raman de las HGs analizadas.

A partir de los espectros Raman se calcularon los valores promedio de las intensidades y posiciones los cuales se muestran en la Tabla 3.9. Se identifica un corrimiento del pico de la banda 2D para C750, esto relacionado de acuerdo con autores a un menor número de capas por parte del material grafénico [24, 37,82]. Esto se puede correlacionar con los análisis fisicoquímicos previos, en donde para el XRD, la HG C750 también tuvo un espectro disímil a las otras tres y asemejado a un comportamiento grafénico asociado a un menor número de capas.

Tabla 3.9. Intensidades y posiciones de los picos de las bandas D, G y 2D de las HGs.

HG	Banda D		Banda G		Banda 2D	
	I _D	Pos	I _G	Pos	I _{2D}	Pos
M25	0.14±0.05	1349.7±3.7	0.84±0.06	1583.1±3.5	0.36±0.11	2706.7±5.9
M5	0.10±0.03	1354.5±4.8	0.88±0.04	1583.8±1.7	0.45±0.11	2709.3±1.6
H25	0.06±0.02	1350.1±4.9	0.94±0.02	1580.0±3.4	0.50±0.07	2705.5±7.3
C750	0.43±0.09	1345.5±1.7	0.84±0.09	1578.6±4.2	0.46±0.08	2687.2±5.4

Los valores de intensidades obtenidos y su posición a través del análisis de espectroscopía Raman, han sido empleados en algunos estudios para obtener información en la estructura de las HGs [24, 41,45]. Sin embargo, estos estudios no han sido replicables en HGs comerciales, debido a que fueron calibradas para HGs específicas y de pocas capas. Durante este estudio se realizó la estimación del número de capas por estas fórmulas semiempíricas, obteniendo resultados que distan de lo señalado por otras técnicas. Por otro lado, a través de ajuste a funciones de Voigt fue posible calcular la anchura a la altura media (FWHM, por sus siglas en inglés) de las diferentes bandas de las HGs (Tabla 3.10). A partir de esta información junto con la razón de intensidades de las bandas, fue posible estimar el número de capas, tamaño lateral y nivel de desorden asociados a cada HGs [36, 42, 49,76]. El número de capas obtenido para las diferentes fórmulas asociadas discrepó del número de capas reportado por el fabricante. A pesar de ello, los valores de FWHM de la banda 2D, la banda asociada al número de capas, indicó que la HG C750 presentaba un menor número de capas. De igual manera, la razón de I_D/I_G señaló la presencia de un mayor grado de desorden en la estructura de C750. Esto se correlaciona con lo observado en el espectro con el sobretono D+G.

Tabla 3.10. Relación de intensidades y anchura a altura media para las bandas del espectro Raman.

HG	I _D /I _G	I _{2D} /I _G	FWHM _D	FWHM _G	FWHM _{2D}
M25	0.16	0.42	72.4±27.9	27.2±5.3	73.3±5.2
M5	0.11	0.51	87.3±20.1	27.4±5.1	73.5±1.8
H25	0.07	0.53	53.5±5.0	19.4±1.5	72.0±5.2
C750	0.51	0.54	62.1±4.1	39.4±11.7	83.9±1.6

3.3. Análisis de la dispersión en compuestos de hojas grafénicas/ resina epoxídica

3.3.1. Dispersión y distribución de los aglomerados en los nanocompuestos

Se caracterizó la dispersión de las HGs en la resina epoxídica a través de las imágenes obtenidas por microscopía óptica. En las Figura 3.13 y Figura 3.14 se muestran imágenes representativas de los aglomerados de HG formados durante el proceso de fabricación del compuesto, al 2% y 8%, respectivamente. De la Figura 3.13, se identifica una distribución uniforme de los aglomerados para M25 (Fig. 3.13b) y H25 (Fig. 3.13c), sin mostrar zonas de mayor concentración de partículas. Por otro lado, las micrografías de C750 (Fig. 3.13a) y M5 (Fig. 3.13d), muestran un tamaño de partícula y aglomerado mucho más pequeño, una dispersión más homogénea con aglomeraciones de tamaño más pequeño que H25 y M25. Debido a la relativamente baja concentración en la Fig. 3.13 (2 % p/p), no se observa la formación de caminos percolativos, situación que se examinará de nuevo posteriormente en conexión con la conductividad eléctrica del material. Autores como Wei et al. [74] evaluaron la dispersión de HGs en nanocompuestos. Los autores señalan que factores como la temperatura y la viscosidad, afectan en la dispersión de HGs en compuestos, donde una mayor viscosidad se asociada a dispersión menos homogénea.

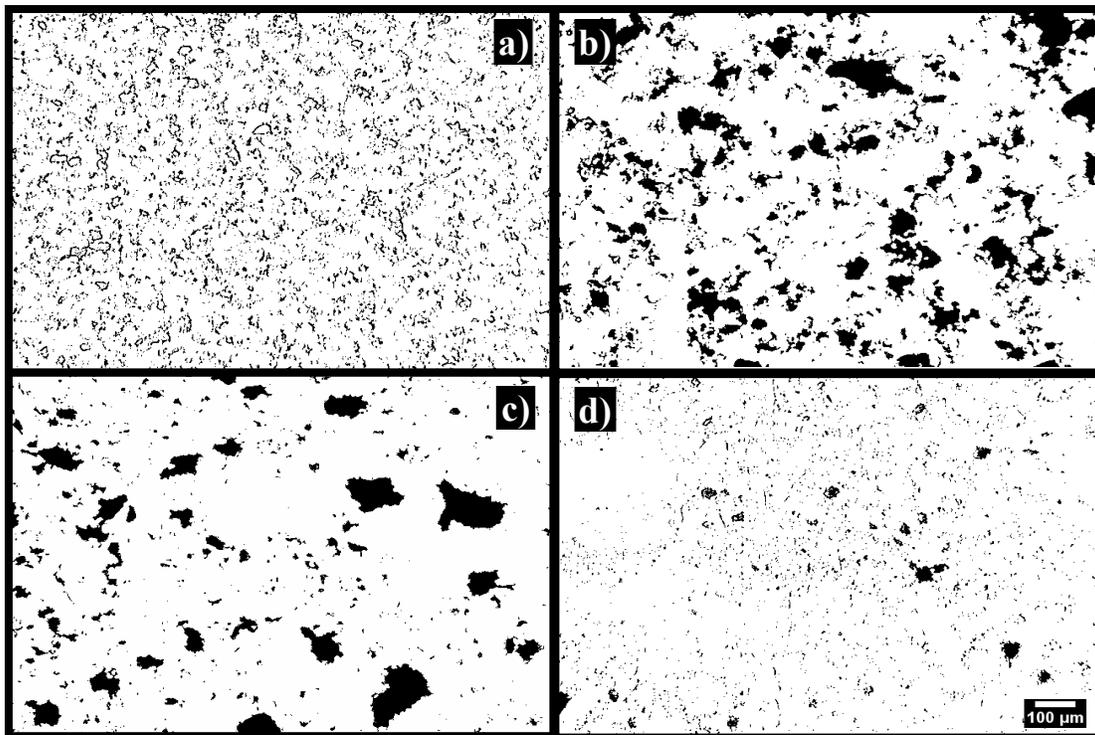


Figura 3.13 Microscopía óptica del compuesto HG/resina epoxídica a 2% p/p.

a) C750, b) M25, c) H25, d) M5.

Del mismo modo, Sun y colaboradores, encontraron en un estudio de HGs/resina epoxídica, que, para partículas con menor relación de aspecto, la viscosidad del compuesto es menor [102]. Moriche y colaboradores señalaron que el proceso de molino de 3 rodillos permitió la separación de HGs apiladas, permitiendo una dispersión más homogénea dentro de una matriz de resina epoxídica [77]. Los resultados obtenidos por estos autores concuerdan con observaciones realizadas durante la fabricación de los compuestos. Se observó que HGs con menor diámetro se asociaban a compuestos con menor viscosidad (C750 y M5). Estos compuestos son también los que presentaron aglomerados más pequeños en las micrografías de microscopía óptica (Figura 3.13). La morfología de la red de HGs del compuesto al 2% p/p es marcadamente diferente de la de compuestos al 8% p/p, Figura 3.13. En la Figura 3.14 la red es mucho más densa, con una mayor densidad de partículas por unidad de área, y claramente conectándose entre ellas.

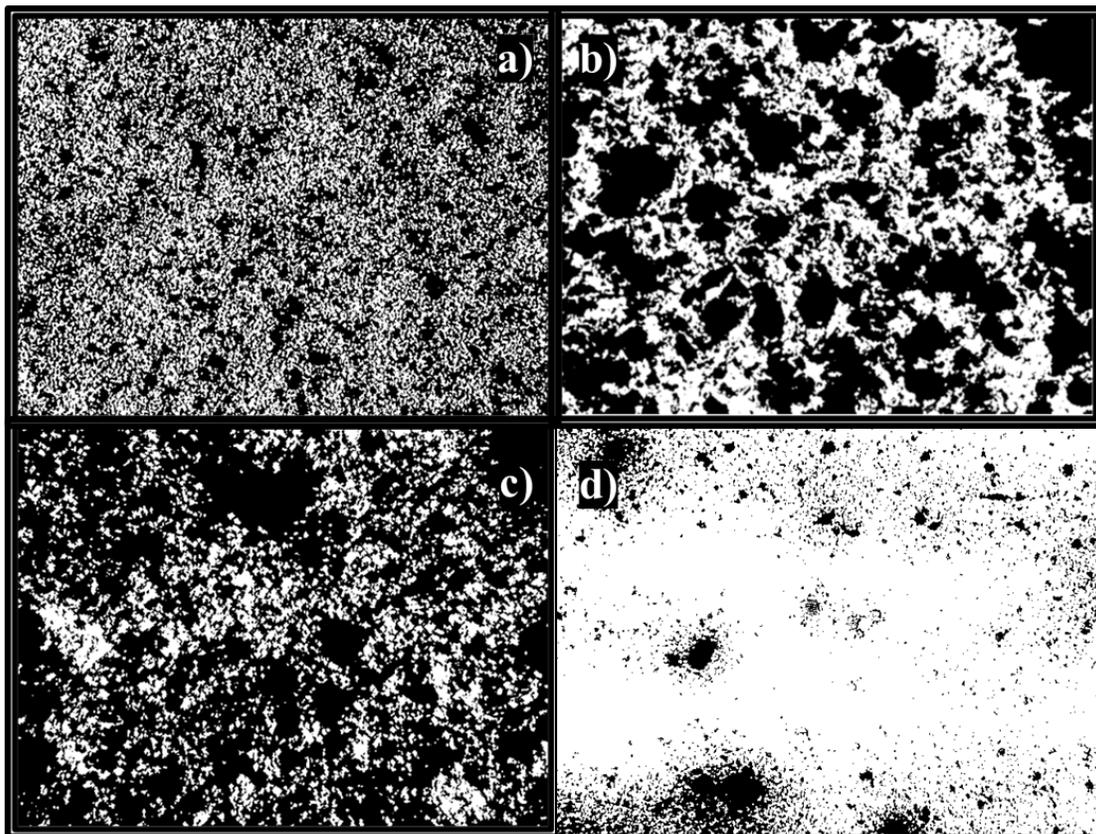


Figura 3.14. Microscopía óptica del compuesto HG/resina epoxídica a 8% p/p.

a) C750, b) M25, c) H25, d) M5.

Se identifican un mayor número de aglomerados por unidad de área, los cuales son también mayores para H25 y M25. Este comportamiento concuerda con el observado por Li et al., quienes

mencionan la influencia del tamaño de la HG en la formación de aglomerados [103]. Tomando en cuenta, que estudios han señalado que la dispersión de HGs en la matriz a través del molino de 3 rodillos reduce fractura de la HGs [104], se puede interpretar la formación de aglomerados de mayor tamaño en las imágenes de microscopía óptica como resultado de un mayor diámetro de partícula y el aumento de concentración en el compuesto. Se espera que esta morfología favorezca la formación de redes electroconductoras, como será discutido en conexión con la conductividad eléctrica del compuesto. La Figura 3.15 presenta el ajuste a varias distribuciones estadísticas de las mediciones de diámetro equivalente de aglomerados (D_e^{agl}) medidos a compuestos a concentraciones de 2% p/p. Los compuestos fabricados con M5, M25 y H25 exhibieron un mejor ajuste para distribución Lognormal de 3 parámetros (Lognormal 3P), mientras que los compuestos a partir de C750 ajustaron a una distribución Lognormal de 2 parámetros.

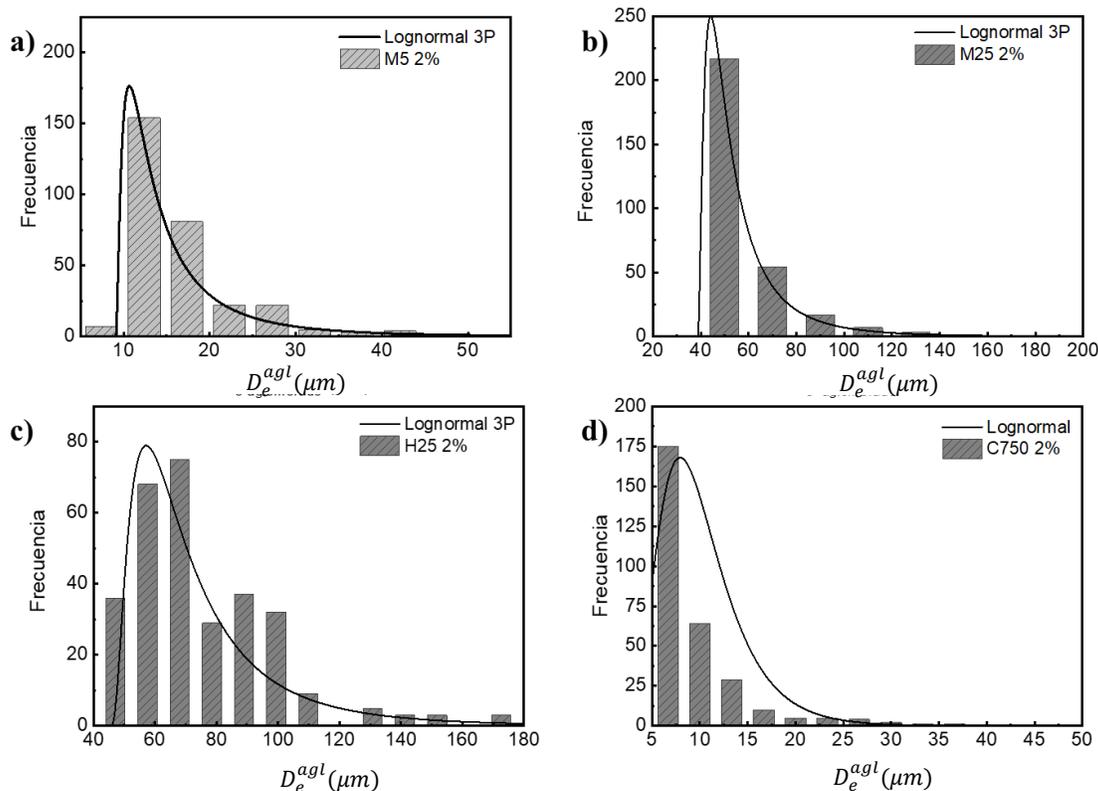


Figura 3.15. Ajuste a distribución estadística del diámetro equivalente de los aglomerados de los compuestos de HG/resina epoxídica (2% p/p). a) C750, b) M25, c) H25, d) M5.

Los aglomerados presentaron valores de D_e^{agl} entre 5 μm y 30 μm para compuestos de M5 y C750. En contraparte, los aglomerados de compuestos H25 y M25, exhibieron valores mínimos de 40 μm hasta valores de 180 μm . Se puede apreciar un incremento en el D_e^{agl} para los compuestos

fabricados con HGs de mayor tamaño para concentraciones de 2%. Por otro lado, para compuestos a concentraciones de 8%, la Figura 3.16 señala la distribución que presentó mejor ajuste a los datos medidos para cada tipo de compuesto con HG. El ajuste Lognormal de 3 parámetros fue el óptimo para M5, M25 y H25, mientras que para C750 los datos se ajustaron a una distribución Lognormal de 2 parámetros. Este comportamiento de los datos medidos se atribuye a los tamaños de los aglomerados observados en las imágenes de microscopía óptica. Los D_e^{agl} mayores a 400 μm representan un área significativa de las imágenes, por lo que es esperado encontrar distribuciones como la de compuestos de HG H25 a 8% (Figura 3.16c) con valores medidos mayores a 400 μm , combinados con valores menores a 100 μm . Debido a esto, únicamente se presenta la media aritmética como representación del conjunto de mediciones. En esta línea, los valores esperados para compuestos de HG/resina epoxídica presentaron un aumento con respecto a los valores esperados a 2% p/p.

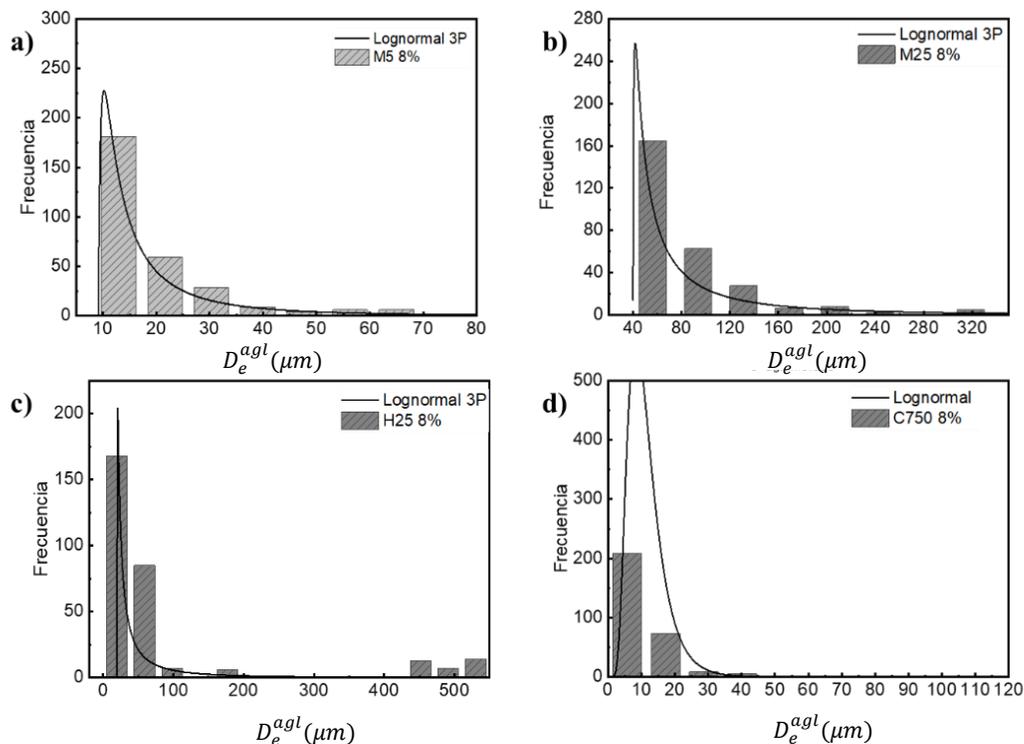


Figura 3.16. Ajuste a distribución estadística del diámetro equivalente de los aglomerados de los compuestos de HG/resina epoxídica (8% p/p). a) M5, b) M25, c) H25, d) C750.

La Figura 3.17 representa las diferentes distribuciones de los aglomerados medidos para cada compuesto HG/resina epoxídica. La Figura 3.17 se construyó conforme a tres diferentes percentiles D10 (10%), D50 (50%) y D90 (90%), que representan la cantidad de datos que se encuentran en

cada porcentaje. Este tipo de representación se emplea para describir muestras con un rango amplio de datos, y ha sido empleado para representar la distribución de diámetros de HGs comerciales [33]. Se observa una distribución con una tendencia hacia un mayor tamaño de aglomerados por encima de D50 para los compuestos con H25 y M25, correspondientes a las HG de mayor tamaño. Este comportamiento ha sido observado en diferentes compuestos de HGs, de donde se sugiere una relación de los aglomerados en el compuesto con respecto al tamaño del relleno [14,86]. Los compuestos fabricados con HGs de menor diámetro, presentaron una menor tendencia a la formación de aglomerados, como muestra la Figura 3.13. Se observa también que para los compuestos con M5 y C750 no se observan variaciones significativas de D_e^{agl} para las diferentes concentraciones estudiadas. Por otra parte, se identifica que la distribución de D_e^{agl} para los compuestos fabricados con M25 y H25 (HG de mayor tamaño) presenta valores más altos conforme aumenta la concentración de HGs en el compuesto.

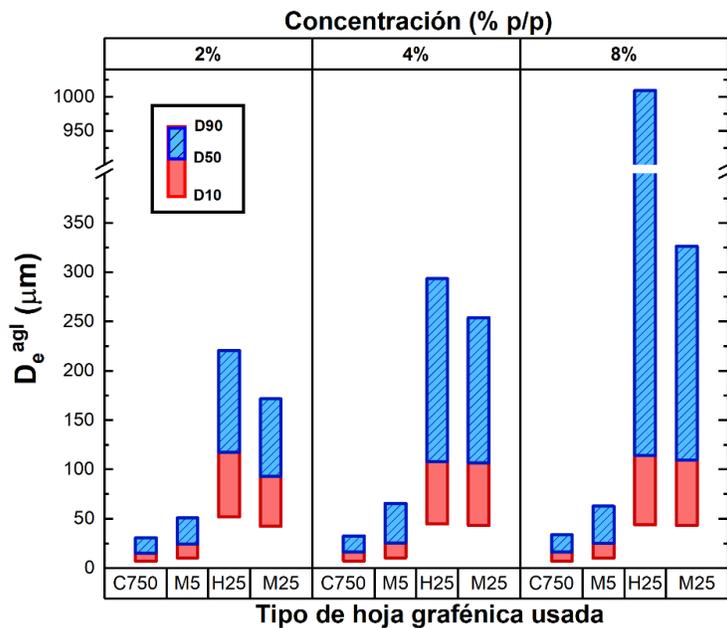


Figura 3.17. Tamaño de las distribuciones en aglomerados de compuestos HG/resina epoxídica a concentraciones de 2, 4 y 8 % p/p.

Partiendo de los análisis de imágenes de los aglomerados, se calcularon los valores de número de aglomerados (n_{agl}) y densidad de aglomerados (N_{agl}), de acuerdo con lo señalado en la sección 2.5.1. Los valores reportados fueron obtenidos del análisis de 5 imágenes para cada HG. La Tabla 3.11 resume los valores medidos para estos valores, donde se señala una clara diferencia en la cantidad total de aglomerados para los compuestos de HG de menor tamaño (M5 y C750) con

respecto a los de mayor diámetro (M25 y H25). En estos resultados se observa, una tendencia de los compuestos a reducir el número de aglomerados, a la vez que se presenta un aumento en el D_e^{agl} . Este comportamiento sugiere que el aumento en el D_e^{agl} de los aglomerados dentro del área de muestreo, a medida que se aumenta la concentración de HGs, generó contacto entre los aglomerados existentes, reduciendo el número total de aglomerados en la imagen. De esta manera los resultados indicaron que los compuestos fabricados con HGs H25 presentaron una N_{agl} menor con el mayor D_e^{agl} , mientras que los compuestos de HGs C750 y M5 presentan mayor N_{agl} junto a un menor D_e^{agl} .

Tabla 3.11. Resumen de la caracterización de aglomerados de los compuestos de HG/resina epoxídica

HG	ϕ (%)	D_e^{agl} (μm)	n_{agl}	N_{agl} (n_{agl}/mm^2)
C750	2	10.2 ± 4.4	503 ± 186	378 ± 140
	4	10.6 ± 4.1	380 ± 101	286 ± 76
	8	11.3 ± 5.3	654 ± 45	492 ± 34
H25	2	74.9 ± 27.3	34 ± 11	26 ± 8
	4	102 ± 152	30 ± 13	22 ± 10
	8	188 ± 681	9 ± 4	7 ± 3
M25	2	57.2 ± 20.5	42 ± 9	31 ± 7
	4	88.1 ± 95.1	62 ± 10	46 ± 8
	8	130 ± 318	26 ± 12	20 ± 9
M5	2	16.4 ± 9.71	493 ± 56	371 ± 42
	4	22.2 ± 24.7	890 ± 247	669 ± 186
	8	21.6 ± 25.1	699 ± 136	525 ± 102

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido de los nanocompuestos

La Figura 3.18, muestra la superficie de fractura de la resina epoxídica. En esta imagen se observan patrones propios de la alta rigidez de la resina. Se observa una apariencia granular, superficie plana y con facetas y relieve, características de una fractura frágil. La Figura 3.18a muestra patrones con líneas de Wallner radiales desde el origen de la fractura, así como patrones de collares observado en la imagen a través de los relieves [105]. La Figura 3.18b señala una superficie plana y sin rugosidades con una textura más lisa.

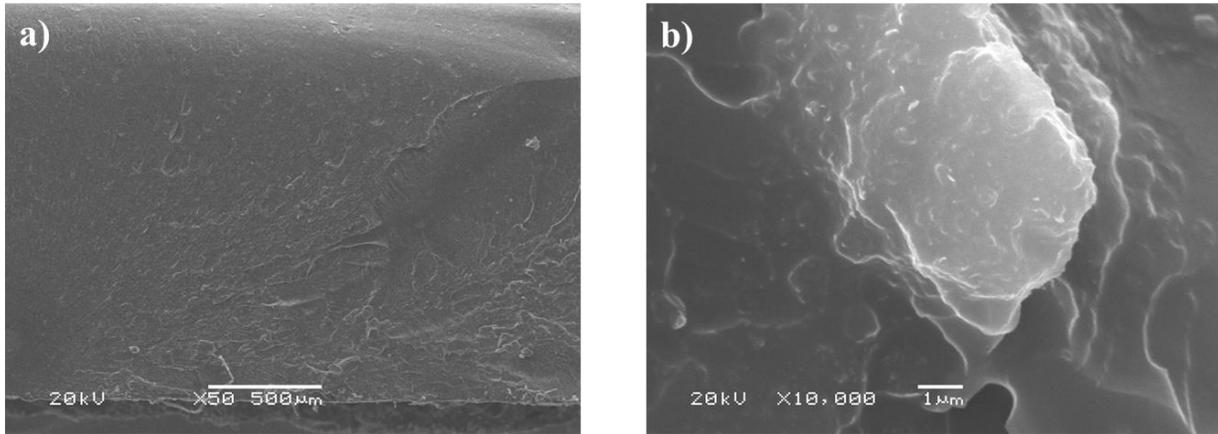


Figura 3.18. Micrografía de la superficie de fractura de resina epoxídica. a) 50x b) 10,000x.

De igual manera, la Figura 3.19 muestra la superficie de fractura de los compuestos HG/resina epoxídica a 4% p/p. En las cuatro micrografías se identifica un aumento de rugosidad en la superficie comparado con la resina sin HGs, por lo que se puede atribuir este cambio a la presencia del nanomaterial. Se observa la superficie propia de una fractura de un material con alta rigidez. La superficie del material compuesto que se observa en la Figura 3.19d señala una menor rugosidad, atribuido al menor tamaño de partícula del relleno.

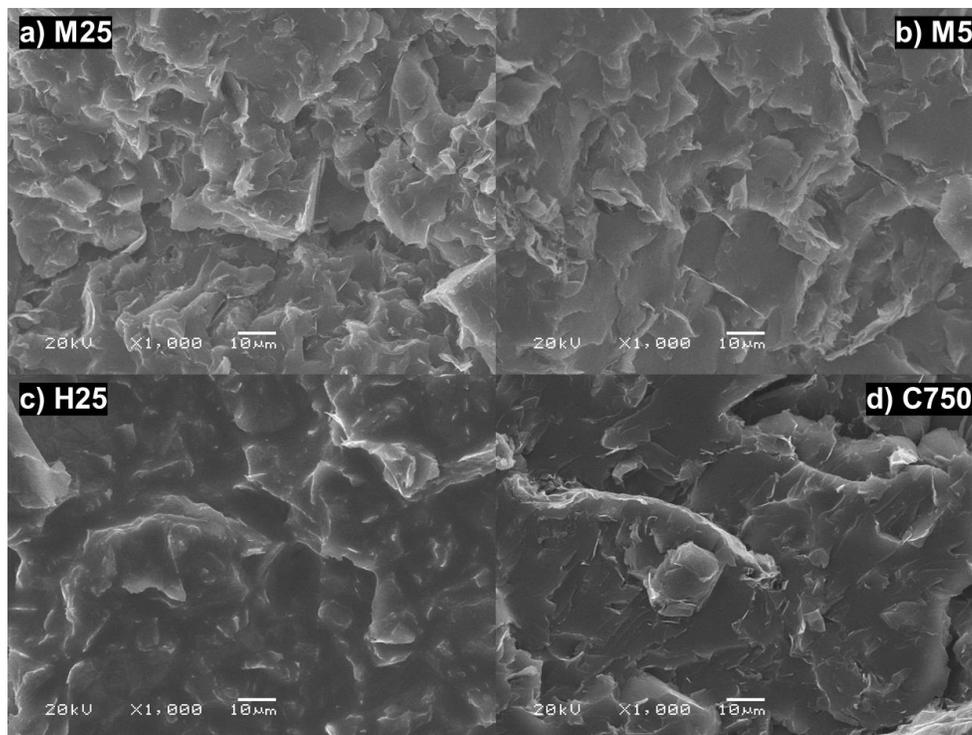


Figura 3.19. Micrografías SEM de los compuestos de HG/resina epoxídica a 4% p/p.

a) M25, b) M5, c) H25, d) C750.

La Figura 3.20 presenta las micrografías SEM de los compuestos fabricados a la concentración de 8%. Se identifica claramente una mayor presencia de HGs debido a la mayor concentración utilizada en estos compuestos. La rugosidad en la interfaz se atribuye a la presencia de las HGs, donde se observa una superficie menos contorneada y bordes más afilados comparado con lo observado en la figura 3.18b. Las figuras 3.20a y 3.20c, señalan mayor presencia superficial de estas incrustaciones debido a su mayor tamaño de partícula comparado con las HGs usadas en 3.20b y 3.20d. En la figura 3.20d se aprecia una textura menos rugosa debido a una menor incrustación de HGs en la superficie observada, en consecuencia, de un menor tamaño de hoja.

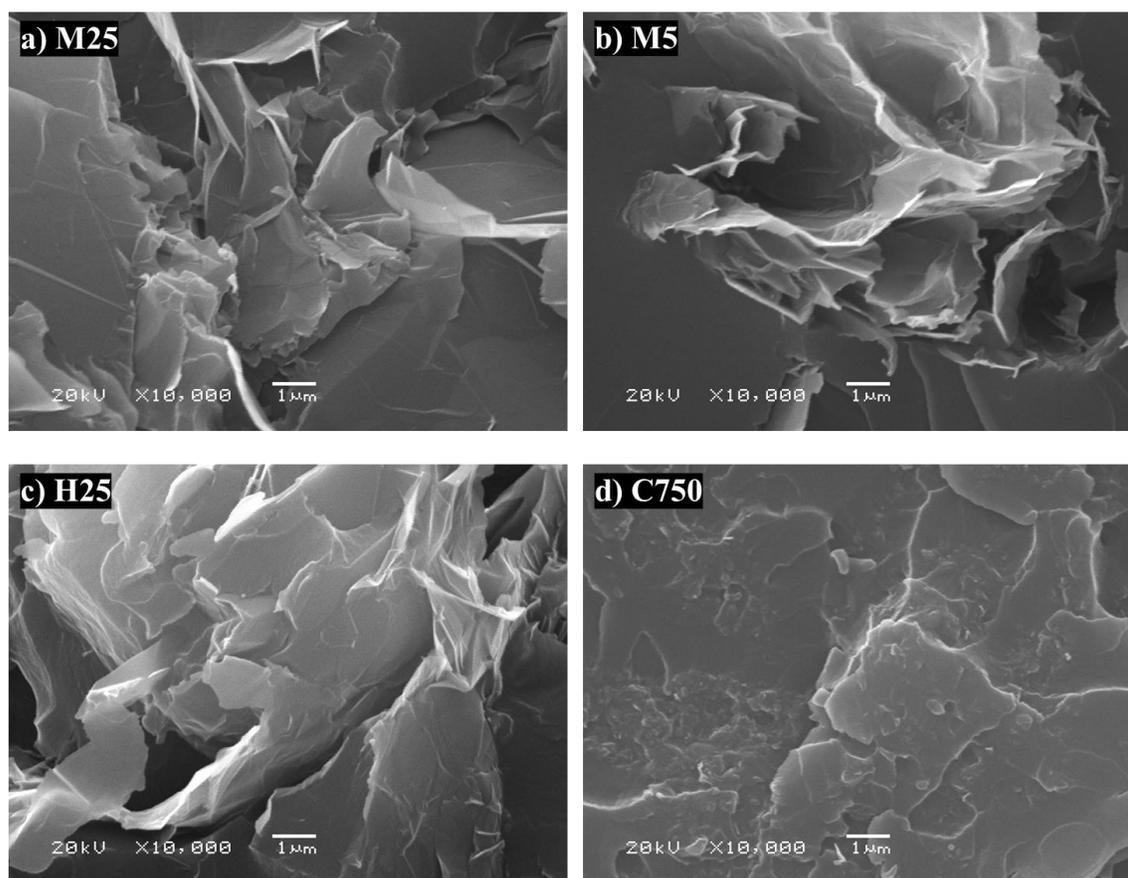


Figura 3.20. Micrografías SEM de los compuestos de HG/resina epoxídica a 8% p/p.

a) M25, b) M5, c) H25, d) C750.

3.4. Propiedades eléctricas de nanocompuestos de hojas grafénicas/ resina epoxídica

3.4.1. Respuesta eléctrica a corriente directa

Los resultados de las mediciones de conductividad eléctrica del material compuesto se presentan en la Figura 3.21. La conductividad de la resina epoxídica sola fue de 8.71×10^{-15} S/m. De la imagen

se observa que a valores $< 3\%$ p/p, los valores de conductividad no presentan diferencia estadística para los tipos de HGs empleados como relleno, y no son muy diferentes que los que de la resina pura. A partir de 4% p/p, los compuestos fabricados usando M25 y H25 (HG de mayor tamaño), presentaron valores de conductividad más altos con respecto a los compuestos que usaron HGs C750 y M5 como relleno, y nueve órdenes de magnitud mayores que la resina pura. Del mismo modo los compuestos de HGs C750 y M5 presentaron un comportamiento similar en valores de conductividad a lo largo de las diferentes concentraciones. Los compuestos con los menores tamaños de HGs (C750 y M5) presentaron las menores conductividades eléctricas. El mayor valor de conductividad fue 5.36×10^{-3} S/m, alcanzado por el compuesto de H25/resina epoxídica a una concentración de 8% p/p. Mientras que a la misma concentración los compuestos C750/resina epoxídica y M5/resina epoxídica presentaron valores de conductividad dos órdenes de magnitud menores.

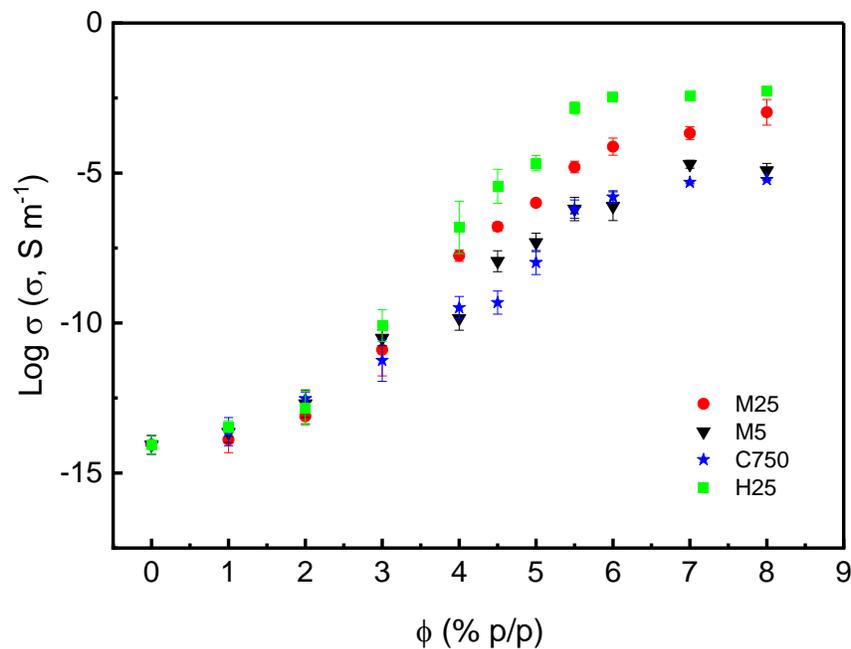


Figura 3.21. Curvas percolativas de los compuestos HG/ resina epoxídica.

Los valores alcanzados al 8% p/p representan un incremento de >10 órdenes de magnitud con respecto a los valores medidos para la resina sin relleno. Valores similares fueron alcanzados por Matzui et al.[106], donde compuestos de HGs en resina epoxídica alcanzaron valores de conductividad cercanas a 10^{-2} S/m para concentraciones de 8% p/p. Szeluga y colaboradores presentaron una compilación de diferentes compuestos de HGs y resina epoxídica, donde se

compararon diferentes tipos de rellenos empleados. En su investigación se argumenta que los valores de conductividad están influenciados en forma importante por la geometría del relleno. HGs con mayor tamaño lateral se asocian a compuestos con mayor conductividad eléctrica [69]. Otros resultados para compuestos HGs/resina epoxídica con hojas grafénicas comerciales, muestran valores de percolación eléctrica a concentraciones más bajas [59, 70,72]. En estos estudios se han observado condiciones particulares de procesamiento, y se emplearon HGs no comerciales (HGs con métodos de fabricación más costosos). Los resultados obtenidos en dichos estudios no serían obtenibles bajo condiciones de uso comercial. La obtención de los límites de percolación a partir de los datos medidos mediante el uso de modelos eléctricos, así como su discusión, es postergada para la sección 3.5 de este trabajo.

3.4.2. Respuesta eléctrica a corriente alterna

Las curvas de respuesta del estudio de conductividad de los compuestos a corriente alterna se presentan en la Figura 3.22. Al respecto, las Figuras 3.22a y 3.22b presentan el módulo de impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (θ) de los compuestos HG/resina epoxídica a 4% p/p. $|Z|$ y θ correspondiente a los compuestos fabricados a concentración de 8% p/p se observan en las Figuras 3.22c y 3.22d.

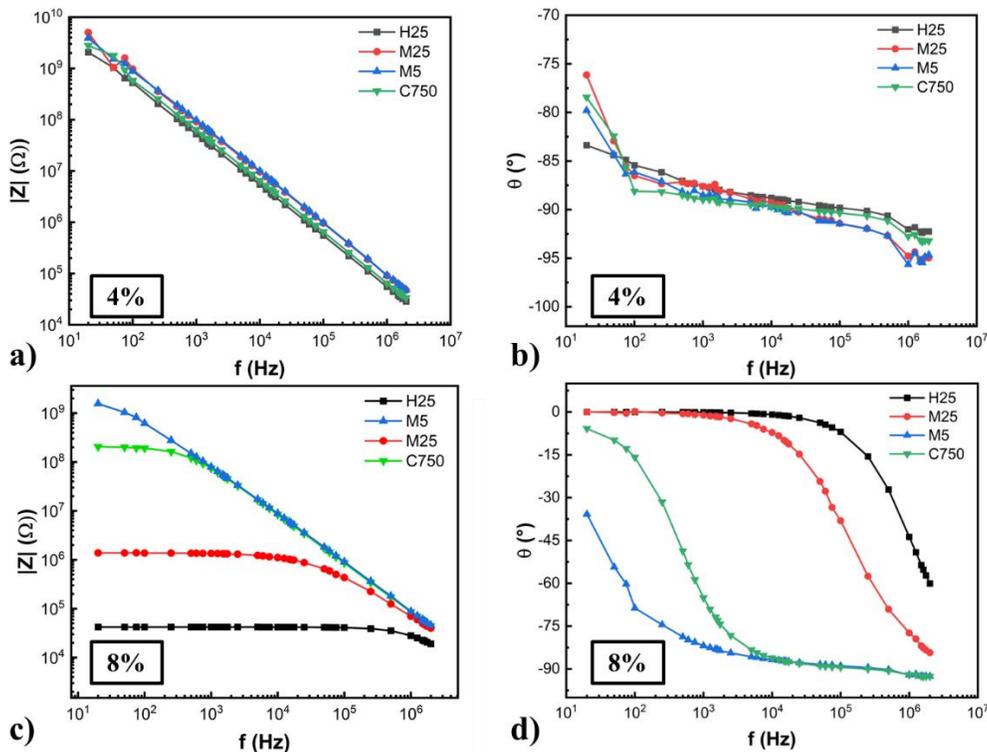


Figura 3.22. Módulo de impedancia y ángulo de fase de los compuestos HG/resina epoxídica como función de la frecuencia a concentraciones de a-b) 4% y c-b) 8%.

Se observa en la Figura 3.22a que $|Z|$ muestra una dependencia decreciente lineal con la frecuencia para los cuatro compuestos, con valores similares para todo el intervalo de frecuencias. Por otra parte, la Figura 3.22b muestra que la respuesta del θ para los compuestos a 4% es independiente de la frecuencia durante la mayor parte del intervalo de frecuencia, con un valor cercano a -90° . La presencia de ángulos negativos en θ , se asocia a la influencia de un efecto capacitivo del material. Esto debido a que los capacitores actúan como acumuladores de carga, causando un retraso del voltaje respecto a la corriente. Este fenómeno en compuestos rellenos de HGs se describe a nivel microscópico como consecuencia de la formación de una capa delgada del polímero alrededor de HGs cercanas en concentraciones cercanas al umbral de percolación. En consecuencia, se produce una acumulación de cargas en la interfaz polímero/HG, causando un efecto similar a microcapacitores, conocido como polarización Maxwell-Wagner-Sillar [107,108]. Por otra parte, los compuestos al 8% de concentración presentaron valores de $|Z|$ independiente de la frecuencia con rellenos de HG M25 y H25, siempre que la frecuencia sea menor a 1 kHz; la dependencia con la frecuencia comienza a aparecer para frecuencias mayores. Por otro lado, la presencia de redes conductoras en la matriz se asocia a valores de impedancia independientes de la frecuencia, i.e. un comportamiento resistivo [62,83]. De esta manera, se puede interpretar que en la Figura 3.22c, atribuye su comportamiento a una red interconectada conductora para los compuestos fabricados a partir de HGs M25 y H25. El módulo de impedancia para los compuestos fabricados con C750 se observa independiente de la frecuencia para valores menores a 100 Hz y para frecuencias superiores se observa un comportamiento decreciente. La combinación de un intervalo independiente con comportamiento decreciente indica la transición de una respuesta resistiva a otra con una fuerte influencia capacitiva. En la Figura 3.21, donde se observa que el compuesto C750/resina epoxídica a 4% p/p se encuentra apenas por encima del umbral de percolación. Debido a esto, se atribuye este comportamiento a la movilidad de electrones por la incipiente formación de caminos conductores en el compuesto. Finalmente, los compuestos con M5 presentan una dependencia de $|Z|$ con la frecuencia para todo el intervalo evaluado. En su estudio, Ravindran et al., comparan la respuesta a corriente alterna de compuestos de HG y resina epoxídica, variando el diámetro del relleno. Los autores señalan que a medida que aumenta el diámetro de las HGs los valores de módulo de impedancia disminuyen a frecuencias mayores a 1 kHz. Además, a medida que el tamaño de partícula aumenta, $|Z|$ se comporta de manera independiente a frecuencias más altas [83]. Esto está en concordancia con los resultados obtenidos para M25 y H25, donde se observa que a frecuencias

bajas se observan valores de $|Z|$ constantes, indicando esto la existencia de flujo de carga eléctrica debido a red conductoras favorecidas por el mayor tamaño de partícula.

Para entender mejor las contribuciones resistiva y capacitiva a la respuesta en corriente alterna, se realizó un ajuste a modelos de circuitos equivalentes para los datos experimentales del barrido de frecuencia. De los ajustes a varios modelos obtenidos por medio de un programa en Matlab®, se determinó que el modelo Resistor-Capacitor ($R-C$), en paralelo de la Fig. 2.7 fue el que representó el mejor ajuste con la menor cantidad de componentes. Las Figura 3.23 y Figura 3.24 presentan, a manera de ejemplo, los ajustes a circuito equivalente de los valores promedios de $|Z|$ y θ con respecto a la frecuencia de dos tipos compuestos de HG. Estos valores fueron calculados con base en cinco mediciones de las muestras de HG/resina epoxídica de menor y mayor D_e , respectivamente.

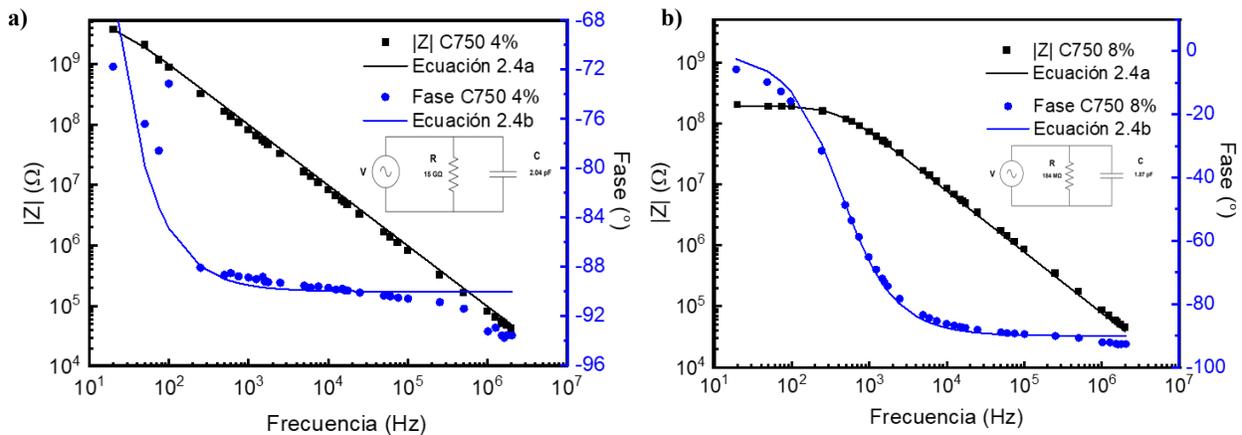


Figura 3.23. Gráfica de $|Z|$ y fase del barrido de frecuencia de compuestos de HG C750 a concentración de 4% (a) y 8% (b) con sus respectivos ajustes a modelo de circuito RC en paralelo.

De estos resultados se observa, en la Figura 3.23, una dominancia del comportamiento capacitivo del material. Se observa que para ambas concentraciones existe un decrecimiento lineal del módulo de impedancia con el aumento de la frecuencia de los para 4 y 8 % de concentración. En compuestos a 8% (Figura 3.23b) se observa una parte lineal desde 10 Hz hasta 10^3 Hz correspondiente a comportamiento óhmico. Lo cual se asocia con la incipiente formación de caminos de movilidad electrónica pero que se enmascaran por la acumulación de cargas en la interfase de la HG con la resina epoxídica y se refleja en el desfase de θ con respecto al voltaje. En la Figura 3.24a, la respuesta del compuesto H25/resina epoxídica ante la corriente AC se observa similar al que se presentó en la Figura 3.23a a 4% p/p.

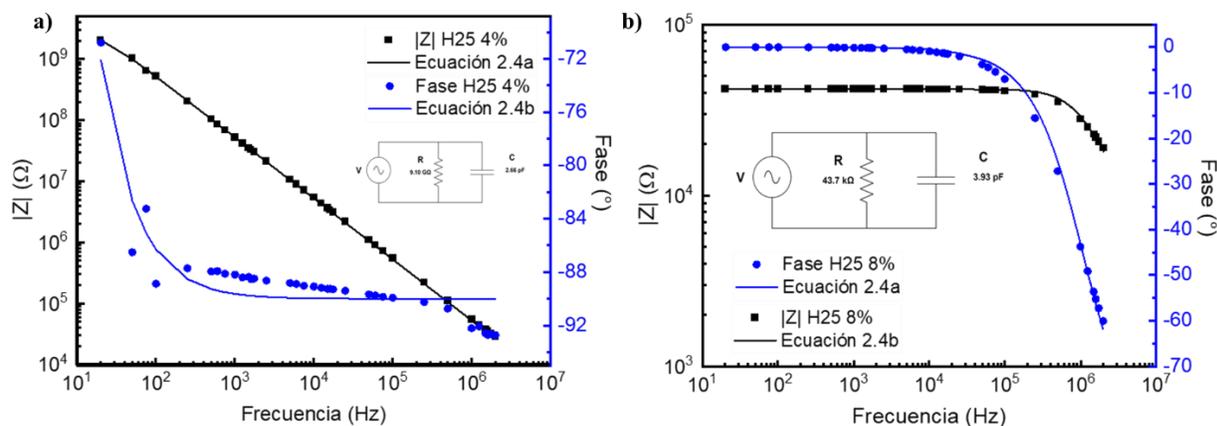


Figura 3.24. Gráfica de $|Z|$ y fase del barrido de frecuencia de compuestos de HG H25 a concentración de 4% (a) y 8% (b) con sus respectivos ajustes a modelo de circuito RC en paralelo.

En ambos se observa el predominio del régimen capacitivo por el crecimiento lineal del módulo de impedancia en conjunto con el retraso en el ángulo de fase. Por otro lado, a concentración de 8% p/p, los compuestos exhiben una preponderancia de la parte resistiva, observado en la independencia de $|Z|$ y θ con respecto a la frecuencia. De la misma manera, se identifica la presencia del componente capacitivo por el cambio de comportamiento para frecuencias $> 10^5$ Hz. Mediante las ecuaciones (2.4a) y (2.4b), se determinaron los valores equivalentes de R y C para cada modelo. Estos valores indicaron la contribución de cada elemento a la impedancia eléctrica de los compuestos de HG/resina epoxídica. Los resultados de estos ajustes se presentan en la Tabla 3.12 para cada tipo de HG a dos concentraciones distintas (4 y 8 %).

Tabla 3.12 Resumen de las aproximaciones de las contribuciones del componente resistivo (R) y capacitivo (C) para cada compuesto de HG/resina epoxídica.

HG	Concentración (% p/p)	R (k Ω)	C (pF)
H25	4	$9.10 (\pm 4.72) \times 10^5$	2.66 ± 0.26
	8	$4.37 (\pm 1.67) \times 10$	3.93 ± 1.23
M25	4	$4.00 (\pm 1.52) \times 10^6$	1.65 ± 0.03
	8	$6.03 (\pm 8.81) \times 10^2$	2.19 ± 0.24
M5	4	$2.85 (\pm 2.75) \times 10^6$	1.58 ± 0.04
	8	$2.26 (\pm 0.94) \times 10^5$	1.96 ± 0.16
C750	4	$1.50 (\pm 0.91) \times 10^6$	2.04 ± 0.38
	8	$1.84 (\pm 0.29) \times 10^4$	1.87 ± 0.02

De la Tabla se observa que, para todas las HG, , el componente resistivo de la impedancia se encuentra en un orden de 10^6 k Ω para la concentración de 4% p/p, mientras que el componente capacitivo en el orden pF. Para la concentración 8% p/p se observó una disminución del componente resistivo a un intervalo de magnitud entre 10^1 - 10^5 k Ω mientras que el componente capacitivo se mantuvo en el mismo orden. Estos resultados sugieren la formación de caminos conductores, provocando el comportamiento observado en los barridos de frecuencia de la Figura 3.22, donde a concentraciones elevadas se observa un comportamiento independiente de la frecuencia. Esto se correlaciona con lo observado en la sección anterior, donde el umbral percolación de los compuestos HG/resina epoxídica se encuentra cercana a 4%. De acuerdo con la Ec. (2.4a), esto se explica con la disminución del componente R, apuntando hacia la formación de redes de conducción eléctrica en el compuesto. La Tabla 3.12 muestra que los compuestos con H25 presentaron menores valores de R comparados con otros compuestos a la misma concentración. Esta HG fue la que presentó un mayor D_e , y el compuesto que indicó mayor conductividad eléctrica.

3.5. Límites de percolación y modelos de conductividad eléctrica en corriente directa

Los modelos de teorías de percolación eléctrica representan una herramienta para identificar los factores que influyen en la conductividad de diferentes compuestos. Se realizó el ajuste de los datos experimentales al modelo semi-empírico expresado por la ley de potencia de la Ec. (1.10), así como con el modelo del medio efectivo expresado por la Ec. (1.12). Los modelos de acuerdo con su formulación emplearán las concentraciones en fracción de masa (ϕ) para Ec. (1.10) y fracción de volumen (ϕ_v) para Ec. (1.12). La Figura 3.25 muestra los resultados para los cuatro compuestos del ajuste con la Ec. (1.10) en la vecindad de percolación, a través del cual se obtuvieron los parámetros τ , ϕ_c y σ_0 .

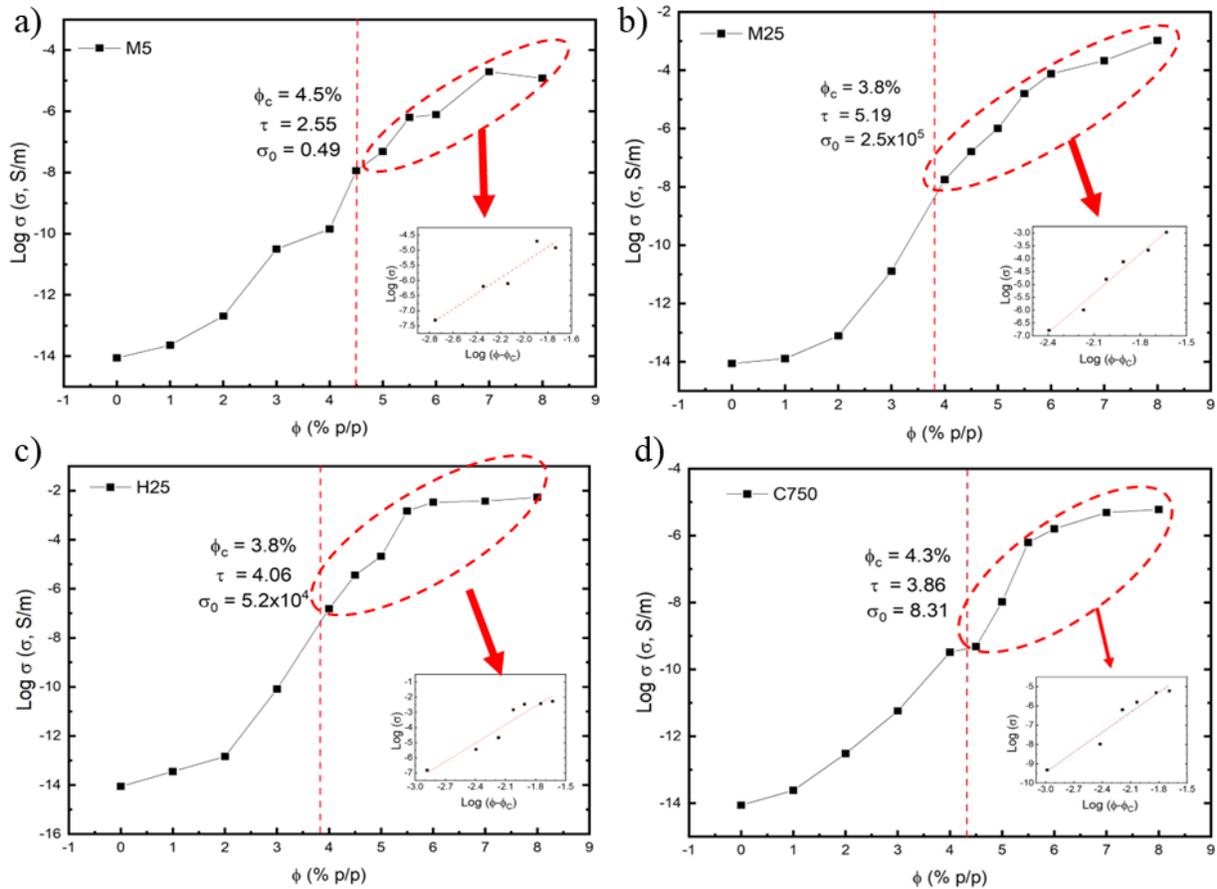


Figura 3.25. Ajuste del modelo de ley de potencia, Ec. (1.10), a los datos experimentales de los compuestos de HGs y resina epoxídica. a) M5, b) M25, c) H25, d) C750.

La Tabla 3.13 presenta el valor de los parámetros de ajuste, donde se observa que el valor de la fracción de masa crítica para los compuestos de las HGs C750 y M5 coincide con menores valores de conductividad alcanzada a la máxima concentración analizada ($\sigma^{8\%}$). De la misma manera se identifica valores de σ_0 cuatro órdenes de magnitud por debajo para los compuestos elaborados con este tipo de HGs. Los resultados de este ajuste indican valores de τ en un intervalo entre 2.5-5.2, siendo el compuesto M5 quien presentó el menor valor de τ , seguido de C750. Note que estos compuestos son los compuestos con tamaños de HGs menores, Fig. 3.6. En este sentido el parámetro τ ha sido estudiado de manera amplia por la comunidad científica, con interpretaciones diferentes dependiendo de los autores [14, 55, 109]. Algunos autores señalan este exponente como un indicador la dimensionalidad de la red conductora formada en el compuesto, indicando $\tau > 2$ para redes tridimensionales, mientras que para redes 2D el valor de $\tau \sim 1.3$.

Tabla 3.13. Parámetros de ajuste obtenidos mediante el modelo de ley de potencia, Ec. (1.10).

HG	τ	σ_0 (S/m)	ϕ_c^p (%)	ϕ_c (%)	$\sigma^{8\%}$ (S/m)
M5	2.55	4.9×10^{-1}	2.5	4.3	1.20×10^{-5}
M25	5.19	2.5×10^5	2.0	3.8	1.06×10^{-3}
H25	4.06	5.2×10^4	2.0	3.8	5.36×10^{-3}
C750	3.86	0.8×10^2	2.3	4.5	6.04×10^{-5}

Otros autores señalan que τ representa además una dependencia de la relación de aspecto de la partícula. De igual manera, autores señalan que los valores de τ , han alcanzado valores entre 6-7, asociado a la presencia de rellenos con mayor conductividad eléctrica dentro de la matriz [90]. En este sentido, los menores valores de τ corresponden con las partículas de menor tamaño, por lo que supone una relación entre estos valores, reforzando lo propuesto por Mutlay y Tudoran[109]. Los valores de σ_0 se encontraron entre 10^{-1} y 10^5 S/m, estos valores se han asociado en artículos como la conductividad del relleno [14,106]. Sin embargo, la variación en los valores obtenidos ha llevado a descartar esta interpretación, llegando a obtenerse σ_0 distintas para un mismo relleno en diferente compuesto. En otro estudio se interpretó como la baja conductividad generada por la interfaz entre HG y polímero [109]. De la misma manera, los valores de ϕ_c se estimaron entre 3.8% y 4.5%, con valores menores de concentración crítica para los compuestos con el mayor tamaño de partícula promedio. Esto sugiere que la formación de aglomerados de tamaño entre 88 y 120 μm distribuidos homogéneamente favorece la formación de la red electroconductor, respecto a aglomerados de tamaño más pequeño y dispersos más finamente. En este caso, el mayor tamaño lateral de M25 y H25 favorece la formación de redes conductoras respecto a los compuestos con HGs C750 y M5. Este fenómeno ha sido observado en diversos estudios que han señalado que estos aglomerados promueven la formación de una red conductora en la matriz [14, 56,57,64]. Esto puede observarse en las micrografías de las Figuras 3.13 y 3.14, donde se observa una marcada diferencia en el tamaño de los aglomerados y debido al proceso de dispersión por la calandra de tres rodillos, se obtienen compuestos aglomerados uniformemente distribuidos. De la Figura 3.25 se observa que el ajuste de modelo de ley de potencia se realizó únicamente a mediciones por encima del umbral de percolación, siendo una limitante para este modelo, pues no es capaz de dar detalles de la curva

completa de conductividad eléctrica de los compuestos. Por ello, se realizó el ajuste de la curva de percolación al modelo general de medio efectivo, Ec. (1.12), (GEM, por sus siglas en inglés). El ajuste a la Ec. (1.12) se realizó a través del módulo de “Optimización” del software Matlab ®. La Figura 3.26 presenta los resultados obtenidos de modelar las curvas de percolación para los diferentes compuestos de HG, ajustando la Ec. (1.12) a los resultados experimentales. De este ajuste se obtuvieron los parámetros de ajuste k y la fracción crítica de volumen del compuesto, ver Ec. (1.12), así como el parámetro L , propuesto por Meredith y Tobias [92], que se deriva de la fracción crítica de volumen y el parámetro k . El resumen de los parámetros obtenidos se presenta en la Tabla 3.14.

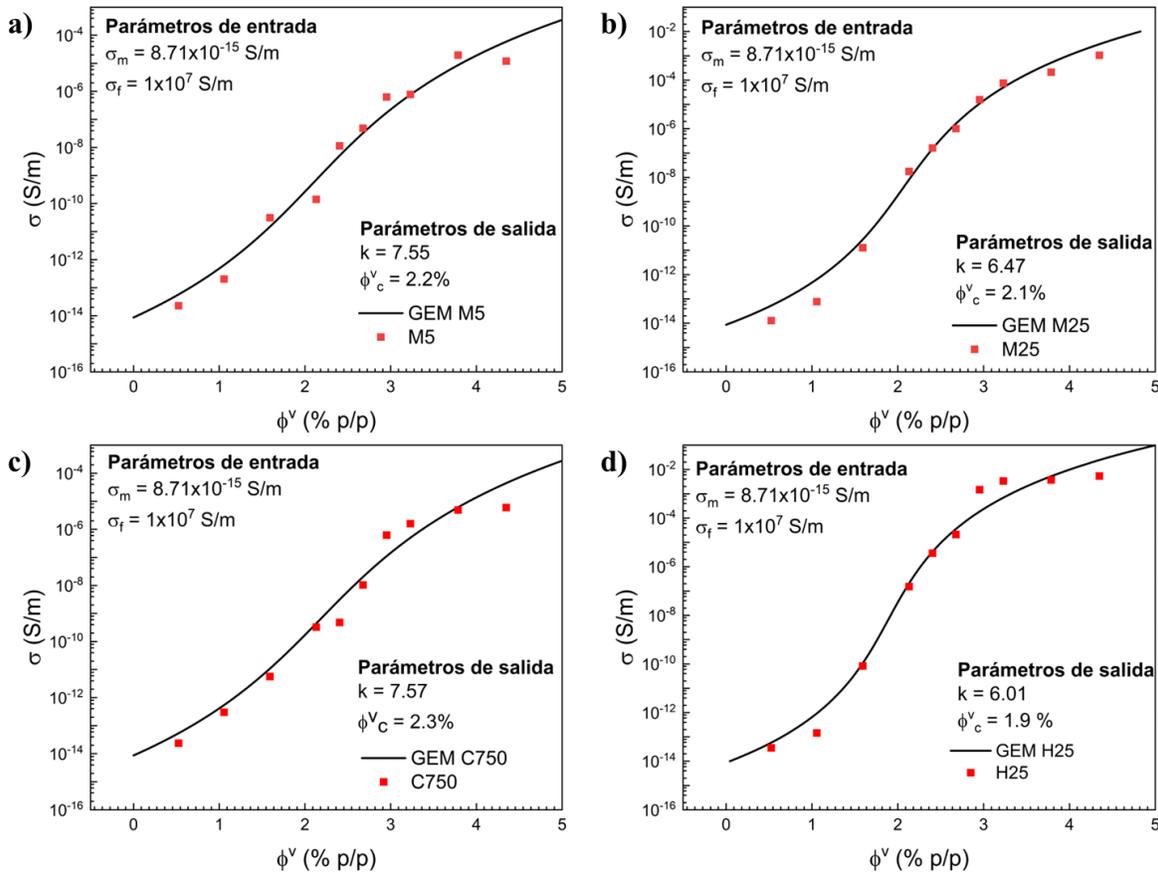


Figura 3.26. Ajuste de la curva de percolación eléctrica al modelo general de medio efectivo de los compuestos HG/resina epoxídica. a) M5 b) M25 c) C750 d) H25.

De los ajustes de la Figura 3.26 se observa mayor conductividad para los compuestos fabricados con las HGs H25 y M25, en concordancia con los valores obtenidos durante las mediciones de conductividad eléctrica a corriente directa.

Tabla 3.14. Parámetros de ajuste obtenidos a partir del modelo GEM para los diferentes compuestos.

	GEM		
	k	ϕ_c^v	L
M5	7.55	0.022	2.9×10^{-3}
M25	6.47	0.021	3.2×10^{-3}
H25	6.01	0.019	3.1×10^{-3}
C750	7.57	0.022	2.9×10^{-3}

Los resultados obtenidos del ajuste al modelo GEM señala menores valores del parámetro k para los compuestos de HGs H25 y M25 (mayor D_c) mientras que para aquellos con HGs C750 y M5, los valores fueron ~ 7.5 . El parámetro k ha sido estudiado por varios autores buscando asociarlo a características morfológicas de la red conductora formada en el compuesto [90-92]. Meredith y Tobias, indicaron en sus estudios una posible relación entre el parámetro k y la forma de la fase dispersa (i.e. el relleno) en compuestos binarios. En su estudio indicaron que para un parámetro $L < 0.1$, la fase dispersa se asocia a formas de disco. De acuerdo con la Tabla 3.14, el valor del parámetro L de los cuatro tipos de compuestos indicaría que la fase dispersa (HGs) tendría esta forma mencionada, estando esto en franca similitud con las imágenes SEM observadas de las HGs. Mientras que, en otro sentido, Mclachlan en estudios previos sugirió, que el modelo GEM de dos exponentes, el parámetro k podría indicar si el sistema está interconectado ($k \sim 2$) o se encuentra “granular” ($k > 2$). Siguiendo esta línea, es posible efectuar una analogía con el modelo GEM que considera un exponente de ajuste. De esta manera, un menor valor en el parámetro k podría indicar mayor interconexión en la red conductora del compuesto. Esto se deriva de los valores más altos de conductividad a corriente eléctrica por parte de los compuestos de HGs H25 y M25 (menor k) a corriente directa, así como un comportamiento independiente de la frecuencia en mediciones a corriente alterna. La Tabla 3.15 presenta un resumen de los parámetros obtenidos a través del ajuste de los modelos de ley de potencia y GEM. De esta Tabla, se identifica que, para un mismo tipo de compuesto, se obtuvieron dos valores distintos de fracción crítica de percolación. Esto se asocia a que el modelo de ley de potencia, únicamente considera los valores experimentales medidos por encima del umbral de percolación. Por el contrario, el modelo GEM, toma todos los valores experimentales de la curva de percolación del compuesto.

Tabla 3.15. Parámetros de ajuste obtenidos a partir de los modelos eléctricos de percolación.

	Ley de potencia			GEM		
	τ	ϕ_{c-LP}	σ_0 (S/m)	k	ϕ_{c-GEM}	L
M5	2.55	4.3 %	4.9×10^{-1}	7.55	4.2 %	2.9×10^{-3}
M25	5.19	3.8 %	2.5×10^5	6.47	3.9 %	3.2×10^{-3}
H25	4.06	3.8 %	5.2×10^4	6.01	3.6 %	3.1×10^{-3}
C750	3.86	4.5 %	0.8×10^2	7.57	4.3 %	2.9×10^{-3}

3.6. Relación estructura-propiedad de compuestos hoja grafénica/resina epoxídica

En la primera sección de este capítulo, a través de diferentes técnicas de caracterización se obtuvieron parámetros estructurales de las cuatro HGs. Estos parámetros en los diferentes estudios han sido referidos como factores que modulan la conductividad eléctrica de materiales compuestos [69, 102, 106, 110, 111]. La Tabla 3.16, resumen los parámetros determinados a partir de las técnicas de caracterización fisicoquímica en la sección 3.1 y 3.2, para cada una de las HGs empleadas en los compuestos. En el caso del número de capas (n) se eligió la medición por AFM como la más fiable, por ser la única medición directa.

Tabla 3.16. Resumen de los parámetros estructurales obtenidos en las diferentes HGs a través de los estudios de caracterización fisicoquímica.

HG	A_{BET} (m ² /g)	D_{E-SEM} (μm)	n_{AFM}	C/O (%)
	BET	SEM	AFM	XPS
C750	746	1.24	3-5	15.1
H25	49.1	20.9	49-58	34.4
M5	141	6.55	11-18	24.5
M25	144	16.7	11-25	28.1

Con el fin de coadyuvar a mejorar el entendimiento del papel que desempeñan los diferentes factores en la conductividad eléctrica del material compuesto, se presentan los resultados relacionando las propiedades de las HGs con la conductividad eléctrica del material compuesto. En la Figura 3.27 se presentan la conductividad eléctrica de los compuestos de HGs/resina epoxídica a 4% y 7% p/p como función del número de capas, la relación de aspecto (n/D_e) y diámetro equivalente. De la Figura 3.27a se concluye que un mayor número de capas se relaciona a una

mayor conductividad, aunque este efecto es débil y no monótonico. Sin embargo, esto contradice a diferentes estudios, que han establecido que un menor número de capas en HGs promueve el transporte de cargas [57,109]. En ese sentido, también se ha reportado que a partir de 10 capas el comportamiento eléctrico de las HGs se asemeja al comportamiento del grafito. Esto indicaría que la conductividad generada por una HG de 15-17 capas (M5 y M25) es similar a la generada por una de 50 capas (H25). Bajo esta premisa, la HG C750 presentaría valores de conductividad mayores con respecto a las demás HGs. Sin embargo, la conductividad alcanzada por los compuestos fabricados a partir de C750, fue la más baja. Esto indica la presencia de otros factores que gobiernen con mayor influencia la conductividad eléctrica del material compuesto. Evaluando otro factor, se observa la Figura 3.27b, donde se presentan la conductividad eléctrica como función de la relación de aspecto.

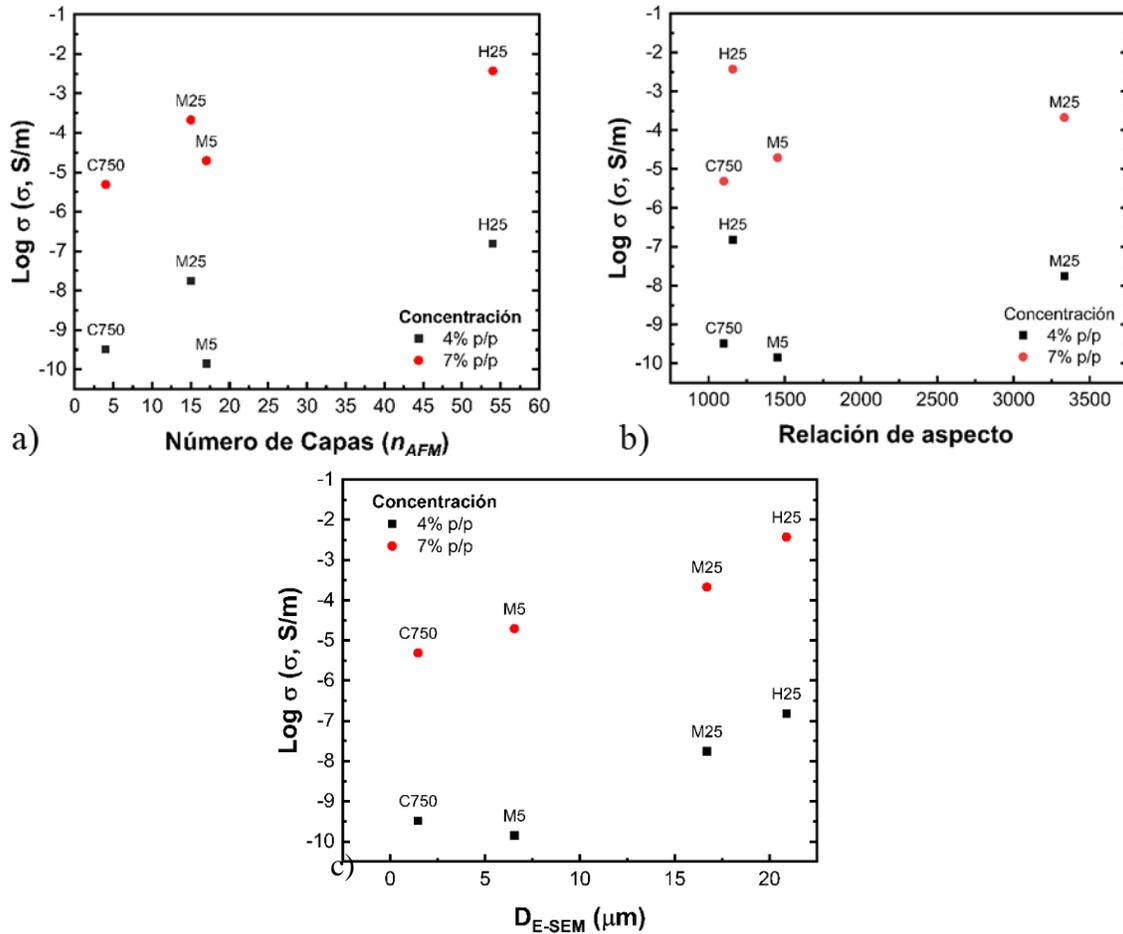


Figura 3.27. Conductividad eléctrica como función de las propiedades morfológicas de las hojas.

a) Número de capas, b) razón de aspecto, c) D_{E-SEM} .

En esta Figura, no se vislumbra una relación clara con la relación de aspecto como un factor determinante en la composición de la conductividad eléctrica del material eléctrico. Sin embargo, la relación de aspecto es un factor determinante dentro de los estudios y modelos que evalúan la teoría de percolación de los nanocompuestos [56,57] . Sin embargo, al graficar la conductividad contra el tamaño lateral de la hoja (Fig. 3.27c), la relación creciente es clara. El diámetro equivalente se presenta en la Figura 3.27c como un factor modular de la conductividad eléctrica. En esta figura se observa una relación clara entre el tamaño de partícula y la conductividad el compuesto. El compuesto fabricado con HGs H25 (tamaño lateral mayor, ver Fig. 3.6), es aquel que presentó una conductividad mayor. Este fenómeno se ha explicado en diferentes artículos, donde se destaca la tendencia a formar aglomeraciones conforme se aumenta el tamaño de partícula y la concentración del relleno [69, 78, 80,84].

Otros parámetros cuya influencia sobre la conductividad eléctrica se investiga en este trabajo son el área superficial específica y la relación C/O, Figura 3.28. No se encontró una relación clara con el área superficial específica y los valores de conductividad eléctrica, debido muy probablemente a que el efecto es multifactorial y el A_{BET} no representa el parámetro dominante. Sin embargo, otros estudios han argumentado que el aumento del A_{BET} promueve la dispersión de las partículas en la matriz, pudiendo generar mayor conductividad eléctrica [14,112]. La ausencia de una relación clara entre el A_{BET} y la conductividad eléctrica pudiese deberse a la presencia de otros factores más determinantes, como el diámetro promedio de partícula. Por otro lado, en la Figura 3.28b, se observa una tendencia de decrecimiento de la conductividad a medida que se aumentan los grupos oxigenados en el relleno. Estudios han indicado que un menor tamaño de HGs se asocia a defectos en los bordes y la superficie[4,113]. Esto influye en una menor conductividad eléctrica de los compuestos que emplean es rellenos, debido a que el oxígeno no favorece la movilidad electrónica. Esto se correlaciona con lo observado en la Figura 3.28b, donde los compuestos con HG C750 (HG de menor tamaño) presentaron una mayor cantidad de grupos funcionales con oxígeno y también fueron las HGs con menor conductividad.

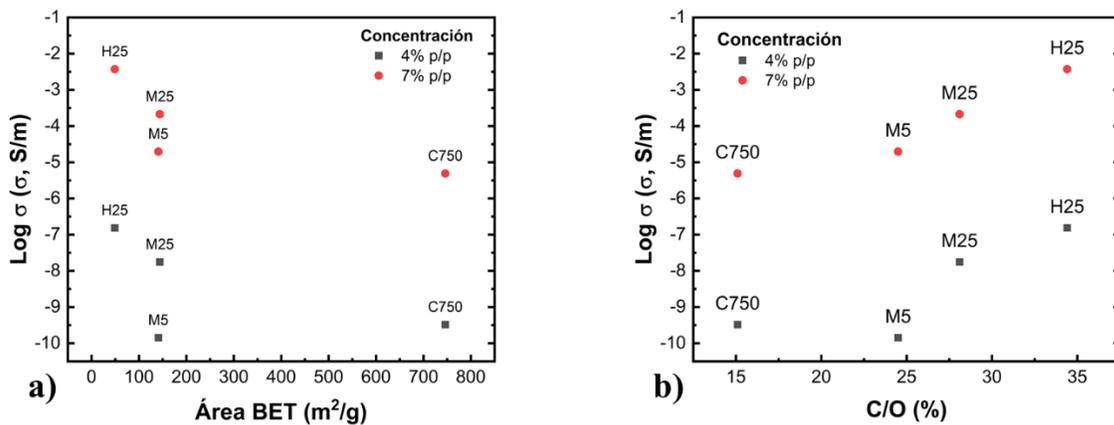


Figura 3.28 Conductividad eléctrica del compuesto en relación de propiedades fisicoquímicas de las HGs. a) Área BET, b) razón C/O.

La conductividad eléctrica puede mantener una relación no solamente con las propiedades fisicoquímicas de las HGs, sino también con los parámetros morfológicos de los nanocompuestos. En ese sentido, se evaluó la relación que existe entre los aglomerados observados por microscopía óptica y la conductividad eléctrica del compuesto (Figura 3.29). La Figura 3.29a muestra al tamaño de aglomerado a concentraciones de 4 y 8% para los diferentes compuestos de HG. Se observa que en aglomerados de mayor tamaño se presenta una mayor conductividad eléctrica. Esto sugiere que la formación de aglomerados favorece la formación de redes percolativas en el material compuesto debido al contacto entre las partículas del relleno. Este comportamiento ha sido estudiado por autores en trabajos previos, donde se señala que la presencia de aglomerados uniformemente distribuidos favorecen la conductividad eléctrica en un material compuestos [14, 88, 109, 114]. Del mismo modo, en la Figura 3.97b, se muestra como los compuestos de HGs H25 y M25 presentan una menor densidad de aglomerados respecto a compuestos de HG M5 y C750. Este comportamiento se atribuye al espacio analizado durante la microscopía óptica, siendo el aglomerado de un tamaño similar al de toda la región analizada, por lo que número de aglomerados es mucho menor.

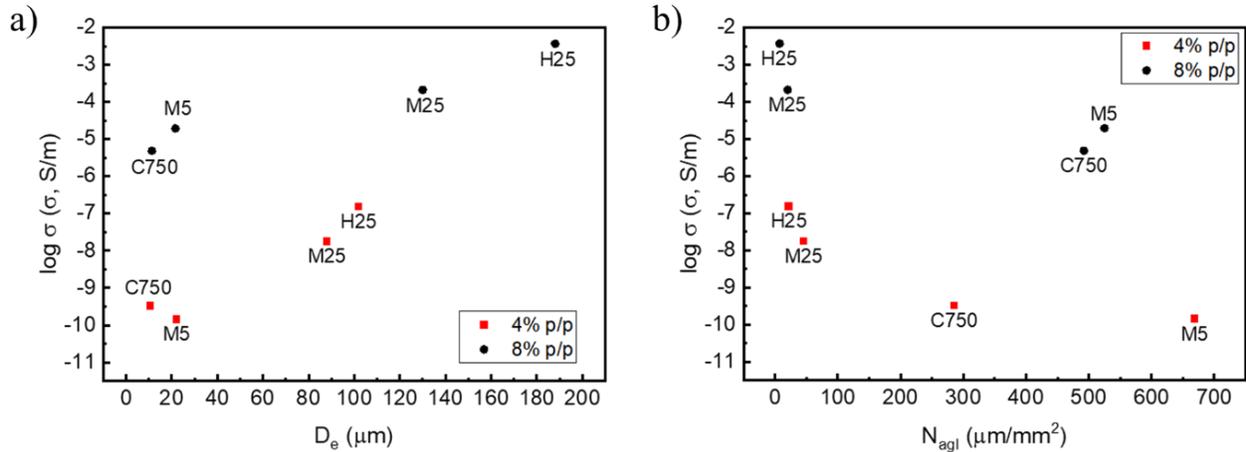


Figura 3.29. Diámetro equivalente (a) y densidad de aglomerados (b) de los compuestos HG/resina epoxídica contra conductividad eléctrica del compuesto.

La última sección del análisis de estas relaciones pretende establecer relaciones con los parámetros de ajuste obtenidos de los modelos, Ecs. (1.10) y (1.12), La Figura 3.30 sugiere una fuerte relación entre el diámetro equivalente del aglomerado y el parámetro de ajuste τ obtenido desde la ley de potencia de la Ec. (1.10). A partir de este gráfico se observa que valores de τ más altos están asociados a valores mayores de diámetro de partícula. Esto se puede explicar de acuerdo con la interpretación física de τ .

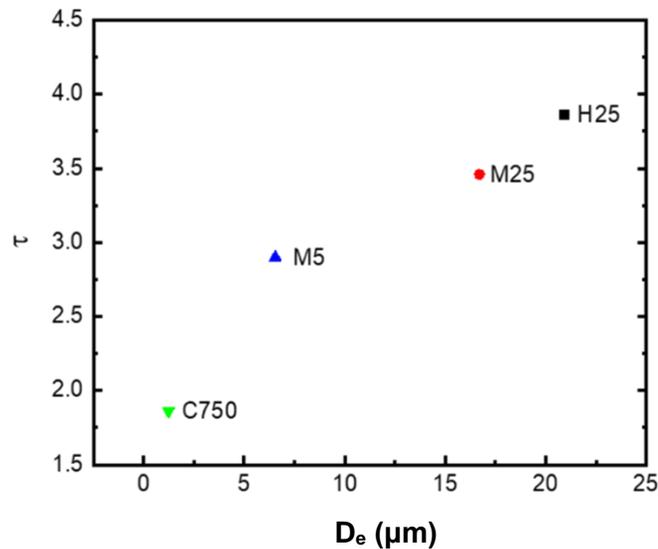


Figura 3.30 Relación del parámetro de ajuste τ (ley de potencia) con el diámetro equivalente.

Diversos estudios han establecido que este parámetro se encuentra en función del tipo de red formada en el compuesto y representando valores menores para compuestos de materiales continuos. La formación de aglomerados que aumentan el contacto y reducen la distancia túnel

debido a un mayor tamaño de partícula podrían explicar esta relación [90,91]. McLachlan y colaboradores han señalado a través de diferentes estudios, la posibilidad de $\tau > 2.0$ para sistemas continuos, mientras que τ menor se asocia a sistemas particulados. Esto podría indicar que la presencia de parámetros de τ mayores estaría asociada a la interconexión en la red formada por el relleno en el compuesto. De la misma manera, el parámetro de ajuste k se presentó como función del diámetro equivalente de las HGs empleadas en el compuesto (Figura 3.31).

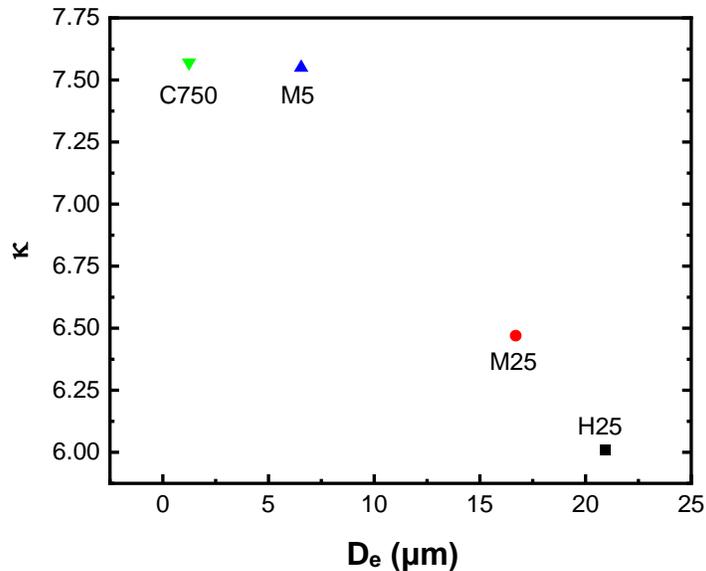


Figura 3.31. Relación del parámetro de ajuste k (GEM) con respecto al diámetro equivalente de la HG.

De la Figura 3.31 se identifica que menores valores de k se obtienen a medida que el diámetro de partícula empleado es mayor. En este sentido, el análisis sugiere la dependencia de este parámetro con el D_e de la partícula. Esto se sustenta efectuando una analogía entre los valores de τ y k , considerando que la fórmula de la cual deriva el parámetro τ , se obtiene de un caso particular de la fórmula del modelo GEM [90]. La diferencia radica, como se mencionó en la sección anterior, en el rango de datos tomados para realizar el ajuste al modelo. En consecuencia, valores como la fracción crítica presentan diferentes valores entre un modelo y otro. Ante esto, la Figura 3.32 indica el cambio de la fracción crítica de cada compuesto (y modelo) ante el D_E de la partícula en el compuesto.

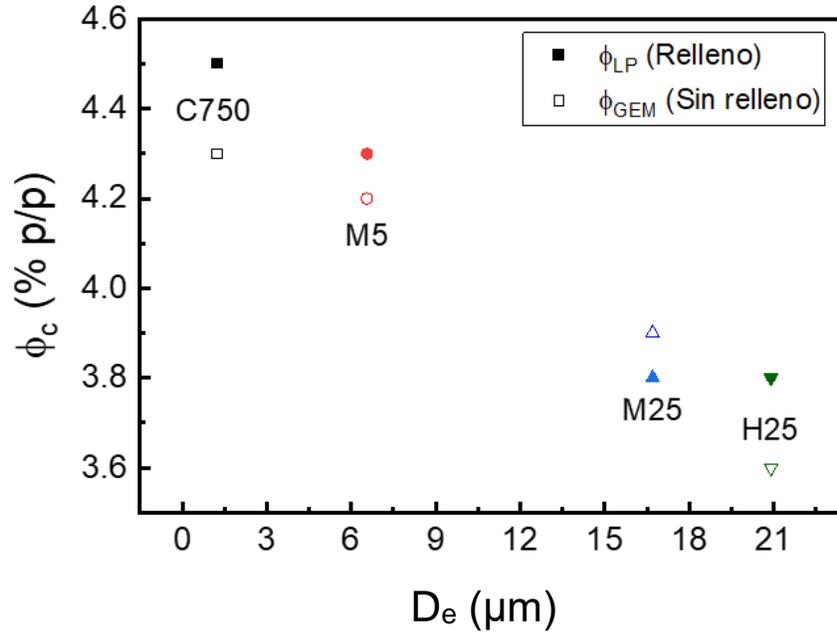


Figura 3.32. Fracción de peso crítica obtenida de los modelos GEM y ley de potencia como respuesta del diámetro equivalente de la HG.

De la imagen se observa que los valores obtenidos a partir de ambos modelos presentan una clara tendencia, relacionada con el aumento del D_E del relleno. Tamaños de aglomerado mayor favorecen límites de percolación menores, lo cual se sustenta en [14, 70,86]. Sin embargo, el ajuste al modelo GEM permite interpretar la curva de percolación tomando la totalidad de los datos, por lo que se esperaba represente un valor más representativo del compuesto.

CONCLUSIONES

El presente trabajo generó relaciones entre las propiedades fisicoquímicas y estructurales de hojas gráficas (HG) comerciales, la morfología resultante de los nanocompuestos de resina epoxídica, y la conductividad eléctrica del material nanocompuesto. Primeramente, se investigaron las propiedades estructurales y fisicoquímicas de las hojas gráficas (HG) comerciales a través de técnicas de caracterización. Las HGs fueron evaluadas a través de las técnicas de difracción de rayos X (XRD), isothermas de adsorción, espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS), espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las diferentes técnicas de caracterización permitieron determinar el número de capas (n), área superficial específica (A_{BET}), diámetro promedio de partícula (D_E), relación C/O y relación de aspecto de las HGs. Se encontró que tres de las cuatro HGs comerciales (M5, M25 y H25) se categorizan como hojas gráficas multicapa debido a sus propiedades estructurales ($n > 10$), mientras que la HG C750, corresponde a hoja gráfica de pocas capas ($n = 4-5$). Las HGs H25 y M25 son las hojas con mayor tamaño promedio ($D_E = 16.7$ y $20.9 \mu\text{m}$), mientras que C750 y M5 tienen tamaños de hoja promedio de 1.24 y $6.55 \mu\text{m}$. La relación C/O de las HGs mostró que la HG C750 tiene una gran cantidad de grupos funcionales oxigenados, con razones C/O de 15.1 . Por el contrario, las otras tres HGs tienen razones C/O mayores a 24 . El estudio de isothermas señaló que las HGs C750 ($749 \text{ m}^2/\text{g}$) y H25 ($49.1 \text{ m}^2/\text{g}$), presentaron el mayor y menor valor de A_{BET} , respectivamente. Se fabricaron materiales compuestos basados en las HGs comerciales y resina epoxídica realizando ensayos de caracterización óptica y eléctrica. Se encontró que los materiales compuestos fabricados con las HGs de mayores dimensiones laterales (M25 y H25) presentaron los mayores valores de conductividad ($\sim 10^{-3} \text{ S/m}$) y menores umbrales de percolación ($\phi_c = 3.9\%$ y 3.6%). Los compuestos elaborados con las hojas de tamaños menores a $5 \mu\text{m}$ (M5 y C750), alcanzaron valores máximos de conductividad cercanos a 10^{-5} S/m y límites de percolación de $\phi_c = 4.3\%$ y 4.5% . Mediante el estudio de la respuesta a corriente alterna de los compuestos se encontró que a 4% los cuatro tipos de compuestos presentan un comportamiento resistivo-capacitivo con una fuerte influencia capacitiva, debido a la acumulación de cargas en la interfaz relleno-matriz. A 8% p/p los compuestos la contribución capacitiva disminuyó, siendo solo importante a altas frecuencias. Para los compuestos con las HGs de tamaños mayores (H25 y M25) el comportamiento resistivo fue dominante, y la transición resistivo-capacitivo ocurrió a frecuencias superiores a los 10^5 Hz . Por el contrario, para tamaños de hoja menores a $5 \mu\text{m}$ (M5 y C750) existió una fuerte influencia

capacitiva prácticamente a cualquier valor de frecuencia. Los compuestos fabricados con HGs H25 y M25 presentaron aglomerados con mayor por unidad de área, mayor tamaño y uniformemente distribuidos. Los datos experimentales generados fueron ajustados al modelo de ley de potencia y medio general de medio efectivo. Se identificaron valores de τ entre 1.4 y 5.1, siendo el compuesto fabricado con M25, el que presentó un mayor valor de τ , mientras que el menor valor se encontró en los compuestos fabricados con HG C750. Los valores de τ fueron interpretados como un reflejo de la red formada en la matriz asociada a materiales particulados con resistencia de contacto alta. Los valores de ϕ_c fueron menores (3.8% p/p) y las conductividades eléctricas mayores para los compuestos con HGs de mayor tamaño (M25 y H25), asociado a su mayor tamaño de partícula y la formación de aglomerados interconectados en la matriz, lo cual fue evidente en las microscopías ópticas en la mesoescala. Ambos modelos, la ley de Potencia y el modelo del medio general efectivo, produjeron valores similares del límite de percolación, aunque el modelo GEM captura de modo más completo la curva eléctrica del compuesto. La interpretación de los parámetros del modelo GEM, indicó que la fase dispersa de los compuestos está asociada a formas de disco y a un tipo de red granular. Se establecieron relaciones entre las propiedades fisicoquímicas de las HGs y sus propiedades eléctricas. En este sentido, se encontró que las propiedades eléctricas del material compuesto está determinado por varios factores (es multifactorial), y se ve influenciado en mayor medida por el tamaño de la partícula. Se observó una dependencia entre la relación C/O y la conductividad del material, con valores de conductividad más altos para menor cantidad grupos oxigenados. Se infirió que esto puede deberse a la presencia de grupos funcionales con oxígeno que influyen negativamente en el transporte de carga en el material. A pesar de observar en otros estudios, la influencia de parámetros como A_{BET} y n en la conductividad eléctrica, estos efectos fueron enmascarados por la influencia del tamaño de partícula y relación C/O en el material compuesto. Los parámetros de ajuste obtenidos de los modelos eléctricos coadyuvaron a asociar los parámetros estructurales a los resultados de conductividad eléctrica. En estos sentido, el estudio indicó que un mayor tamaño de aglomerado y densidad, promueve la conductividad eléctrica de los compuestos. Los mayores tamaños de aglomerados (120 μm) se obtuvieron con las HGs de mayor D_e (H25 y M25). Los resultados proponen al tamaño lateral de la hoja (D_e) como principal modulador de las propiedades eléctricas del material.

APÉNDICE A. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE FABRICACIÓN DEL COMPUESTO

De manera preliminar, con el fin de decidir el método de fabricación a emplear, al inicio de este trabajo se evaluaron cuatro métodos para la dispersión de las HGs en el compuesto, con el fin de discernir una para su uso en el resto del trabajo. Para ello, se prepararon compuestos de HG/epoxídica mediante cuatro métodos de procesamiento. Cada método presentó variaciones en parámetros como el tiempo y tipo de dispersión de HG empleada, así como la asistencia o no de disolvente en la dispersión. Las características de cada método se enlistan en la Tabla A.1. Para esta parte de la investigación, todos los compuestos fueron preparados empleando las HG del tipo M25 a una concentración fija del 6 % p/p.

Tabla A.1 Métodos de procesamiento inicialmente evaluados para la preparación de los materiales compuestos.

Método	Método de dispersión	Condiciones de dispersión	Condiciones de agitación
PS	Punta ultrasónica (PS)	30 min en PS	Mecánica 15 min a 50 °C
B+PS	Baño ultrasónico (B) + punta ultrasónica (PS)	30 min en B y 1 h en PS	Mecánica 15 min a 50 °C
BAc	Baño ultrasónico (B)	1 h en B	Mecánica 24 h a 50 °C En acetona (0.1 mg/ml)
Cal	Calandra (Cal)	Espacio entre R1 y R2: 13 µm Espacio entre R2 y R3: 5µm Velocidad de los rodillos: 85, 180, 369 (RPM)	Mecánica 15 min a 50 °C

En cada método, la mezcla de HG/resina epoxídica fue agitada mecánicamente durante 30 min a 50 °C de temperatura en una parrilla de agitación, previo al proceso de dispersión. En el primer método de fabricación (PS) se utilizó únicamente la punta ultrasónica como método de dispersión. La punta ultrasónica fue usada empleando un tercio de su potencia nominal (225 W) a 70 kHz durante 60 min, con 30 s de descanso por cada 30 s de dispersión, para un total de 30 min efectivos. En el segundo método (B+PS) se agregó un proceso de dispersión en baño ultrasónico (30 min)

previo al uso de la punta ultrasónica (1 h tiempo efectivo) en condiciones análogas al método PS. El baño ultrasónico se usó a una potencia de 110 W y una frecuencia de 40 KHz. El baño ultrasónico utilizado fue un Branson modelo CPX2800 con un volumen de agua de 2.8 l. En el tercer método (BAc) se mezcló acetona como disolvente para promover la dispersión, con la resina epoxídica y las HGs. El compuesto se sometió a un proceso de dispersión en baño ultrasónico durante 60 min, para luego permanecer en agitación mecánica a ~70 rpm a 50 °C durante 24 h. El tiempo de agitación se usó para eliminar el disolvente presente en el compuesto. El cuarto método empleado realizó un proceso de dispersión por calandra (Cal). La separación de rodillos y las revoluciones por minuto (RPM) se seleccionaron tomando como referencia estudios previos realizados por el grupo de trabajo. Se empleó un espaciamiento entre rodillo 1 (R1) y rodillo 2 (R2) de 13 μm y una distancia entre R2 y el rodillo 3 (R3) de 5 μm . Se fijó una velocidad constante de rodillos de 85, 180 y 369 RPM para R1, R2 y R3 respectivamente. Cada método fue sometido a un proceso de curado y post-curado de acuerdo con las especificaciones del fabricante, ver sección 2.2. Los resultados de las mediciones de conductividad eléctrica a los materiales compuesto HG/epoxídica a 6 % p/p se muestran en la Figura A.1. En la Figura se muestran mayores valores de conductividad para los métodos B+PS y Cal, presentando en promedio dos órdenes de magnitud mayores con respecto a los otros dos métodos.

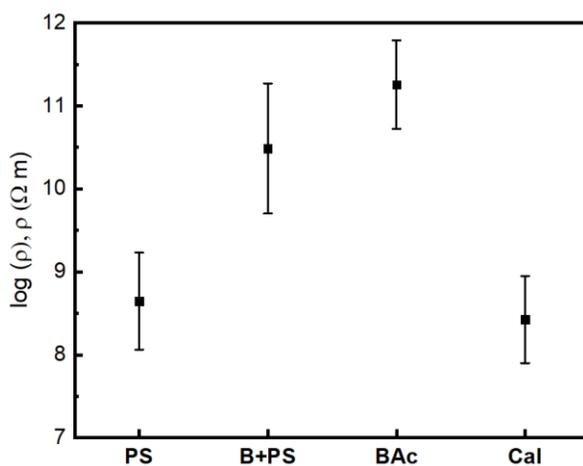


Figura A.1. Resistividad eléctrica de los compuestos en función de los métodos de procesamiento iniciales evaluados.

Para evaluar en mejor medida la dispersión se realizó análisis de microscopía óptica para observar en la mesoescala la distribución de los aglomerados presentes en los compuestos de HG/epoxídica. En la Figura A.2 se observan las micrografías obtenidas para las HGs de acuerdo con el método de

fabricación. En dicha figura se perciben un mayor número de aglomerados y de mayor tamaño para los métodos los procesamientos con solamente punta sónica (PS, Fig. A.2a) y aún mayores para los compuestos cuyo procesamiento fue asistido por dispersión en acetona (BAc, Fig. A.2c). El método que utilizó de modo secuencial el baño y la punta ultrasónicas (B+PS, Fig. A.2b) produce aglomerados de tamaño moderado (40-80 μm) bien distribuidos en la matriz polimérica. Por otro lado, el procesamiento con calandra (Cal, Fig. A.2d) produce los aglomerados más pequeños y mejor distribuidos.

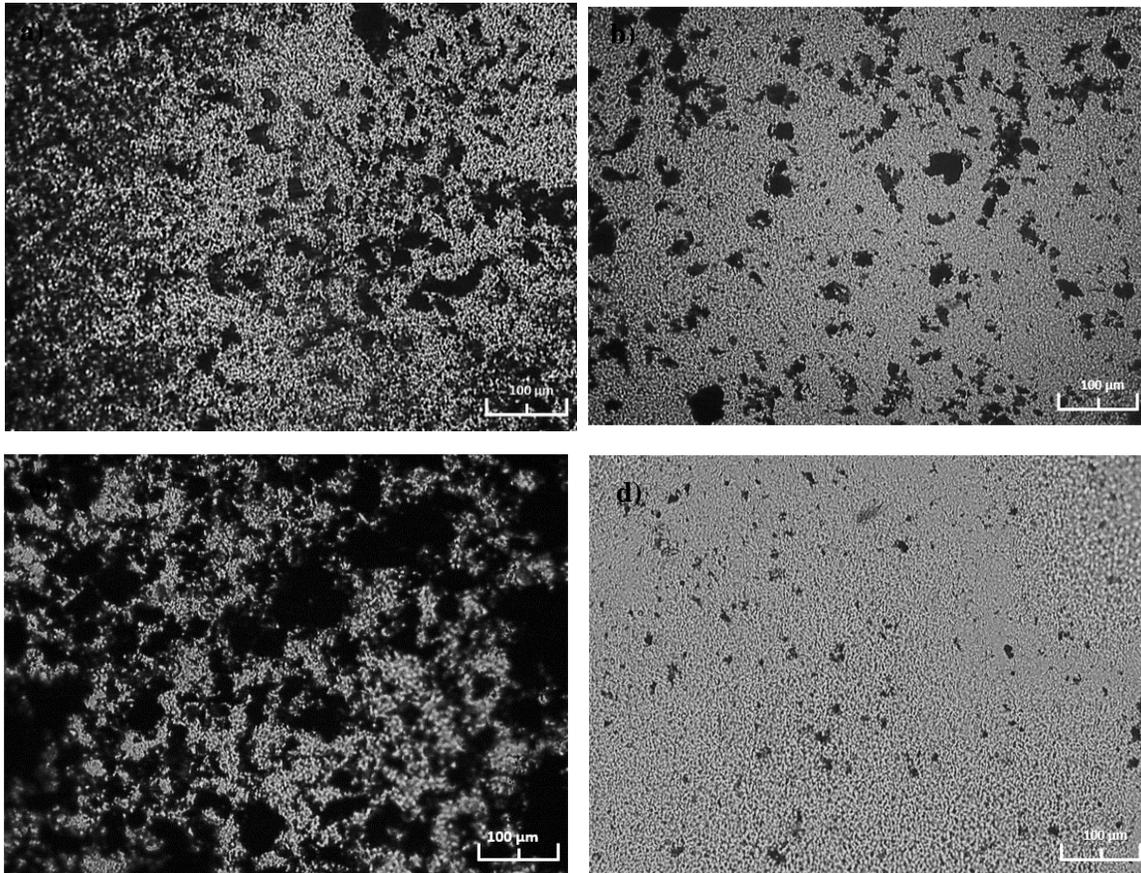


Figura A.2. Imágenes de las películas de nanocompuestos observadas mediante microscopía óptica (10x) para los diferentes métodos de procesamiento. a) PS, b) B+PS, c) BAc, d) Cal.

Al respecto, Wei et al. [12] señalan que el procesamiento del material compuesto influye en la distribución de las partículas en la matriz, y sus resultados sugieren el uso un mayor tiempo de sonicación como parte de una distribución más homogénea. Sin embargo, la energía ultrasónica proporcionada al sistema, dada por potencia (W) por unidad de tiempo (s) entre el volumen en dispersión ultrasónica (l), puede generar fractura de la HG y reducción en su tamaño de hoja [12,

75,100]. Otros estudios señalan las ventajas del uso de calandra para la dispersión de materiales particulados, especialmente materiales termofijos de alta viscosidad [11, 77,115,116].

La Fig. A.3 muestra los mapeos espaciales de resistencia eléctrica de los compuestos HG/epoxídica a diferentes métodos de procesamiento. Mediante el estudio de la distribución espacial de la resistencia en el material compuesto se infiere la presencia de aglomerados. Para facilitar la comparación visual directa, el rango del espectro de colores de todos los mapas corresponde exactamente a tres órdenes de magnitud de R . Se observan menores valores de resistencia eléctrica para los métodos B+PS y Cal, en concordancia con los valores obtenidos para la conductividad DC. Sin embargo, los valores obtenidos del método de calandra no concuerdan con los valores de conductividad en DC, por lo que este método se repetirá a fin de verificar la reproducibilidad de los resultados. Al respecto, en las Figuras A.3a (PS) y A.3c (BAc) se muestran varias zonas con resistencias muy elevadas, indicando carencias de HGs en dichas zonas. Para las Figuras A.3b (B+PS) y A.3d (Cal) se observan valores de resistencia menores y con menor variación en los tonos.

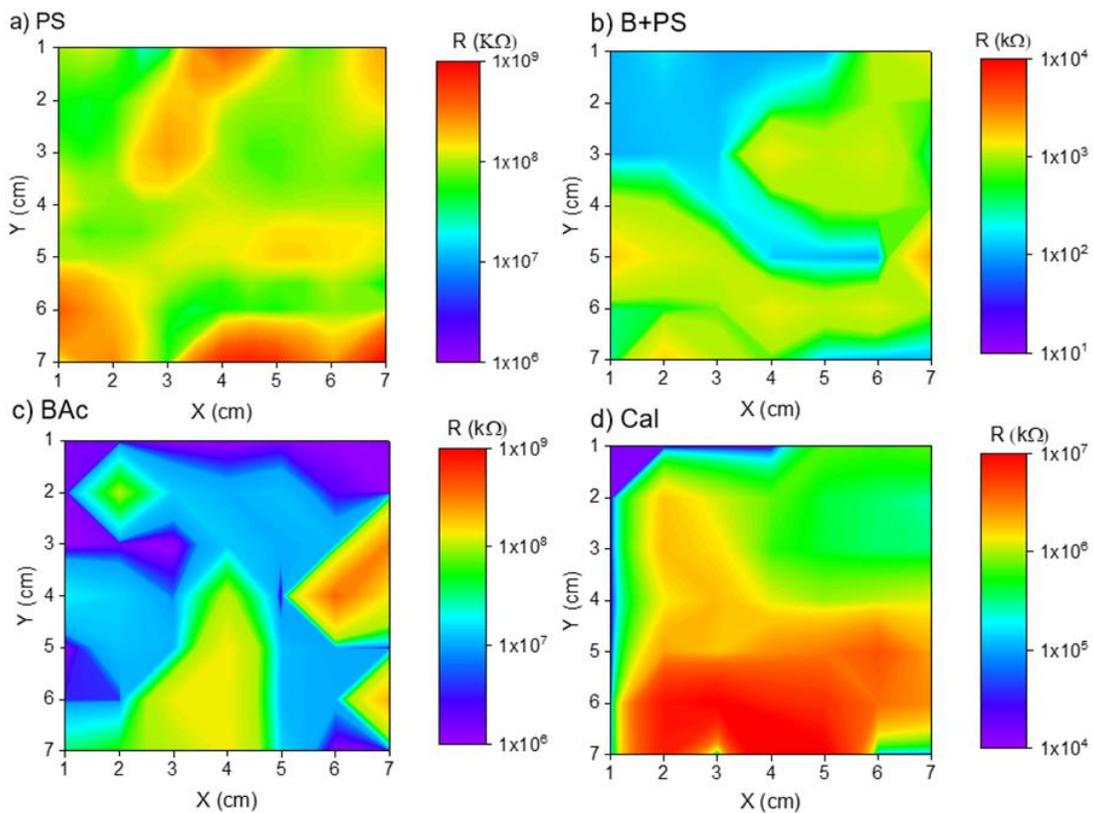


Figura A.2. Mapa espacial de resistencia para los diferentes métodos aplicados para la fabricación de compuestos HG/epoxídica a) PS, b) B+PS, c) BAc, d) Cal.

Los resultados observados a través del estudio de mapeo eléctrico señalan una distribución más homogénea para B+PS y para Cal, en concordancia con la red observada en el análisis de microscopía óptica (Fig. A.2). De acuerdo con estos resultados, aglomerados de HGs relativamente finos o de tamaño moderado, pero homogéneamente distribuidos, producen las conductividades eléctricas efectivas más altas en el compuesto. De igual manera la resistencia eléctrica señalada por las pruebas de conductividad identifica a los métodos B+PS y Cal como los métodos que mejor promueven la formación de caminos percolativos. Los resultados que se observan en los estudios de conductividad y micrografía óptica señalan al método de dispersión por molino de 3 rodillos como el método para el procesamiento de compuestos.

REFERENCIAS

- [1] N.A. Koratkar, Graphene in composite materials: synthesis, characterization and applications, DEStech Publications Inc, Pennsylvania, 2013, 86-97.
- [2] A.K. Geim, K.S. Novoselov. The rise of graphene, Nat Mater. 6, 183-191, 2007.
- [3] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee. Recent advances in graphene based polymer composites, Progress in Polymer Science 35, 1350-1375, 2010.
- [4] F. Zhang, K. Yang, G. Liu, Y. Chen, M. Wang, S. Li, R. Li. Recent Advances on Graphene: Synthesis, Properties, and Applications, Compos Part A Appl Sci Manuf. 107051, 2022.
- [5] A.F. Ismail, P.S. Goh, Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications, Elsevier, Ámsterdam, 2018, 14-17.
- [6] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff. Graphene-based composite materials, Nature. 442, 282-286, 2006.
- [7] X. Yu, W. Zhang, P. Zhang, Z. Su. Fabrication technologies and sensing applications of graphene-based composite films: Advances and challenges, Biosens Bioelectron. 89, 72-84, 2017.
- [8] Dycotec Material, Conductive Graphene Link. Disponible en: [<https://www.dycotecmaterials.com/products/graphene/>] Consultado 22-Oct-22.
- [9] P. Govindaraj, A. Sokolova, N. Salim, S. Juodkazis, F.K. Fuss, B. Fox, N. Hameed. Distribution states of graphene in polymer nanocomposites: A review, Compos B Eng. 226, 109353, 2021.
- [10] N.D. Alexopoulos, Z. Paragkamian, P. Poulin, S.K. Kourkoulis. Fracture related mechanical properties of low and high graphene reinforcement of epoxy nanocomposites, Compos Sci Technol. 150, 194-204, 2017.

- [11] L.C. Tang, Y.J. Wan, D. Yan, Y.B. Pei, L. Zhao, Y.B. Li, L. Bin Wu, J.X. Jiang, G.Q. Lai. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites, *Carbon* 60, 16-27, 2013.
- [12] J. Wei, R. Atif, T. Vo, F. Inam. Graphene Nanoplatelets in Epoxy System: Dispersion, Reaggregation, and Mechanical Properties of Nanocomposites, *J Nanomater.* 2015, 1-13, 2015.
- [13] R.J. Young, M. Liu, I.A. Kinloch, S. Li, X. Zhao, C. Vallés, D.G. Papageorgiou. The mechanics of reinforcement of polymers by graphene nanoplatelets, *Compos Sci Technol.* 154, 110-116, 2018.
- [14] A.J. Marsden, D.G. Papageorgiou, C. Vallés, A. Liscio, V. Palermo, M.A. Bissett, R.J. Young, I.A. Kinloch. Electrical percolation in graphene-polymer composites, *2D Mater.* 5, 1-19, 2018.
- [15] T.W. Chou, L. Gao, E.T. Thostenson, Z. Zhang, J.H. Byun. An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites, *Compos Sci Technol.* 70, 1-19, 2010.
- [16] S.L. Woo, W.H. Akeson, B. Levenetz, R.D. Coutts, J. V. Matthews, D. Amiel. Potential application of graphite fiber and methyl methacrylate resin composites as internal fixation plates, *J Biomed Mater Res.* 8, 321-338, 1974.
- [17] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature.* 318, 162-163, 1985.
- [18] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354, 56-58, 1991.
- [19] J. Phiri, P. Gane, T.C. Maloney. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites, *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol.* 215, 9-28, 2017.
- [20] A. Bianco, H.M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, et al. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon* 65, 1-6, 2013.

- [21] Z. Zhang, L.H. Klausen, M. Chen, M. Dong. Electroactive Scaffolds for Neurogenesis and Myogenesis: Graphene-Based Nanomaterials, *Small*. 14, 1801983, 2018.
- [22] B. Partoens, F.M. Peeters. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 74, 1-11, 2006.
- [23] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene, *Phys Rep*. 473, 51-87, 2009.
- [24] A. Jorio, M.S. Dresselhaus, R. Saito, G. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene related systems, John Wiley & Sons, New York, 2011, 65-80.
- [25] A. Ali, Y.W. Chiang, R.M. Santos. X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions, *Minerals*. 12, 1-25, 2022.
- [26] F.T. Johra, J.W. Lee, W.G. Jung. Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *J. Ind. and Eng. Chem*. 20, 2883-2887, 2014.
- [27] 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 Spectros Relat Phenomena*. 195, 145-154, 2014.
- [28] A.L. Patterson. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*. 56, 978-982, 1939.
- [29] M. Faraldos, C. Goberna. Técnicas de análisis y caracterización de materiales (2a. ed.), Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2009, 22-87.
- [30] M. Jaroniec, M. Kruk, A. Sayari. Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular, Elsevier, Amsterdam 1998, 32-36.
- [31] M. Thommes, K. Kaneko, A. v. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*. 87, 1051-1069, 2015.

- [32] V.B. Mohan, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya. Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area analysis of different graphene materials: A comparison to their structural regularity and electrical properties, *Solid State Commun.* 320, 2020.
- [33] A. Kovtun, E. Treossi, N. Mirotta, A. Scidà, A. Liscio, M. Christian, F. Valorosi, A. Boschi, et al. Benchmarking of graphene-based materials: Real commercial products versus ideal graphene, *2d Mater.* 6, 1-23, 2019.
- [34] F.A. Rosli, H. Ahmad, K. Jumbri, A.H. Abdullah, S. Kamaruzaman, N.A. Fathihah Abdullah. Efficient removal of pharmaceuticals from water using graphene nanoplatelets as adsorbent, *R Soc Open Sci.* 8, 201076, 2021.
- [35] A. Kovtun, E. Treossi, N. Mirotta, A. Scidà, A. Liscio, M. Christian, F. Valorosi, A. Boschi, et al. Benchmarking of graphene-based materials: real commercial products versus ideal graphene, *2d Mater.* 6, 1-23, 2019.
- [36] D.S. Lee, C. Riedl, B. Krauss, K. von Klitzing, U. Starke, J.H. Smet. Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of Epitaxial Graphene Transferred to SiO₂, *Nano Lett.* 8, 4320-4325, 2008.
- [37] D.L. Silva, J.L.E. Campos, T.F.D. Fernandes, J.N. Rocha, L.R.P. Machado, E.M. Soares, D.R. Miquita, H. Miranda, et al. Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes, *Carbon* 161, 181-189, 2020.
- [38] M. Strankowski, D. Włodarczyk, Ł. Piszczyk, J. Strankowska. Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studies, *Journal of Spectroscopy.* 2016, 1-6, 2016.
- [39] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene, *Phys Rep.* 473, 51-87, 2009.
- [40] R.R. Jones, D.C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, V.K. Valev. Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers, *Nanoscale Res Lett.* 14, 1-34, 2019.
- [41] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys Rev Lett.* 97, 187401, 2006.

- [42] C. Backes, K.R. Paton, D. Hanlon, S. Yuan, M.I. Katsnelson, J. Houston, R.J. Smith, D. McCloskey, et al. Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets, *Nanoscale*. 8, 4311-4323, 2016.
- [43] V. Kumar, A. Kumar, D.J. Lee, S.S. Park. Estimation of number of graphene layers using different methods: A focused review, *Materials*. 14, 1-22, 2021.
- [44] Y. Hwangbo, C.K. Lee, A.E. Mag-Isa, J.W. Jang, H.J. Lee, S.B. Lee, S.S. Kim, J.H. Kim. Interlayer non-coupled optical properties for determining the number of layers in arbitrarily stacked multilayer graphenes, *Carbon* 77, 454-461, 2014.
- [45] F. Tuninstra, J.L. Koenig. Raman spectrum of graphite, *Journal of Chemical Physics*. 53, 1126-1130, 1970.
- [46] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes, *Adv Phys*. 60, 413-550, 2011.
- [47] H. Suzuura, T. Ando. Zone-Boundary Phonon in Graphene and Nanotube, *J. Phys. Soc. Jpn*. 77, 1-11, 2008.
- [48] T. Cui, S. Mukherjee, C. Cao, P.M. Sudeep, J. Tam, P.M. Ajayan, C.V. Singh, Y. Sun, et al. Effect of lattice stacking orientation and local thickness variation on the mechanical behavior of few layer graphene oxide, *Carbon* 136, 168-175, 2018.
- [49] C. Damm, T.J. Nacken, W. Peukert. Quantitative evaluation of delamination of graphite by wet media milling, *Carbon* 81, 284-294, 2015.
- [50] A. Kovtun, D. Jones, S. Dell'Elce, E. Treossi, A. Liscio, V. Palermo. Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy, *Carbon* 143, 268-275, 2019.
- [51] X. Chen, X. Wang, D. Fang. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 28, 1048-1058, 2020.
- [52] D. Fang, F. He, J. Xie, L. Xu. Calibration of binding energy positions with C1s for XPS results, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci*. 35, 711-718, 2020.

- [53] G.P. López, D.G. Castner, B.D. Ratner. XPS O 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups, *Surface and Interface Analysis*. 17, 267-272, 1991.
- [54] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, M.A. Atieh. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods, *Ceram Int*. 45, 14439-14448, 2019.
- [55] S. Kirkpatrick. Percolation and Conduction, *Rev Mod Phys*. 45, 574-588, 1973.
- [56] R. Taherian. Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites, *Compos Sci Technol*. 123, 17-31, 2016.
- [57] A. Kausar, R. Taherian. Electrical conductivity behavior of polymer nanocomposite with carbon nanofillers, in: *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2018, 41-72.
- [58] K. Wei, T.P. Leng, Y.C. Keat, H. Osman, M. Sullivan, V.C. Hong, L.B. Ying, M.S.M. Rasidi. Comparison study: The effect of unmodified and modified graphene nano-platelets (GNP) on the mechanical, thermal, and electrical performance of different types of GNP-filled materials, *Polym Adv Technol*. 32, 3588-3608, 2021.
- [59] Q. Meng, J. Jin, R. Wang, H.C. Kuan, J. Ma, N. Kawashima, A. Michelmoro, S. Zhu, et al. Processable 3-nm thick graphene platelets of high electrical conductivity and their epoxy composites, *Nanotechnology*. 25, 1-12, 2014.
- [60] R. Moriche, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, S.G. Prolongo, A. Ureña. Electrically conductive functionalized-GNP/epoxy based composites: From nanocomposite to multiscale glass fibre composite material, *Compos B Eng*. 98, 49-55, 2016.
- [61] J. Li, J.K. Kim. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets, *Compos Sci Technol*. 67, 2114-2120, 2007.
- [62] W. Dong, M. Zhao, F.-L. Jin, S.-J. Park. Enhanced electrical conductivity and electromagnetic shielding efficiency of epoxy resin using graphene nanoplatelets, *Korean Journal of Chemical Engineering* 39, 1968-1974, 2022.

- [63] Q. Meng, S. Araby, J.A. Oh, A. Chand, X. Zhang, V. Kenelak, J. Ma, T. Liu, J. Ma. Accurate self-damage detection by electrically conductive epoxy/graphene nanocomposite film, *J Appl Polym Sci.* 138, 1-12, 2021.
- [64] T. Xia, D. Zeng, Z. Li, R.J. Young, C. Vallés, I.A. Kinloch. Electrically conductive GNP/epoxy composites for out-of-autoclave thermoset curing through Joule heating, *Compos Sci Technol.* 164, 304-312, 2018.
- [65] S.G. Prolongo, R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, A. Ureña. Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins, *Eur Polym J.* 61, 206-214, 2014.
- [66] L. Yue, G. Pircheraghi, S.A. Monemian, I. Manas-Zloczower. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets - Dispersion and synergy effects, *Carbon* 78, 268-278, 2014.
- [67] A. Alipour, T. Giffney, R. Lin, K. Jayaraman. Effects of matrix viscosity on morphological and rheological properties and the electrical percolation threshold in graphene/epoxy nanocomposites, *Express Polym Lett.* 15, 541-553, 2021.
- [68] F. Wang, L.T. Drzal, Y. Qin, Z. Huang. Effects of functionalized graphene nanoplatelets on the morphology and properties of epoxy resins, *High Perform Polym.* 28, 525-536, 2016.
- [69] U. Szeluga, S. Pusz, B. Kumanek, K. Olszowska, A. Kobylukh, B. Trzebicka. Effect of graphene filler structure on electrical, thermal, mechanical, and fire retardant properties of epoxy-graphene nanocomposites-a review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 46, 152-187, 2021.
- [70] M. Monti, M. Rallini, D. Puglia, L. Peponi, L. Torre, J.M. Kenny. Morphology and electrical properties of graphene-epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods, *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 46, 166-172, 2013.
- [71] I. Pérez, S. Flores, C. Ortiz, M. Rivero, J.E. Corona, A.I. Oliva, F. Avilés. Processing-structure-property relationship of multilayer graphene sheet thermosetting nanocomposites manufactured by calendaring, *Polym Compos.* 43, 2150-2162, 2022.

- [72] S. Chandrasekaran, C. Seidel, K. Schulte. Preparation and characterization of graphite nanoplatelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties, *Eur Polym J.* 49, 3878-3888, 2013.
- [73] S. Chandrasekaran, C. Seidel, K. Schulte. Preparation and characterization of graphite nanoplatelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties, *Eur Polym J.* 49, 3878-3888, 2013.
- [74] J. Wei, R. Atif, T. Vo, F. Inam. Graphene Nanoplatelets in Epoxy System: Dispersion, Reaggregation, and Mechanical Properties of Nanocomposites, *J Nanomater.* 2015, 1-11, 2015.
- [75] B. Zhang, T. Chen, L. Wang, B. Yang. Study on ultrasonic dispersion of graphene nanoplatelets, *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials.* 50, 08133-08139, 2019.
- [76] A. O'Neill, U. Khan, P.N. Nirmalraj, J. Boland, J.N. Coleman. Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents, *The Journal of Physical Chemistry C.* 115, 5422-5428, 2011.
- [77] R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, M.J. Sayagués, A. Ureña. Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods, *Compos B Eng.* 72, 199-205, 2015.
- [78] M.T. Müller, K. Hilarius, M. Liebscher, D. Lellinger, I. Alig, P. Pötschke. Effect of graphite nanoplate morphology on the dispersion and physical properties of polycarbonate based composites, *Materials.* 10, 1-23, 2017.
- [79] X.F. Sánchez-Romate, V. Saiz, A. Jiménez-Suárez, M. Campo, A. Ureña. The role of graphene interactions and geometry on thermal and electrical properties of epoxy nanocomposites: A theoretical to experimental approach, *Polym Test.* 90, 106638, 2020.
- [80] J.G. Um, Y.S. Jun, H. Alhumade, H. Krithivasan, G. Lui, A. Yu. Investigation of the size effect of graphene nano-platelets (GnPs) on the anti-corrosion performance of polyurethane/GnP composites, *RSC Adv.* 8, 17091-17100, 2018.

- [81] H. Sutar, B. Mishra, P. Senapati, R. Murmu, D. Sahu. Mechanical, thermal, and morphological properties of graphene nanoplatelet-reinforced polypropylene nanocomposites: Effects of nanofiller thickness, *Journal of Composites Science*. 5, 1-18, 2021.
- [82] T. Hammer, W. Netkueakul, P. Zolliker, C. Schreiner, R. Figi, O. Braun, J. Wang. Composites of epoxy and graphene-related materials: Nanostructure characterization and release quantification, *NanoImpact*. 20, 100266, 2020.
- [83] A.R. Ravindran, C. Feng, S. Huang, Y. Wang, Z. Zhao, J. Yang. Effects of graphene nanoplatelet size and surface area on the AC electrical conductivity and dielectric constant of epoxy nanocomposites, *Polymers*. 10, 19-35, 2018.
- [84] Z. Zabihi, H. Araghi. Monte Carlo simulations of effective electrical conductivity of graphene/poly(methyl methacrylate) nanocomposite: Landauer-Buttiker approach, *Synth Met*. 217, 87-93, 2016.
- [85] W.S. Bao, S.A. Meguid, Z.H. Zhu, Y. Pan, G.J. Weng. A novel approach to predict the electrical conductivity of multifunctional nanocomposites, *Mechanics of Materials*. 46, 129-138, 2012.
- [86] Y. Wang, J.W. Shan, G.J. Weng. Percolation threshold and electrical conductivity of graphene-based nanocomposites with filler agglomeration and interfacial tunneling, *J Appl Phys*. 118, 1-10, 2015.
- [87] A. Voet, Wm.N. Whitten, F.R. Cook. Electron tunneling in carbon blacks, *Kolloid-Zeitschrift Und Zeitschrift Für Polymere*. 201, 39-46, 1965.
- [88] A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 53, 6209-6214, 1996.
- [89] D.S. Mc Lachlan. An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures, *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 20, 865-877, 1987.
- [90] D.S. McLachlan. The percolation exponents for electrical and thermal conductivities and the permittivity and permeability of binary composites, *Physica B Condens Matter*. 606, 2021.

- [91] D.S. McLachlan, G. Sauti. The AC and DC conductivity of nanocomposites, *J Nanomater.* 2007, 2007.
- [92] Charles W. Tobias. *Advances in electrochemistry and electrochemical Engineering*, Interscience, Nueva York, 1962.
- [93] M. Lee. *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*, *MRS Bull.* 42, 163, 2017.
- [94] F.T. Johra, J.W. Lee, W.G. Jung. Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *J. of Ind Eng. Chem.* 20, 2883-2887, 2014.
- [95] D.G. Lamas, M. de Oliveira Neto, G. Kellermann, A.F. Craievich. *X-Ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials*, *Micro and nano tech.* 5, 111-181, 2017.
- [96] Y. Li, J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, Q. Wang, L. Sun, Z. Guo. Poly(propylene) nanocomposites containing various carbon nanostructures, *Macromol Chem Phys.* 212, 2429-2438, 2011.
- [97] G. Cao. *Multi-functional Epoxy / Graphene Nanoplatelet Composites*, PhD Thesis. 160, 2016.
- [98] P.C. Braga, D. Ricci. *Atomic force microscopy: biomedical methods and applications*, Springer Science & Business Media, 2004.
- [99] V. Kumar, T. Hanel, L. Giannini, M. Galimberti, U. Giese. Graphene reinforced synthetic isoprene rubber nanocomposites, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe.* 67, 38-46, 2014.
- [100] Z. Baig, O. Mamat, M. Mustapha, A. Mumtaz, K.S. Munir, M. Sarfraz. Investigation of tip sonication effects on structural quality of graphene nanoplatelets (GNPs) for superior solvent dispersion, *Ultrason Sonochem.* 45, 133-149, 2018.
- [101] J. Diaz, G. Paolicelli, S. Ferrer, F. Comin. Separation of the sp³ and sp² components in the C1s photoemission spectra of amorphous carbon films, *Phys Rev B.* 54, 8064, 1996.
- [102] L. Sun, W.J. Boo, J. Liu, A. Clearfield, H.J. Sue, N.E. Verghese, H.Q. Pham, J. Bicerano. Effect of nanoplatelets on the rheological behavior of epoxy monomers, *Macromol Mater Eng.* 294, 103-113, 2009.
- [103] Z. Li, T.J.A. Slater, X. Ma, Y. Yu, R.J. Young, T.L. Burnett. The taxonomy of graphite nanoplatelets and the influence of nanocomposite processing, *Carbon* 142, 99-106, 2019.

- [104] S.G. Prolongo, R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, A. Ureña. Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins, *Eur Polym J.* 61, 206-214, 2014.
- [105] R.J. Parrington. Fractographic features are critical to failure analysis of metals and plastics, *Practical Failure Analysis.* 2, 16-19, 2002.
- [106] L.Y. Matzui, L.L. Vovchenko, Y.S. Perets, O.A. Lazarenko. Electrical conductivity of epoxy resin filled with graphite nanoplatelets and boron nitride, *Materwiss Werksttech.* 44, 254-258, 2013.
- [107] A. Balam, R. Pech-Pisté, Z.V. Nava, F. Gamboa, A. Castillo-Atoche, Z. Valdez-Nava, F. Avilés. A Comparative Study of the Electrical and Electromechanical Responses of Carbon Nanotube/Polypropylene. *Composites in Alternating and Direct Current, Sensors* 484, 1-14, 2022.
- [108] R. Hashemi, G.J. Weng. A theoretical treatment of graphene nanocomposites with percolation threshold, tunneling-assisted conductivity and microcapacitor effect in AC and DC electrical settings, *Carbon* 96, 474-490, 2016.
- [109] I. Mutlay, L.B. Tudoran. Percolation behavior of electrically conductive graphene nanoplatelets/polymer nanocomposites: Theory and experiment, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 22, 413-433, 2014.
- [110] J. Wei, T. Vo, F. Inam. Epoxy/graphene nanocomposites-processing and properties: a review, *RSC Adv.* 5, 73510-73524, 2015.
- [111] Z. Anwar, A. Kausar, I. Rafique, B. Muhammad. Advances in Epoxy/Graphene Nanoplatelet Composite with Enhanced Physical Properties: A Review, *Polymer - Plastics Technology and Engineering.* 55, 643-662, 2016.
- [112] R. Taherian. Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites, *Compos Sci Technol.* 123, 17-31, 2016.
- [113] A. Razaq, F. Bibi, X. Zheng, R. Papadakis, S.H.M. Jafri, H. Li. Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications, *Materials.* 15, 1-26, 2022.

- [114] J. Li, J.K. Kim. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets, *Compos Sci Technol.* 67, 2114-2120, 2007.
- [115] S. Chatterjee, J.W. Wang, W.S. Kuo, N.H. Tai, C. Salzmann, W.L. Li, R. Hollertz, F.A. Nüesch, et al. Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites, *Chem Phys Lett.* 531, 6-10, 2012.
- [116] S. Chandrasekaran, C. Seidel, K. Schulte. Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties, *Eur Polym J.* 49, 3878-3888, 2013.