CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

"MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE GRAFENO Y DERIVADOS A PARTIR DE GRAFITO Y SU INCURSIÓN EN LA OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLÍMERO/GRAFENO"

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

PRESENTA:

LORENA IDALY LABRA LÓPEZ

SALTILLO, COAHUILA SEPTIEMBRE 2012

CENTRO DE INFORMACIÓN
04 SEP 2012
RECIBIDO

119

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

"MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE GRAFENO Y DERIVADOS A PARTIR DE GRAFITO Y SU INCURSIÓN EN LA OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLÍMERO/GRAFENO"

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

PRESENTA:

LORENA IDALY LABRA LÓPEZ

ASESOR:

DRA. RAQUEL LEDEZMA RODRÍGUEZ

SALTILLO, COAHUILA **SEPTIEMBRE 2012**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

"MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE GRAFENO Y DERIVADOS A PARTIR DE GRAFITO Y SU INCURSIÓN EN LA OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLÍMERO/GRAFENO"

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

PRESENTA:

LORENA IDALY LABRA LÓPEZ

EVALUADORES:

DR. JOSÉ MANUEL MATA PADILLA **M.C PABLO ACUÑA VAZQUEZ**

SALTILLO, COAHUILA **AGOSTO 2012**

ÍNDICE **PÁGINA**

Nomenclatura

1. Introducción **1**

2. Revisión Bibliográfica **5**

2.1. Grafeno y sus derivados 6

2.1.1. Métodos Físicos de Obtención 6

2.1.1.1. Exfoliación Mecánica grafito 8

2.1.2. Métodos Químicos 8

2.1.2.1. Deposición Química de Vapor (CVD) 8

2.1.2.2. Descomposición Térmica sobre sustratos de SiC y otros sustratos 12

2.2. Síntesis Química 14

2.2.1. Síntesis del óxido de grafeno 14

2.2.2. Reducción del óxido de grafeno 18

2.2.3. Funcionalización superficial del óxido de grafeno (GO) 21

2.2.4. Propiedades estructurales y físicas del óxido de grafeno reducido (rGO) 24

2.3. Propiedades del Grafeno 26

2.3.1. Propiedades Químicas 28

2.3.2. Propiedades Metálicas 29

2.3.3. Propiedades Extrínsecas 30

2.3.4. Propiedades Electrónicas 31

2.3.5. Propiedades Mecánicas 32

2.3.6. Propiedades Optoelectrónicas 34

2.3.7. Propiedades Termoeléctricas 36

3. Áreas de oportunidad **38**

3.1. Nanocompuestos de Polímero/Grafeno 40

3.1.1 Métodos de Síntesis 44

3.1.1.1. Mezclado en solución 44

3.1.1.2. Mezclado en fundido 45
3.1.1.3. Polimerización in situ 46
3.2. Propiedades 47
3.2.1. Propiedades Mecánicas 47
3.2.2. Propiedades Eléctricas 51
3.2.3. Conductividad Térmica 52
3.2.4. Estabilidad Dimensional 53
3.2.5. Permeación de gas 54
3.2.6. Estabilidad Térmica 55

4. Estado del Arte 56
4.1. Nanocompuestos de Poliestireno/Grafeno 57
4.2. Nanocompuestos de Polietileno/Grafeno 61
4.3. Nanocompuestos de Polipropileno 65
4.4. Nanocompuestos de Poli(metacrilato de metilo) 67
4.5. Nanocompuestos de Poliéster 71
5. Conclusiones y Recomendaciones 75
6. Referencias 78
7. Índice de figuras 84
8. Índice de tablas 86

NOMENCLATURA

AFM: Microscopía de Fuerza Atómica.

CB: Negro de humo.

CN: Nanotubos de carbón.

CVD: Deposición Química de Vapor.

CNF: Nano plaquetas de Grafito.

CTE: Coeficiente de Expansión Térmica.

CMG: Grafeno Modificado Químicamente.

DMF: Dimetil Formamida.

DA: Dodecil Amina.

DA-G: Dodecil Amina Modificada con Grafeno.

EG: Grafito Expandido.

EMI: Interface Electromagnética.

ER: Electro Reológicas.

FGS: Hojas Foliadas de Grafeno.

FLG: Pocas Capas de Grafeno.

G: Grafeno.

GNP: Nano plaquetas de Grafeno.

GO: Oxido de Grafeno.

GNS: Nano Hojas de Grafeno.

GIC: Compuesto Intercalado con Grafito.

GA: Grafito Aldrich.

GN: Grafito Nacional.

HOPG: Grafito Pirolítico Altamente Orientado.

HRTEM: Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.

MWCNT: Nanotubos de carbón con Múltiples Paredes.

MAO: Metil Alumino Oxano.

MD: Dinámica Molecular.

MMD: Montmorillonita Modifica.

NMP: N-Metil-2-Pirrolidona.

rGO: Óxido de Grafeno Reducido.

RPCVD: Plasma Reforzado Remotamente por Deposición de Vapor Químico.

PECVD: Plasma Reforzado por Deposición de Vapor Químico.

PVP: Poli (N-Vinilpirrolidona).

SWCNT: Nanotubos de carbón de pared sencilla.

THF: Tetrahidrofurano.

TS: Resistencia a la Tensión.

TPU: Poliuretano Termoplástico.

TRG: Grafeno Reducido Térmicamente.

UHV: Ultra-Alto Vacío

1. INTRODUCCIÓN

El campo de los nanomateriales está compuesto de una amplia gama de especialidades, donde encontramos la incursión de partículas tanto orgánicas como inorgánicas. Dentro del área de la nanotecnología se ubican los nanocompuestos, los cuales se basan en que al menos uno de sus componentes sea de escala nanométrica. Con la incursión de la nanotecnología es posible tener diversas posibilidades de desarrollo potencial en la industria aeronáutica, automotriz, electrónica, informática, investigación, etc., ya que esta comprende el estudio, diseño, síntesis y aplicación de materiales, a través de la nanoescala. Durante años recientes se ha dado un auge significativo en la síntesis de nanopartículas, entre las de mayor impacto en el área de los materiales tenemos a las base en carbono como son nanotubos de carbono, fullereno, y grafito; éstas durante la última década han llamado la atención, debido a sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y de resistencia entre muchas otras [1]. Entre los compuestos basados en carbono se encuentra el grafeno, el cual se describe en la mayoría de los artículos como un excelente material debido a las propiedades que presenta, comenzando por su área superficial grande, además de la alta conductividad eléctrica y térmica, así como buenas propiedades mecánicas y ópticas, incluso mejores a las que presentan los nanotubos de carbono[2].

Dentro de las nanopartículas precursoras en descubrirse esta el fullereno, una molécula de sesenta átomos de carbono (C_{60}) y con forma de balón de futbol, además de sintetizarse moléculas de carbono parecidas de mayor tamaño. En los noventa se descubrieron los nanotubos de carbono, láminas muy finas de grafito enrolladas en forma de tubo. Finalmente, a principios del presente siglo, se demostró que podían aislarse y manipularse, a partir del grafito, láminas con un espesor de un solo átomo: el grafeno[3].

La investigación sobre el grafeno ha protagonizado un auge desbordante desde 2004. Es ese año, cuando investigadores de la Universidad de Manchester demostraron que las láminas de grafeno se podían obtener de una forma sencilla. El grupo, dirigido por Andre K. Geim y colaboradores, también caracterizó muestras de distintos espesores, y demostró que el número

de portadores de corriente en su interior, electrones o huecos, podía ajustarse mediante electrodos externos [4].

Finalmente en el 2010 se reconoció el trabajo de alrededor de una década y se otorgó el Premio Nobel de Física a Andre Geim y Konstantin Novoselov, quienes realizaron los primeros experimentos sobre el grafeno, un material que desde entonces ha tenido un auge impresionante.

El grafeno es una estructura laminar plana, bidimensional del espesor del orden de un átomo de carbono. La red hexagonal está compuesta por átomos de carbono empaquetados en redes cristalinas tipo panel de abejas, la cual está constituida por átomos de carbono unidos con enlaces σ. Cada átomo de carbono en la red tiene un orbital π que contribuye a la deslocalización de electrones. Este material ha presentado alto potencial y rápido crecimiento en el área de los materiales, su estructura proporciona posibilidades infinitas para modificar y/o funcionalizar su esqueleto de carbono, permitiendo con esto, a pesar de su corta historia, la incursión en diversas áreas, entre ellas la de los polímeros.

Este material bidimensional muestra cristalinidad excepcionalmente alta y de además de buenas propiedades electrónicas, lo que lo hace interesante para su desarrollo y uso como material en diversas industrias. En términos generales, el grafeno representa una clase nueva de los materiales que contiene un sólo átomo de espesor, ofreciendo nuevas incursiones en baja dimensión física, además de ofrecer un terreno con gran área de oportunidad de crecimiento para distintas aplicaciones[5].

El nombre proviene de GRAFITO + ENO que se deriva del grafito y que su estructura puede considerarse como una pila de un gran número de láminas de grafeno superpuestas que forman un cristal 3D. En la estructura cristalina del grafito se observan las interacciones entre las distintas capas de anillos aromáticos. En el grafeno, la longitud de los enlaces carbono-carbono es de aproximadamente 1.42 Å y se considera como el componente estructural básico de todos los demás elementos grafíticos incluyendo el grafito, los nanotubos de carbono y los fullerenos. El grafeno perfecto se constituye exclusivamente de celdas hexagonales (Figura.1); las celdas pentagonales o heptagonales presentes en la red se consideran como defectos, debido a que ante la presencia de una celda pentagonal aislada, el plano se arruga en forma cónica. De la misma forma, la inserción de un heptágono le daría forma de silla. El grafeno es el material con más

potencial de conducción y resistencia que existe en la actualidad, características que lo vislumbran en un futuro como sustituto del silicio en la fabricación de chips en la electrónica integrada[6].

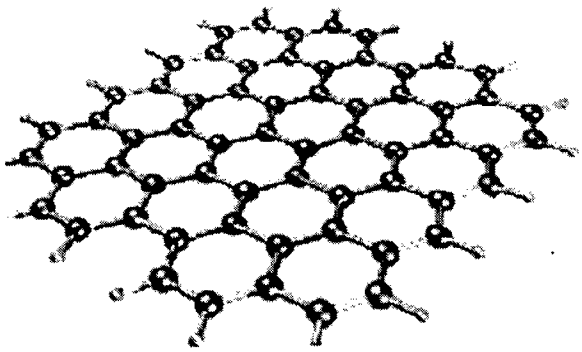


Figura-1. Estructura de grafeno [3].

Existen en la literatura varios métodos de preparación de grafeno y derivados, entre los cuales se encuentran métodos físicos y químicos. El método químico a partir de oxidación de grafito es uno de los que presentan mayor impacto para la obtención de grafeno y derivados a gran escala.

El grafeno ha sido empleado en nanocompuestos poliméricos, mostrando un gran potencial para una amplia gama de aplicaciones. En general, los nanocompuestos de polímero con materiales derivados de grafeno y óxido de grafeno como carga han mostrado mejoras significativas en propiedades como el módulo elástico [7], conductividad eléctrica [8] , resistencia a la tracción y estabilidad térmica [9]. Además, estas mejoras se observan al usar bajas concentraciones de este compuesto debido a la área interfacial grande de estos materiales, por lo que se requieren de pequeñas cantidades[10],[1].

En este trabajo se pretende dar una visión general de los diferentes métodos que pueden emplearse para la obtención del grafeno y sus derivados, así como cuáles de ellos son los más usados, para posteriormente emplearse en la preparación de nanocompuestos, tomando en cuenta que se lleven a cabo con una buena dispersión en matrices poliméricas.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Grafeno y sus derivados.

La historia del grafito data desde hace 6000 años, cuando este era usado por Marican en Europa en el decorado de piezas de alfarería; las investigaciones acerca del grafeno data desde los años 60´s, dónde se descubrió la alta conductividad en el plano basal superior que se presenta en los compuestos que poseen el grafito, en comparación con el gráfito simple [11],[12],[3]. Este hecho despertó curiosidad en la comunidad científica por lo cual se empezaron algunos estudios para saber más acerca de su conductividad eléctrica. Sin embargo el uso del grafeno es relativamente reciente, en el 2004 el físico Andre Geim, de la Universidad de Manchester, junto con Konstantin Novoselov, empezaron el estudio de las capas de grafito obtenidas por el método de exfoliación; este método consiste en pegar un trozo de cinta adhesiva sobre la muestra y jalarla, de esta forma se arrancan las capas más superficiales, que suelen estar dañadas y contaminadas, después se analizó el grafito restante. Posteriormente, estos científicos obtuvieron monocapas cristalinas de grafito, mejor conocido como grafeno, y más tarde con ayuda del profesor español Francisco Guinea del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, y otros dos colegas, Antonio Castro Neto y Nuno Peres, vieron los resultados de K. Novoselov y se dieron cuenta del potencial del material, en dónde los electrones del grafeno se comportan de una manera muy especial, los cuales no se rigen por las ecuaciones que usualmente describen el comportamiento de materiales comunes, como los semiconductores o los metales, sino que son más parecidos a los de partículas difíciles de generar y detectar, para cuyo estudio se construyen gigantescos aceleradores de partículas como el LHC de Ginebra. A pesar del corto tiempo que se ha estudiado este material, el grafeno ha capturado el interés de diversos grupos de científicos alrededor del mundo[13].

Los métodos utilizados para la obtención del grafeno se pueden clasificar en físicos y químicos, entre los primeros mencionados se encuentra la exfoliación del gráfito [14], el cual es uno de los métodos más sencillos y económicos para la obtención del grafeno, sin embargo no se podría utilizar este método para la obtención del grafeno a gran escala.

Dentro de los métodos químicos destaca el de deposición química de vapor conocido como CVD por sus siglas en inglés. No obstante, en el presente caso de estudio se discutirán los métodos de descomposición térmica sobre sustratos de SiC y otros sustratos, además de la síntesis química de óxido de grafeno y su reducción.

2.1.1. Métodos Físicos de Obtención

2.1.1.1. Exfoliación Mecánica de grafito

El grafeno, es una lámina plana de un átomo de espesor formada por átomos de carbono con hibridación sp^2, los cuales se encuentran unidos en una red cristalina con forma de panal de abejas, la cual tiene un área de superficie específica muy grande. El grafito se compone de láminas que se encuentran apiladas una a otra mediante fuerzas de interacción de Van der Waals. A partir de este material ha surgido un interés en la obtención de hojas de grafeno individuales. El desafío de este método es conseguir una dispersión completa y homogénea de las hojas de grafeno individuales en diversos disolventes. Es importante la prevención de la agregación de las hojas de grafeno porque la mayoría de sus propiedades se asocian únicamente con hojas individuales. Al igual que los nanotubos de carbono (CNT) y otros nanomateriales, el reto clave es la síntesis y procesamiento de cantidades industriales de grafeno.

La exfoliación mecánica de grafito, en primera instancia, es un proceso simple en el cual una cantidad mínima de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) (comercialmente disponible) se somete a fuerzas externas físicas para realizar la separación de las capas que forman el grafito. Uno de los métodos, que fue el empleado por Geim en el 2004[15], consiste en pegar el grafito en un fotoprotector e ir quitando capas con ayuda de una cinta adhesiva (Figura 2). Las escamas finas que quedan en el fotoprotector se lavan con acetona y se transfieren a una oblea de silicio.

Tales escamas corresponden a monocapas o unas pocas capas de grafeno. Mientras que la exfoliación mecánica de grafeno usada por Geim y colaboradores ha dejado numerosos descubrimientos del grafeno y de sus propiedades eléctricas, el uso de tal descubrimiento es limitado debido a su baja capacidad de producción, limitada a las pocas escamas que se adhieren a la cinta [3].

Por su parte, Blake et al. [16] demostraron que el grafito puede ser exfoliado en N-metil-pirrolidona para producir monocapas de grafeno sin defectos. Sin embargo, la desventaja de este proceso es el alto costo y el alto punto de ebullición del disolvente que hace que la deposición siguiente del grafeno sea difícil. Mediante la incorporación de pequeñas moléculas entre las capas de grafito se puede reducir e incluso evitar la aglomeración de las láminas una vez que se ha logrado la exfoliación, Lotya et al. [17] utilizaron un agente tensoactivo (dodecil benceno sulfonato sódico, SDBS) para exfoliar grafito en agua y así obtener grafeno. Las monocapas de grafeno se estabilizan con la agregación de una barrera de potencial relativamente grande causada por la repulsión de Coulomb entre los recubrimientos del tensoactivo y las hojas. Las dispersiones son estables, aunque presentan precipitaciones considerables después de más de 6 semanas.

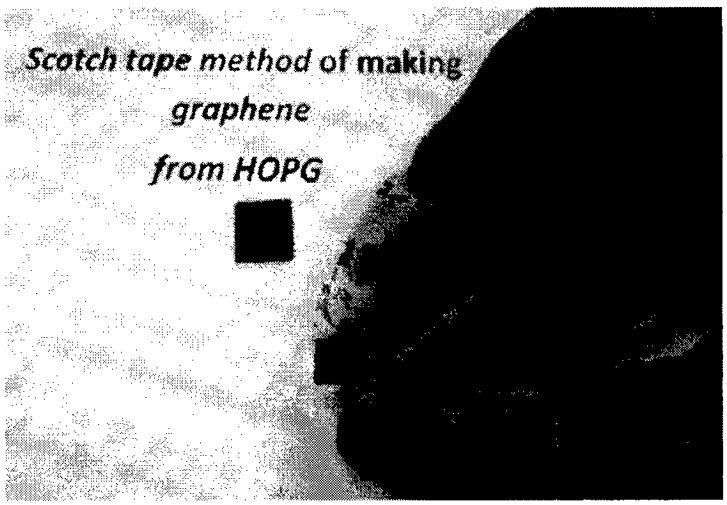


Figura 2. Exfoliación Mecánica del grafeno usando cinta adhesiva. HOPG (Gráfito pirolítico altamente orientado) [3].

2.1.2. Métodos Químicos

Además de los métodos físicos, para producir hojas de grafeno, existen varias rutas químicas entre los que se incluyen el crecimiento epitaxial a ultra-alto vacío (UHV) y el tratamiento térmico de cristales de carburo de silicio (SiC) [18], la deposición química de vapor (CVD) en superficies metálicas [19], las cuáles se emplean principalmente para la obtención de productos de alta pureza y rendimiento. Dentro de éstos, también se encuentra la oxidación del grafito con posterior exfoliación y/o reducción [14]. Los métodos químicos para la obtención de grafeno pueden ofrecer ventajas sobre los métodos físicos, principalmente cuando es necesario obtener un área de mayor cobertura con el grafeno; sin embargo también presentan desventajas importantes, como son el uso de sustratos específicos de alto costo en el caso de UVH, la producción a gran escala usando CVD está limitada o el alcanzar las propiedades máximas del grafeno en el caso de la oxidación del grafito.

2.1.2.1. Deposición Química de Vapor (siglas en inglés CVD)

La técnica de Deposición Química de Vapor es una de las más estudiadas para la obtención de láminas de grafeno de área relativamente grande, este método consiste en pirolizar los gases hidrocarbonados provistos, dentro de una cámara a temperatura alrededor de 1000°C y bajo presión controlada, los cuales se depositaron sobre un sustrato (Ni, Cu). Al emplear esta técnica, el tamaño de la película de grafeno es determinado por el área de la superficie del sustrato a utilizar, el cual también está limitado al tamaño de la cámara. Entre las cuestiones sin resolver en el empleo de esta técnica, está el control del número de capas, sin embargo existe un gran avance en la obtención de capas de grafeno en varios tipos de sustratos de metal con espesor controlado. Después de un ataque químico suave en el sustrato del metal, las capas de grafeno se separan y se pueden transferir a otro substrato, proporcionando alta calidad en las capas de grafeno sin complicados tratamientos mecánicos o químicos.

El mecanismo de crecimiento de grafeno sobre sustratos con una solubilidad de carbono mediana-alta (> 0.1% atómico), tales como Co y Ni, es a través de la difusión del carbono en la película delgada de metal a medida que la temperatura se incrementa y posteriormente la precipitación del carbono a la superficie de metal por el enfriamiento. Un típico proceso de CVD (utilizando como sustrato de Ni), implica la disolución de carbono en el sustrato de níquel seguido por una precipitación de carbono sobre el sustrato por el enfriamiento del níquel. El espesor y el orden de cristalinidad del carbono precipitado (capas de grafeno) es controlada por la velocidad de enfriamiento y la concentración de carbono disuelto en el níquel (sustrato), que está determinada por el tipo y la concentración del gas en la CVD, así como del espesor de la capa de níquel [20],[21]. En contraste, el crecimiento de grafeno con la solubilidad de carbono baja (<0.001% atómico) como sustrato de Cu ocurre principalmente en la superficie a través del proceso de cuatro pasos descrito por Li et al [22].Los cuales se detallan a continuación:

i) La descomposición catalítica de metano en Cu para formar C_xH_y, dónde la superficie del Cu puede estar saturada, sobresaturado o no saturada con las especies C_xH_y, dependiendo de la temperatura, presión de metano, flujo del metano, y la presión parcial del hidrógeno. ii) La formación de núcleos, como resultado de la sobresaturación local de C_xH_y, dónde la superficie insaturada de Cu no forma núcleos. iii)Los núcleos crecen para formar islas de grafeno sobre la superficie de Cu saturada o sobresaturada con las especies C_xH_y. iv) Finalmente la cobertura total de superficie de Cu por el grafeno a cierta temperatura (T), velocidad de flujo de metano y presión parcial del metano.

Si la cantidad de C_xH_y disponible sobre la superficie expuesta de Cu es insuficiente para expandir el C a los bordes de la isla, la superficie de Cu es sólo parcialmente cubierta con islas grafeno. En caso contrario, si hay siempre suficiente metano para formar C_xH_y ,se favorece la reacción entre el C_xH_y en la superficie y los bordes de las islas de grafeno haciéndolas crecer hasta conectar islas vecinas y cubrir completamente la superficie del Cu [3].

Entre los primeros reportes de síntesis de grafeno empleando esta técnica se encuentra el de Sonami et al. en el 2006, este grupo sintetizó películas con pocas capas de grafeno mediante pirolisis usando alcanfor, como precursor, en láminas de níquel [3]. Después de esto, surgieron nuevas rutas de síntesis del grafeno, no obstante aún presentan problemas en el control del número de capas. Desde entonces, avances significativos se han realizado en la obtención de capas de grafeno en diversos tipos de superficie metálica, con espesor controlado[10],[23], [24].

En 2009, Gómez De Arco et al [25], reporto la preparación de grafeno usando CVD base metano en películas de níquel, transfiriéndolo posteriormente a sustratos de Si/SiO_2, en un evaporador de haz de electrones. Las muestras se sometieron a una post depositación de recocido con el propósito de incentivar el crecimiento del grafeno. El recocido es llevado hasta 1000 °C en un horno de tubo de cuarzo por debajo de una presión total de 200 torr con un flujo de 200 sccm de H_2 y 400 sccm Ar [2].

En ese mismo año, A. Reina et al [21] presentaron, bajo condiciones similares, la preparación de películas de grafeno de entre 1 a 12 láminas, con propiedades de transparencia y conductividad aplicables a materiales electrónicos y optoelectrónicos. En 2010, Bae et al [26] reportaron una producción de película en rollo de grafeno de 30 pulgadas utilizando el método de CVD (Figura 3). El proceso de fabricación incluye tres pasos después de la síntesis de grafeno sobre sustratos de cobre: i) la adhesión del polímero compatible con el grafeno en la lámina de cobre, (ii) el grabado de las capas de cobre, (iii) la liberación de las capas de grafeno y la transferencia de este a un sub sustrato blanco . Las películas de grafeno monocapa obtenidas tuvieron resistencias tan bajas como~125Ω /cuadrado con 97.4% de transmitancia óptica, y exhibieron el efecto cuántico Hall semi entero, lo que indicó su alta calidad.

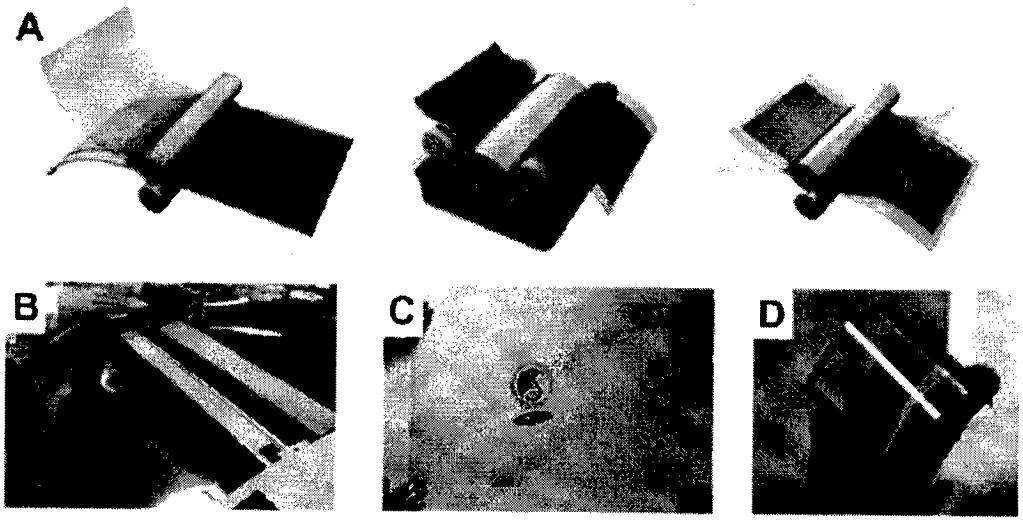


Figura 3. Esquema de la producción de películas de grafeno basada en rodillos y una lámina de cobre [26].

La figura 3, muestra el proceso de producción que incluye la adhesión del polímero soporte, al grabado de cobre (lavado) y la transferencia en seco dé la impresión sobre una superficie. Un dopaje químico húmedo puede ser llevado acabo utilizando una configuración similar a la utilizada para el grabado. La transferencia de rollo a rollo de las películas de grafeno se lleva a cabo de una cinta de liberación térmica a una película de PET a 120 ° C. Finalmente, la película de grafeno transparente larga se traslada en una lámina de PET de 35 in. El montaje grafeno/PET obtenido del panel táctil muestra gran flexibilidad [26].

Una característica interesante del método CVD para sintetizar el grafeno es la posibilidad del dopaje de sustitución mediante la introducción de otros gases, como el NH_3, durante el crecimiento. El grafeno puede doparse con átomos de nitrógeno; estas capas de nitrógeno (N-grafeno), han demostrado propiedades interesantes. Por ejemplo, el grupo de Dai en el 2010 [27] usó grafeno dopado con nitrógeno para la reducción de oxígeno en las celdas de combustible, donde el electrodo de N-grafeno demuestra una corriente catalítica de estado estacionario que se calcula tres veces mayor que el electrodo de Pt/C en un rango de amplio potencial. La estabilidad a largo plazo, la tolerancia al cruce, y el efecto tóxico del electrodo N-grafeno también son mejores que Pt/C para la reducción de oxígeno en el electrolito alcalino [28].

Reddy et al [29] han informado que la capacidad de descarga reversible del N-grafeno en las baterías de iones de litio es casi el doble en comparación con el grafeno puro debido a los defectos en la superficie inducida por el dopaje de nitrógeno [26] .

Dentro de la deposición química de vapor (CVD) se encuentra la alternativa del plasma mejorado para la deposición química de vapor (PECVD) y el plasma reforzado por deposición química de vapor y/o plasma reforzado remotamente por deposición química de vapor (RPCVD), en la cual la principal diferencia radica en trabajar a una temperatura inferior en comparación con CVD térmica [30].

Este método es uno de los primeros informes de la producción de una sola capa y pocas capas de grafeno por PECVD, lo que involucra el uso de un sistema de radio frecuencia de PECVD para sintetizar grafeno en diversos sustratos donde las hojas de grafeno fueron producidos a partir de una mezcla de gas de 5-100% de CH_4 en H_2 (presión total 12 Pa), a la potencia 900 W y 680 °C como temperatura del sustrato. Desde entonces, se han realizado esfuerzos para comprender el mecanismo de crecimiento del grafeno y para optimización de las condiciones experimentales para controlar el espesor de las películas de grafeno. Dentro de las ventajas de la deposición por plasma se incluye: el corto tiempo de deposición (<5 min) y la temperatura de crecimiento de 650 ° C en comparación con la del método CVD de 1000 °C.

2.1.2.2. Descomposición térmica sobre sustratos de SiC y otros sustratos.

La producción de grafeno a través de la técnica de ultra alto vacío (UHV) y tratamiento térmico sobre la superficie de carburo de silicio ha sido un método atractivo, especialmente para la industria de semiconductores debido a que los productos se obtienen en sustratos de SiC y no requieren transferencia a los dispositivos de procesamiento [31],[32],[33]. Cuando el sustrato de SiC se calienta bajo UHV, los átomos de silicio se subliman del sustrato, por lo que la eliminación del Si deja átomos en la superficie de carbono para volver a organizarse en capas de grafeno. El espesor de las capas de grafeno depende del tiempo y de la temperatura del tratamiento térmico.

La formación de unas pocas capas de grafeno (FLG) por lo general requiere unos minutos de tratamiento térmico de la superficie de carburo de silicio a una temperatura alrededor de 1200 °C [34]. Recientemente, la fase de vapor del tratamiento térmico ha sido usada para producir FLG en SiC. A expensas de una mayor temperatura (típicamente 400° C por encima de la temperatura de UHV) [35], este método conduce a la formación de FLG en SiC con una homogeneidad mejorada reflejada en el espesor [36].

La descomposición térmica tiene varias desventajas que limitan su aplicación, por ejemplo, al igual que en la técnica de CVD, controlar el espesor de las capas de grafeno en la producción a gran escala es un gran reto. Otro dilema involucra a los diferentes patrones de crecimiento epitaxial de SiC de las diferentes caras polares (es decir, el extremo del Si ó el extremo del C). La rotación inusual del grafeno apilado se observó en el grafeno con multicapas crecido sobre la superficie del extremo del C, pero no en la superficie de Si. Esta falta de coincidencia del proceso de crecimiento de grafeno tiene severos efectos en las propiedades físicas y electrónicas del grafeno epitaxial. Del extremo del C, la interface " plegada" conduce a la disociación entre diferentes capas de grafeno, cada una de los cuales se comporta como una sola capa. Sin embargo, las propiedades electrónicas del grafeno multicapas sobre el lado del Si siguen siendo polémicas. Para las investigaciones futuras es necesario comprender los mecanismos de los procesos de crecimiento, con la finalidad de entender la relación entre la estructura y las propiedades electrónicas entre el grafeno y el sustrato.

Un método similar se aplicó a otros sustratos metálicos para hacer crecer capas de grafeno. En los extremos del rutenio (Ru), se utilizaron cristales bajo la técnica de ultra alto vacío (UHV) para producir capas de grafeno por crecimiento epitaxial, donde la nucleación del grafeno es muy lenta a altas temperaturas, lo cual permitió un crecimiento lineal de dimensiones macroscópicas de un solo dominio cristalino. También encontraron que la primera capa de grafeno es acoplada al sustrato Ru, mientras que la segunda capa se encuentro libre de la interacción del sustrato y su estructura electrónica es similar e independiente a la del grafeno. Se ha empleado otros sustratos metálicos incluyendo Ir, Ni, Co, Pt para producir capas de grafeno, las cuales se han revisado por Wintterlin y Bocquet [37].

2.2. Síntesis Química.

2.2.1. Síntesis del óxido de grafeno y su reducción

Actualmente la conversión química de grafito en óxido de grafeno es considerada una ruta viable para la producción de hojas de grafeno en cantidades considerables, con lo que es el método más prometedor. El grafeno es más frecuentemente producido a partir de óxido de grafito, el cuál fue descubierto desde el siglo XIX, mucho antes que el grafeno. El óxido de grafeno puede prepararse principalmente por tres métodos: el método de Brodie [38], el método de Staudenmaier [39], y el método de Hummers [40]. Los tres métodos implican el tratamiento de grafito con ácidos fuertes y diversos agentes oxidantes como el ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico y permanganato de potasio. A pesar de ser los tres métodos más comunes, generalmente el método más utilizado es el método el de Hummers propuesto desde 1958, el cual en algunas ocasiones se emplea con pequeñas modificaciones.

Para el óxido de grafito no existe una fórmula única, ya que su composición depende de las condiciones de síntesis y la naturaleza del grafito. El óxido de grafito, obtenido de la reacción de oxidación, está fuertemente oxigenado: tiene grupos hidroxilo y epoxi localizados en el plano basal sobre la red de carbono, además de grupos carbonilo y carboxilo situados en los bordes de las hojas sobre el carbono.

Debido a esto, el óxido de grafito es altamente hidrófilo y fácilmente de exfoliar en agua, llegándose a obtener una dispersión estable que consiste principalmente en capas de hojas individuales: óxido de grafeno. El óxido de grafito es a menudo representado por la fórmula C_8O_2 $(OH)_2$, con el oxígeno en carboxilo, hidroxilo, cetona, epoxi, y el oxígeno que contienen otros grupos, que determinan las propiedades ácido-base y la hidrofilia del óxido de grafito.

El espaciado entre capas en el óxido de grafito varía reversiblemente de 0.6 a 1.2 nm con el aumento de contenido de humedad, lo que sugiere la formación de una red de puentes de hidrógeno entre el oxígeno de los grupos funcionales y el agua.

Una estructura idealizada de la monocapa del óxido de grafeno se muestra en la Fig. 4. Las dispersiones homogéneas del óxido de grafeno en soluciones acuosas y solventes orgánicos se pueden producir por sonicación convencional. El óxido de grafito hidrófilo se puede dispersar en agua hasta una concentración de 3 mg/ml para dar dispersiones marrón y negro. Además, también se puede dispersar en diversos solventes orgánicos, tales como etilenglicol, DMF, N-metil-pirrolidona, y THF, llegando a obtener dispersiones con una concentración de óxido de grafeno de aproximadamente 0.5 mg /ml.

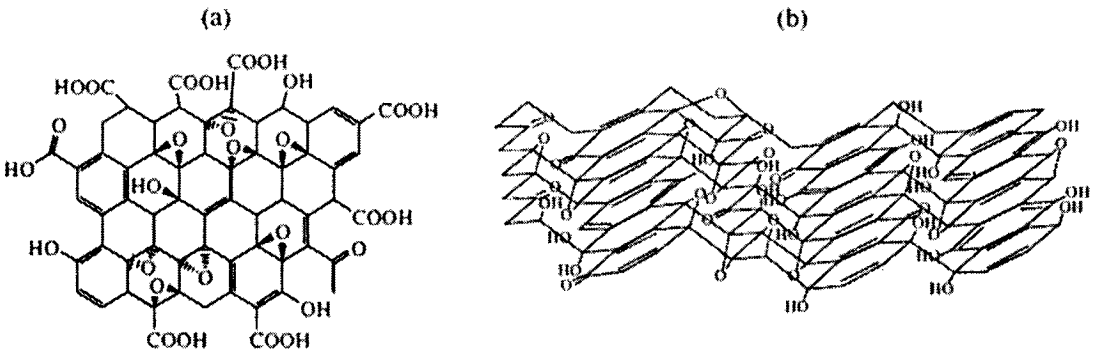


Figura 4. Estructura de óxido de grafeno: (a) vista desde arriba de una estructura idealizada del óxido de grafeno monocapa, (b) vista lateral del óxido de grafeno del modelo propuesto por Szaro et al. [41].

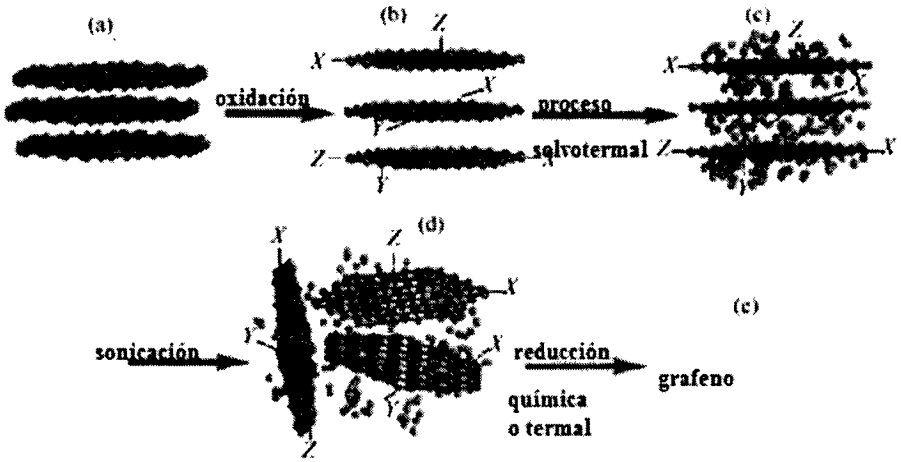


Figura 5. Preparación de grafeno a través del óxido de grafito [41].

Las modificaciones de los grupos de oxígeno que contiene el óxido de gráfito con diversos agentes (por ejemplo, isocianatos) conducen a la formación de los correspondientes derivados y aumenta la concentración de dispersiones homogéneas en disolventes orgánicos.

En el esquema figura 5 ilustra la preparación de grafeno a través de óxido de grafito, de(a) grafito prístina, (b) óxido de grafito (X, Y y Z son grupos que contienen oxigeno), (c) El óxido de grafito que contiene disolvente entre las moléculas de las hojas, (d) óxido de grafeno obtenido por exfoliación mediante sonificación formado por monocapas de óxido de gráfito y pocas capas de óxido de gráfito, (e) El grafeno formado (el número de hojas en el G depende del procedimiento de preparación, también hay X residuales, Y, y grupos Z) [41].

Para producir el grafeno monocapa a partir del óxido de grafeno ó del óxido de grafito con pocas capas, estos deben ser reducidos eliminando el oxígeno que contiene y restaurar el sistema de enlaces C = C. Este paso implica generalmente, el uso de reductores fuertes o de calor, lo que asegura la destrucción térmica de los grupos de oxígeno.

Para reducir óxido de grafeno, se hace uso de agentes reductores fuertes capaces de eliminar el oxígeno que contienen los grupos funcionales (Ej. Hidracina, dimetilhidracina, borohidruro de sodio y un poco menos empleado la hidroquinona) [42],[43]. Los estudios experimentales demuestran que el óxido de gráfito no puede ser totalmente reducido a grafeno. En particular, los productos de reducción del óxido de grafeno contienen una cantidad significativa de oxígeno y, posiblemente, defectos [44],[45].

Los cálculos indican que la reducción de menos de 6.25% de la superficie de óxido de gráfito se ve impedido por el hecho de que los grupos hidroxilo son difíciles de eliminar[46]. Estos estudios se basan en un modelo de monocapas de óxido de grafeno que contiene grupos hidroxilo y epoxi con una relación C/O atómico de 16. Los métodos térmicos de reducción parecen simples, pero dan resultados similares: el producto final contiene oxígeno. De este modo, la preparación de grafeno a partir del óxido de gráfito es un proceso de varias fases que emplea reductores fuertes, tóxicos o altas temperaturas. El material resultante difiere en composición y propiedades del grafeno monocapa obtenido por CVD [47].

A pesar de que el óxido de grafito y el óxido de grafeno comparten propiedades químicas similares, sus estructuras son diferentes, mientras que el óxido de grafito siguen siendo apilamientos de láminas, el óxido de grafeno es un material monocapa. Cuando éstas se encuentran suficientemente diluidas en suspensión coloidal, la solución es clara, homogénea y estable indefinidamente. Una de las técnicas empleadas para corroborar la estructura monocapa es la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, siglas en inglés), las imágenes AFM del óxido de grafito exfoliado por el tratamiento con ultrasonidos a concentraciones de 1 mg/ml en agua, siempre revelan la presencia de hojas con un espesor uniforme de 1 nm, corroborando una exfoliación exitosa y con esto la obtención del óxido de grafeno [40].

Mediante mediciones de potencial Z de solución acuosa del GO, se ha demostrado que las cargas superficiales sobre el óxido de grafeno son altamente negativas cuando se dispersa en agua debido a la ionización del ácido carboxílico y los grupos hidroxilo fenólicos. Por lo tanto, la formación de coloides estables de óxido de grafeno en agua se atribuye a no sólo su hidrofilidad, sino también a la repulsión electrostática.

Debido a los grupos funcionales presentes el GO puede ser exfoliado en varios solventes como la N, N-dimetilformamida (NMP), dimetil formamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), N-metil-2-pirrolidona (NMP) y etilenglicol, entre otros [48].

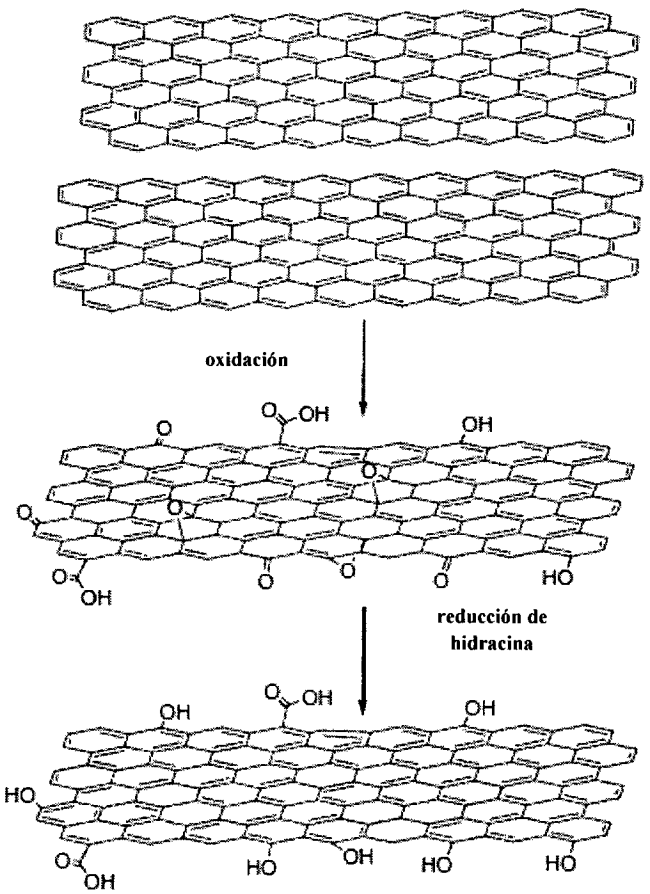
Otra de las técnicas de caracterización empleada para el óxido de grafeno es la resonancia magnética nuclear de carbono (RMN $_{13}$C), con la que se pueden identificar la estructura química del óxido de grafeno, como el tipo de enlaces C-O presentes. Los resultados obtenidos por esta técnica sugieren que el plano basal de la lámina está hecho con grupos funcionales hidroxilo y epoxi (1,2-éter) y con pequeña cantidad de grupos lactonas, éster, ácido, cetonas y carbonilo en sus bordes [41]. Estos grupos funcionales proporcionan sitios reactivos para una variedad de posibles reacciones en la superficie, con las que se puede modificar y/o desarrollar y funcionalizar con materiales basados en óxido de grafeno y grafeno.

2.2.2. Reducción del Óxido de Grafeno.

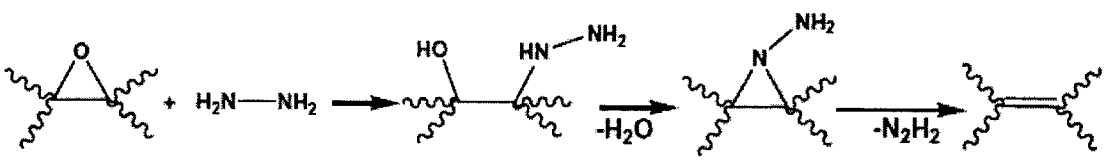
En este metodo, una dispersión estable coloidal del GO es producida seguida de una reducción química de las hojas de óxido de grafeno exfoliadas. La estabilidad coloidal del óxido de grafeno puede ser obtenida usando solventes como agua, alcohol, además de otros solventes próticos combinados con sonicación o tiempos largos de agitación. Por otra parte, el óxido de grafeno puede ser exfoliado en solventes apróticos polares reaccionando con un compuesto orgánico como isocianato [10], y octadecilamina [49], o tratado con surfactantes [50],[51].Aunque esta suspensiones pueden ser usadas para la producción de GO/compuestos poliméricos, la baja conductividad y pobre estabilidad térmica del óxido de grafeno son desventajas significativas.
La reducción química de las hojas de óxido de grafeno se ha realizado con varios agentes reductores incluyendo hidracina y borohidruro de sodio[52].

La hidracina, a diferencia de otros agentes reductores fuertes, no reacciona con agua y se encontró que es el mejor en la producción de láminas de grafeno finas y delgadas. Durante el proceso de reducción, la dispersión de color marrón de óxido de grafeno en agua se torna negra y las hojas reducidas se agregan y precipitan. El óxido de grafeno reducido se hace menos hidrófilo debido a la eliminación de átomos de oxígeno y de esta forma se precipita.

La razón de restablecimiento de la red grafeno conjugado puede atribuirse a la vía de reacción propuesto por Stankovich [10] que se muestra en la siguiente Figura 6.



a)



b)

Figura 6

a) La oxidación del grafito en óxido de grafeno y la reducción de óxido de grafeno reducido.

b) Mecanismo para la reducción del óxido de grafeno usando hidracina.

La hidracina participa en la reacción de apertura del anillo epóxido y forma alcoholes. Este derivado inicial reacciona a través de la formación de aminoaziridina que se somete a eliminación térmica de diimida para formar un doble enlace. Li et al. [22], demostraron la preparación de la suspensión estable acuosa de la reducción de nanoláminas de óxido de grafeno ajustando el pH con solución de amoníaco durante la reducción con hidracina. No obstante, los grupos de ácido carboxílico son poco probable que se reduzcan por hidracina, por lo que permanecen intactos después de la reducción. El ajuste del pH con una solución de amoníaco hace que los grupos de ácido carboxílico y la repulsión electrostática entre los grupos cargados con óxido de grafeno reducido permitan la formación de coloides de grafeno bien disperso en agua sin ningún tipo de estabilizadores.

Otra ruta posible para reducir GO es mediante el uso del borohidruro de sodio ($NaBH_4$) en solución acuosa. Este es más eficaz que la hidracina como agente reductor, a pesar de que se hidroliza lentamente por el agua. Esta reacción produce óxido de grafeno reducido con resistencias tan bajas como 59 kΩ /cuadrado (en comparación con 780 kΩ/cuadrado para una muestra reducida de hidracina, medida en el mismo estudio), y la relación de C= O eran tan altas como 13.4:1 (en comparación a 6.2:1 con la hidracina),[3]. El tratamiento con $NaBH_4$ elimina todos los grupos que contienen oxígeno y el sólido resultante se convierte en rGO inactivo en FTIR como el grafito puro. Los análisis elementales del carbono revelan la evidencia de la completa reducción del óxido en el grafeno en este proceso[52].

Existen más rutas de reducción química que incluyen el uso de la hidroquinona, el hidrógeno gaseoso (después de la expansión térmica), y de las soluciones alcalinas las cuales también han sido investigadas. Mientras que la reducción por hidrógeno demuestra ser eficaz (relación C:O de 10.8-14.9:1), las soluciones de hidroquinona y las alcalinas no son tan eficaces como hidracina y el borohidruro de sodio, esto basado en los resultados semi cuantitativos [52]. La reducción térmica es otro medio para reducir el GO a óxido de grafeno reducido, ya que utiliza el tratamiento térmico para eliminar los grupos funcionales de óxido de las superficies de óxido de grafeno[53].

Por otra parte, Pei [53] reportaron otros agentes reductores como el ácido yodhídrico (HI) para la reducción del óxido de grafeno, ambos investigadores reportaron por separado resultados similares de reducción, en dónde la relación C/O del rGO es cercano a 15, y la conductividad del rGO es cercana a 300 S/cm, las cuales son mucho mejores que las obtenidas con otros agentes reductores. La reducción por HI se puede realizar usando óxido de grafeno en forma coloidal, en polvo, película, empleando gas ó soluciones a temperatura ambiente[53].

El ácido ascórbico (vitamina C: VC), es también y un agente reductor para el óxido de grafeno, el cual se considera sustituto del a hidracina [54]. Fernández-Merino et al. reportaron que el GO reducido por VC puede lograr relaciones de 12.5 del C/O y conductividad de 77 S/cm, los cuales son resultados comparados con la hidracina, sin embargo, la VC tiene la ventaja que no es tóxico contrario a la hidracina, además de que se presenta una mejor estabilidad química con el agua a comparación del $NaBH_4$.

Dubin et al. en el 2010 reportaron el método de reducción solvotérmica en un solo paso, la cual involucra el uso N-methyl-2-pirrolidona. Las capas reducidas de óxido de grafeno se mantienen en una dispersión estable después de la reacción, este método proporciona una solución sencilla, el cuál usa una baja temperatura para producir óxido de grafeno reducido [55].

2.2.3. Funcionalización superficial del óxido de grafeno (GO).

La funcionalización de la superficie de óxido de grafeno juega un papel importante en el control del comportamiento de la exfoliación del óxido de grafeno y óxido del grafeno reducido, además de ser clave para sus diversas aplicaciones. Encontramos dos tipos de modificación superficial en la literatura: funcionalización covalente y funcionalización no covalente. En la funcionalización covalente, los grupos funcionales de oxígeno en las superficies de óxido de grafeno, incluyendo grupos de ácido carboxílico en las orillas y grupos epoxi e hidroxilo en el plano basal, pueden utilizarse para modificar la funcionalidad de la superficie del óxido de grafeno mediante reacciones químicas [10].

Una de las modificaciones que se ha realizado sobre el GO es mediante isocianatos, este grupo al unirse directamente en la superficie, reduce la hidrofilidad del óxido de grafeno mediante la formación de ésteres y amidas a través de los grupos carboxilo e hidroxilo del óxido de grafeno, respectivamente. En consecuencia, el GO resultante de la modificación con isocianato forma fácilmente dispersiones estables en disolventes apróticos polares que contribuyen a la obtención de hojas individuales completamente exfoliadas con espesor de alrededor de 1nm.

Estas dispersiones también facilitan la mezcla íntima de las hojas de óxido de grafeno con matrices poliméricas, proporcionando una ruta de síntesis para los nanocompuestos de grafeno-polímero. Además, el óxido de grafeno modificado en suspensión podría ser químicamente reducido en presencia del polímero principal y prestar conductividad eléctrica a los nanocompuestos (Figura 7).

Por otro lado y con el fin de utilizar grupos de ácido carboxílico presentes en el óxido de grafeno para anclar otras moléculas, se han activado estos grupos con el cloruro de tionilo ($SOCl_2$), 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC), N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC), o 2-(7-aza-1H-benzotriazol-1-il) -1,1,3,3-tetrametiluronio hexafluorofosfato (HATU) [3].

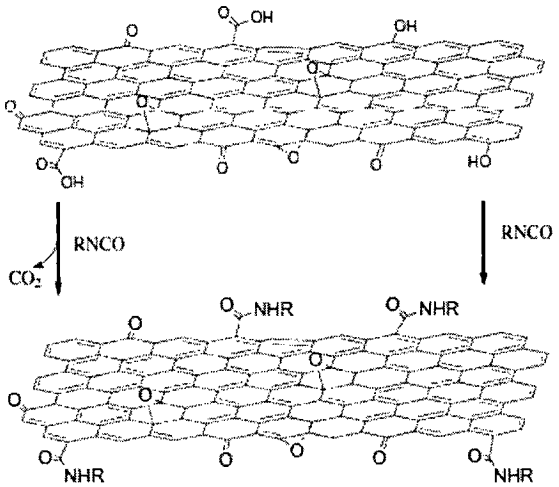


Figura 7. Tratamiento de isocianato en GO, donde el isocianato reacciona con los grupos hidroxilo y carboxilo de las hojas de óxido de grafeno [10].

También se puede llevar a cabo la modificación superficial covalente mediante la adición de especies nucleófilicas, tales como aminas o alcoholes, con las cuales se generan grupos funcionales unidos covalentemente en el óxido de grafeno a través de la formación de amidas o ésteres. Los grupos amina y grupos hidróxilo en el plano basal de óxido de grafeno también se han utilizado para unir polímeros a través de injertos.

Una ruta para crecer el polímero en el óxido de grafeno, es unir una molecula de iniciador bromuro de α-bromoisobutirilo a la superficie del grafeno, posteriormente por polimerización radicálica por transferencia de átomo. Se produjo un óxido de grafeno con polímeros que aumentan la compatibilidad con los solventes y con otras matrices poliméricas. Además de los grupos ácidos carboxílicos, los grupos epoxi en óxido de grafeno puede ser utilizado para fijar los diferentes grupos funcionales a través de una reacción de apertura del anillo [56],[57].

La funcionalización no covalente de óxido de grafeno utiliza las interacciones débiles (interacciones π-π, de Van der Waals e interacciones electrostáticas) entre el óxido de grafeno y las moléculas a utilizar. La red de sp^2 sobre el óxido de grafeno provee interacciones π-π con polímeros conjugados y compuestos aromáticos que pueden estabilizar el óxido de grafeno reducido resultado de la reducción química y así producir materiales de compuestos funcionales. Durante la reducción química de óxido de grafeno, las nanoláminas de óxido de grafeno se estabilizan a través de su interacción π-π con las moléculas. Algunas moléculas aromáticas grandes tienen el plano conjugado y se pueden anclar en la superficie del óxido de grafeno reducido sin afectar a su conjugación electrónica, proporcionando estabilidad para su reducción. Por ejemplo, los grupos sulfonato de la sal de tetrasulfonato de ftalocianina de cobre (TSCuPc) introducen las cargas negativas en la reducción de las hojas de óxido de grafeno y estabilizan la dispersión del rGO, proporcionando hojas sueltas de TSCuPc funcionalizado con rGO para la fabricación de dispositivos [58].

Otros de los compuestos que actúan como modificadores superficiales no covalentes son algunos polímeros conjugados como poli(estireno sulfonado), polianilina sulfonada, poli(3-hexiltiofeno), entre otros, los cuales mediante interacciones débiles pueden estabilizar al oxido de grafeno y formar materiales funcionales.

2.2.4. Propiedades estructurales y físicas del óxido de grafeno reducido (rGO)

Las propiedades ópticas y eléctricas del óxido de grafeno reducido dependerán de la distribución espacial de los grupos funcionales y de sus defectos estructurales. Se observó una banda amplia de absorción en el espectro infrarojo del óxido de grafeno reducido, el cual se atribuye al acoplamiento de los estados electrónicos para el modo de estiramiento asimétrico de una estructura que consta de átomos de oxígeno, agregados a las orillas de la red. La comprensión de la evolución de la estructura molecular del GO durante la reducción es la clave para obtener óxido de grafeno reducido con propiedades ópticas y eléctricas deseada. Las estructuras de rGO se han estudiado tanto en la teoría como experimentalmente [59],[60].

Bagri et al [61] utilizaron la dinámica molecular (MD) de simulación para estudiar la evolución de la estructura atómica de óxido de grafeno para rGO durante el proceso de tratamiento térmico. Los grupos carbonilo y éter sobre rGO se forman a partir de los grupos hidroxilo y epoxi sobre el óxido de grafeno durante el tratamiento térmico. Los grupos hidroxilo se desorben a baja temperatura sin alterar el plano basal del grafeno; en contraste, los grupos aislados epoxi son relativamente más estable, lo cuales distorsionan la red de grafeno. Estos resultados teóricos han sido corroborados por espectroscopia FTIR y XPS [62]. También se ha estudiado la evolución de la estructura química y eléctrica mediante el proceso de reducción a través de un tratamiento térmico en ultra alto vacío y en una atmosfera reducida de Ar/H_2 sobre películas delgadas de GO las cuales fueron tratadas previamente con vapor de hidracina. La pérdida progresiva de los grupos funcionales de oxígeno después de cada paso del proceso que fue investigada por XPS in situ para revelar el cambio de carbón y oxigeno de reducción del oxígeno. Se encontró que la cantidad de carbono con unión sp^2 aumenta con la pérdida de oxígeno durante el proceso de tratamiento térmico, alcanzando un valor máximo de 80% a un contenido de oxígeno del 8% (relación C: O 12.5:1) [3].Una medición importante es la conductividad, la cual está también relacionada con la fracción de enlaces sp^2 [63], los datos indicaron que la presencia de oxígeno residual (8%) significativamente obstaculiza el transporte entre los dominios del grafito.

Erickson et al [64] y Gómez-Navarro et al [65] estudiaron la estructura del GO y rGO mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para investigar la estructura de la reducción de las monocapas de óxido de grafeno producidos a partir de la oxidación química/reducción del grafito en la escala atómica. Los espacios libres de defectos en el grafeno con tamaños de unos pocos nanómetros se mezclaron con las áreas dominadas por defectos como pentágonos y heptágonos agrupados. La estructura atómica de las capas rGO obtenidos a partir de HRTEM se muestra en la Figura. 8 con diferentes regiones de colores marcadas en la imagen. La mayor parte de la capa de rGO se compone de grafeno con áreas de cristales limpios, donde se clarifica la red hexagonal observada en color gris claro. El tamaño aproximado de las áreas cristalizadas visibles es de 3 a 6 nm, cubriendo el 60% de la superficie.

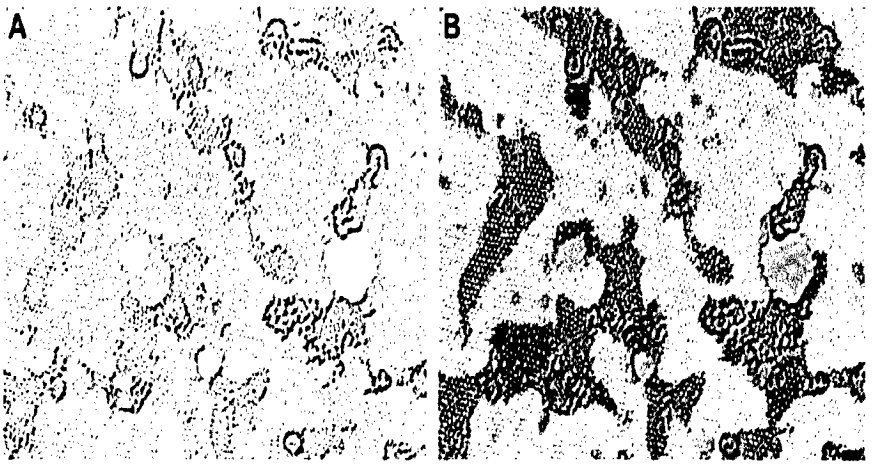


Figura 8. Resolución atómica, con corrección de errores de la imagen de TEM de una membrana de monocapa de óxido de grafeno reducida [66].

La figura muestra una comparación de la imagen original y con color añadido para resaltar las características diferentes de la membrana monocapa del rGO. La zona de grafeno libre de defectos se muestra en el color original gris claro. Las regiones contaminadas están sombreadas en gris oscuro. Las regiones azules son los trastornos de redes de carbono, ó los defectos topológicos extendidos, identificados como los restos del proceso de reducción de la oxidación, las zonas rojas individuales son átomos agregados o sustituciones.

Las áreas verdes indican defectos aislados topológicamente, es decir, rotaciones individuales de carbonos o dislocaciones de núcleos. Los agujeros y sus reconstrucciones están de color amarillo [65].

El rGO tiene una gran cantidad de defectos topológicos dentro de las áreas limpias, estos defectos se clasifican en: (pentágono-heptágono) y extendido (agrupados) defectos topológicos que aparecen como estructuras casi amorfas de una sola capa de carbono (marcado en azul en la Figura 8. B). Los defectos topológicos extendidos cubren aprox. 5% de la superficie y exhiben tamaños típicos de 1-2 nm de diámetro.

2.3. Propiedades del Grafeno

Como se ha venido mencionando, el grafeno se define como una monocapa plana de átomos de carbono empaquetados en dos dimensiones (2D), con una estructura hexagonal (panal de abeja), el cual ha atraído intereses importantes en los últimos años debido a sus posibles aplicaciones en diversas áreas. Una posible vía para aprovechar las notables propiedades tales como la alta conductividad térmica, conductividad eléctrica, elasticidad entre otras más, presentes en las hojas de grafeno, es para incorporar las hojas de grafeno en materiales compuestos. En la fabricación de compuestos de este tipo se requiere no sólo que las hojas de grafeno se produzcan en escala suficiente, sino que también se incorporaren y distribuyen de manera homogénea en diversas matrices.

El óxido de grafito consta de grupos que contienen oxígeno, tales como grupos epoxi, hidroxilo, grupos carbonilo y grupos carboxilo. Se tomó en cuenta que en la estructura de óxido de grafito generalmente se acepta que los grupos funcionales epoxi y C-OH se encuentran unidos por encima y por debajo de cada capa de carbono (los planos basales), mientras que los grupos COOH están unidos a los bordes. La presencia de estos grupos funcionales hace que el óxido de grafito, que es fuertemente hidrófilo, permita hincharse fácilmente y se disperse en agua. Con la vibración ultrasónica o cambios bruscos de temperatura, mayores cantidades de óxido de grafito pueden ser exfoliadas en dos dimensiones nanoláminas de óxido de grafeno [67].

Las propiedades más destacadas del grafeno son:

- ✓ Alta conductividad térmica y gran conductividad eléctrica.
- ✓ Alta elasticidad, gran dureza y una resistencia mecánica mayor que el acero.
- ✓ Químicamente, el grafeno reacciona con otras sustancias para formar compuestos con diversas propiedades.
- ✓ Presenta alta resistencia a la ionización.

Teóricamente, en el grafeno los electrones se comportan como cuasipartículas, es decir, como partículas cargadas eléctricamente pero con masa igual a cero. Estos cuasifermiones, conocidos como fermiones sin masa, o de Weyl-Dirac, son vitales en la Teoría Relativista. Estos fermiones de Weyl Dirac se mueven a una velocidad constante de aproximadamente 106 m/s.

Otra propiedad teórica del grafeno es el efecto Hall cuántico, por el cual la conductividad perpendicular a la corriente electrónica toma valores discretos, o cuantizados, significando con esto que la conductividad del grafeno no puede desaparecer. En la actualidad la fabricación de dispositivos flexibles se basa en la utilización de óxido de estaño e indio, que son materiales frágiles y costosos. La natural sustitución por el grafeno impreso es una nueva tecnología más eficiente y barata.

Actualmente se diseñan y fabrican transistores de grafeno sin degradación, capaces de funcionar a una frecuencia de corte entre 100 y 300 GHz, sólo limitada por la capacitancia parásita del substrato de silicio. Esta frecuencia es comparable a la de los mejores transistores de alta frecuencia.

Las hojas de grafeno, como fullerenos y nanotubos de carbono, siempre han existido. Existen incluso en el trazo del lápiz, ya que este trazo está compuesto de gruesos copos de grafito. Normalmente, existen cristales de grafeno de pocas micras de tamaño en un campo de escombros de grafito, cubriendo exactamente una superficie total de 1 cm^2. Para determinar la presencia de grafeno, el laboratorio de Manchester uso una oblea de óxido de silicio (material utilizado por la industria de los semiconductores), la superficie de óxido refleja un arcoíris de colores, y el patrón de interferencia producida por las capas de grafeno en el óxido proporcionando un contraste débil, pero visible.

A través de este proceso, se obtienen cristales de grafeno en un promedio de dos horas, para obtener cristales de grafeno adecuados para los experimentos se utiliza grafito a granel, el cual se empuja suavemente a lo largo de una oblea de silicio, técnica que varios laboratorios han mejorado. Los cristales de grafeno producidos llegan a tener hasta 100 μm de diámetro [3].

2.3.1. Propiedades Químicas

Las propiedades químicas del grafeno, no han sido hasta el momento estudiada con suficiente detalle. Su reactividad es determinada por el sistema de electrones π poliaromáticos y coordinativamente insaturados, y átomos de carbono terminales. Estos están típicamente unidos a los grupos OH o (menos frecuentemente) -COOH, que difieren poco en las propiedades de los fenoles y ácidos carboxílicos aromáticos. El sistema de electrones π del grafeno es igualmente reactivo con especies electro y nucleófilicas, y la transición tautómera dieno 2 (6π), 3 (4π), es fácil para los ciclos internos, lo que hace que el sistema sea sensible incluso a las especies radicálicas. Algunas investigaciones han reportado que los radicales tales como 4 amino 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi, fenilo, y diclorocarbeno, pueden acoplarse a la superficie G. El número de este tipo de reacciones no es todavía muy grande [6].

Como cualquier nanosistemas de monocapas, el grafeno tiene una alta energía superficial. El grafeno puede absorber (y desechar) varias moléculas e iones, tales como: O_2, N_2, CO, CO_2, NO, NO_2, NH_3, K^+, OH. Las propiedades eléctricas dependen en gran medida de la naturaleza y concentración de las especies adsorbidas.

En 2009, un nuevo material, denominado grafano, se produjo a partir del grafeno. La exposición del grafeno a un plasma de hidrógeno conduce a la unión de hidrógeno en las hojas de grafeno (hidrogenación), estas permanecen planas. El proceso es reversible, el tratamiento térmico a 450 ° C durante 24 h conduce a la deshidrogenación y restaura el sistema de electrones π del grafeno. En contraste con el grafeno, que es un buen conductor electrico, el grafano ha demostrado ser dieléctrico. Así, lo anterior demuestra que el grafeno es un material altamente reactivo. La polaridad del sistema de electrones π en grafeno determina su solubilidad.

2.3.2. Propiedades Metálicas

La posición del nivel de Fermi (εF) determina las propiedades metálicas o aislantes de un material y su estructura de bandas electrónicas. El nivel de Fermi corresponde al nivel energético más alto ocupado, los niveles energéticos desocupados más bajos conforman la banda de conducción, los niveles ocupados de mayor energía, la banda de valencia que se muestra en la Figura 9. En los metales se cubre la banda de conducción y la de valencia, en los no metales en cambio aparece una brecha energética que dificulta el paso de los electrones de una banda a otra. El grafeno por su parte presenta propiedades electrónicas que lo sitúan entre los metales y los semiconductores [68].

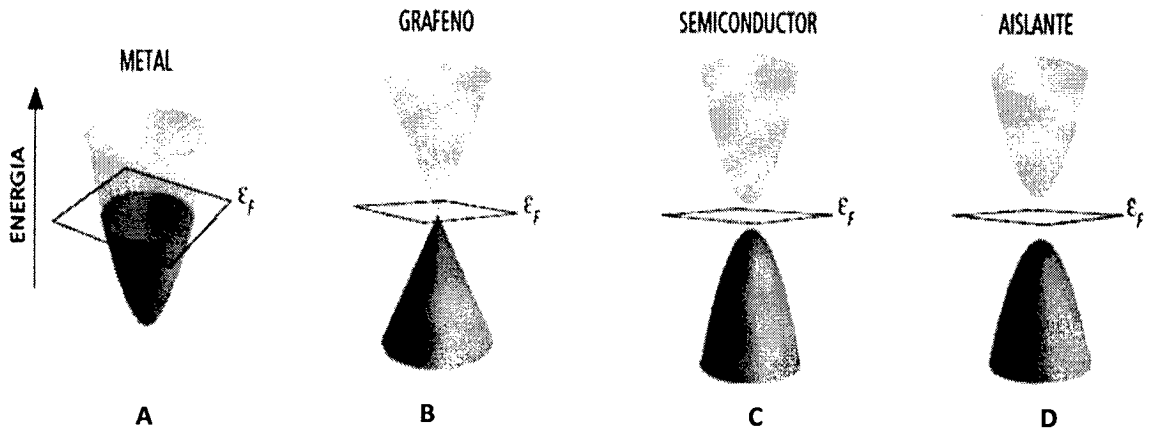


Figura 9.- Propiedades metálicas o aislantes de un material determinadas por la posición del nivel de Fermi (ε_F).

En la figura 9, se muestra la influencia del nivel de fermi en las propiedades de conductividad de los materiales, el esquema muestra una descripción más ilustrativa en dónde:

A) Bandas electrónicas cubiertas, no hay brecha energética. Los electrones por debajo del nivel de Fermi pueden saltar a los niveles más cercanos desocupados para establecer una corriente eléctrica, un tipo de carga de electrones. B) Bandas electrónicas en forma de diábolo: el vértice del cono superior se junta con el inferior justo en el nivel de Fermi. No existe brecha energética. Los electrones pueden pasar fácilmente del cono inferior al

superior. Dos tipos de portadores de carga: electrones y huecos. C) Bandas electrónicas separadas por una brecha energética lo bastante pequeña para que los electrones la superen y pasen de la banda de valencia a la de conducción. Dos tipos de portadores de carga: electrones y huecos. D) Bandas electrónicas separadas por una brecha energética demasiado grande para que los electrones pasen a la banda de conducción. No puede establecerse una corriente eléctrica [68].

2.3.3. Propiedades extrínsecas

El grafeno se encuentra expuesto a influencias del medio ambiente en comparación de otros materiales debido a que se considera que es todo en superficie. Los procesos de síntesis y crecimiento, a presión atmosférica y a temperatura ambiente o temperatura elevada, no permiten un control preciso del entorno, ello puede ser la causa de que las propiedades de conducción del grafeno no lleguen todavía a igualar las de los semiconductores más utilizados en la fabricación de circuitos integrados, obtenidos mediante un proceso finamente controlado. A pesar de la limitada calidad de las primeras muestras, la especial estructura electrónica del grafeno ya ha permitido observar procesos como el efecto cuántico Hall, el cual consiste en la aparición de un campo eléctrico en un conductor cuando es atravesado por un campo magnético. Cuando por un material conductor o semiconductor, circula una corriente eléctrica, y estando este mismo material en el seno de un campo magnético, se comprueba que aparece una fuerza magnética en los portadores de carga que los reagrupa dentro del material, esto es, los portadores de carga se desvían y agrupan a un lado del material conductor o semiconductor, apareciendo así como campo eléctrico perpendicular al campo magnético y al propio campo eléctrico generado por la batería, este campo eléctrico es el denominado campo Hall, el cual es de gran interés desde el punto de vista de la investigación fundamental, así como por sus posibles aplicaciones.

Este efecto se ha medido en grafeno a temperatura ambiente (hasta ahora, se observó en silicio o germanio, exigiendo enfriar las muestras a la temperatura del helio líquido, 4°K). Muchas investigaciones han sido llevadas a cabo para obtener las propiedades intrínsecas del grafeno de las inducidas por el medio y así mejorar la calidad del material, de las escasas muestras de grafeno de dimensiones de milésimas de milímetro a capas de centímetro[68].

2.3.4. Propiedades Electrónicas

La clasificación de los materiales en metales y aislantes, por el número de electrones en su interior, los cuales se pueden desplazarse mediante campos eléctricos o no, se considera uno de los grandes avances de la mecánica cuántica al estudio de los sólidos.

La naturaleza ondulatoria de los electrones induce su difracción por la red cristalina; ello genera regiones prohibidas de energía que no se considera alta (del orden de 1 electrón volt), ésta puede superarse bajo ciertas condiciones, lo que caracteriza a los materiales semiconductores. Las propiedades electrónicas del grafeno lo sitúan en el conjunto de los metales semiconductores, la forma de la bandas de grafeno, en las proximidades del nivel de Fermi, el valle de la banda desocupada de menor energía (banda de conducción) se haya pegado en un solo punto a la cima de la banda ocupada de mayor energía (banda de valencia). Además de las dos bandas del grafeno, juntas en el vértice del cono superior con el del cono inferior justo en el nivel de Fermi, de esta forma el grafeno parece proporcionar lo mejor de los metales y de los semiconductores [68].

El grafeno tiene en común con los metales que la brecha energética entre la banda de valencia y la de conducción es nula, ello facilita el paso de los electrones desde el cono inferior, por debajo del nivel de Fermi, al cono superior. Por otra parte, con los semiconductores, que cuenta con dos tipos de portadores de carga: electrones y huecos, puede generarse una corriente de electrones (carga negativas) mediante la ocupación del valle del cono superior, o bien una corriente de hueco (cargas positivas) mediante el vaciado de los niveles más energéticos del cono inferior, [68], lo cual se observar en la figura 9 ,descrita anteriormente.

2.3.5. Propiedades Mecánicas

La resistencia a la fractura y el módulo de Young son propiedades que se investigaron experimentalmente en el grafeno con pocas capas y medidas de fuerza-desplazamiento por microscopía de fuerza atómica (AFM) medidas en una tira de grafeno suspendida. Las membranas circulares con pocas capas de grafeno también se caracterizaron por las mediciones de volumen de fuerza en el AFM. Recientemente, las propiedades elásticas y la fuerza intrínseca de la fracción independiente se midieron mediante nanoidentación utilizando el equipo de microscopía de fuerza atómica AFM (Figura 10) , se reportó libre de defectos con un módulo de Young de 1.0 TPA y una resistencia a la fractura de 130 GPa [69]. El grafeno modificado químicamente (CMG) también fue investigado por un método de identación similar. El CMG obtenido mediante la reducción de óxido de grafeno con un plasma de hidrógeno exhibieron un módulo de medios elásticos de 0.25 TPA con una desviación estándar de 0.15 TPA; la resistencia a la fractura no se reportó[70].

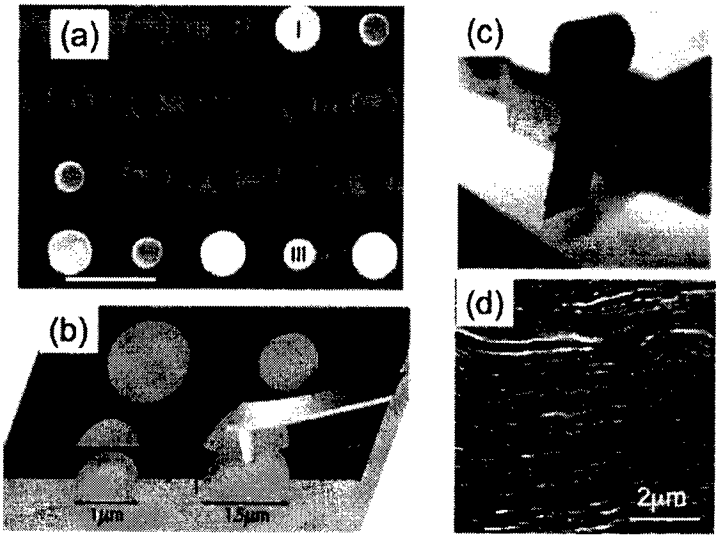


Figura 10. (a) Microscopía electrónica de barrido (SEM) imagen de una hoja de grafeno que abarca una serie de orificios circulares (barra de escala, 3 μ m) y (b) Representación esquemática de la nanoidentación en las membranas; (c) y (d) muestran el papel de óxido de grafeno y su sección transversal en SEM [71] para a y b, [72] para c y d.

El modulo de elasticidad promedio y la más alta resistencia a la fractura obtenida de la figura 10 c y d, fue de ~ 32GPa y ~ 120 MPa, respectivamente. Las propiedades mecánicas de este papel de óxido de grafeno fueron mejoradas al introducir uniones entre las plaquetas individuales usando iones [73] divalentes y polialilamina [74]. En lugar de la preparación por evaporación del hidrasol del óxido de grafeno. Esta cubierta del papel demostró una ligera baja del modulo pero suficiente esfuerzo de tensión comparado con aquellos preparados por medio de la filtración. Además el papel compuesto de capas sobrepuestas de óxido de grafeno reducido se obtuvo por reducción controlada del óxido de grafeno y dispersiones de hidracina [75]. Esta película se enrollo en forma de tubo para medir su dureza y esfuerzo a la tensión que fue más alta que las muestras de papel de óxido de grafeno reportadas hasta ahora.

Por otra parte esfuerzos no deseados en el desempeño y vida útil de los dispositivos electrónicos. Generalmente, esfuerzos externos aplicados sobre un material cristalino puede alterar las distancias inter atómicas, resultando en la redistribución, en una carga local electrónica. Esto puede presentar una diferencia de banda en la estructura y modificación significativa del transporte de electrones en su propiedad electrónica. Después de que los nanotubos de carbono, el grafeno fue reportado como el material con la más alta elasticidad y modulo de tensión. Diversas investigaciones han determinado las propiedades mecanicas de la monocapa, bicapas y multicapas del grafeno, las cuales se presentan en la tabla 1.

Tabla.1. Propiedades Mecánicas del Grafeno,[3].

Método	Material	Propiedades Mecánicas	Referencias
AFM	Monocapa de grafeno	E= 1 ± 0.1 TPa σ_{int}=130 ± 10 GPa ε_{int}= 0.25	[76]
Raman	Grafeno	Esfuerzo ~1.3 % en tensión Esfuerzo ~0.7 % en compresión	[77]
AFM	Monocapa Bicapa Tricapa Grafeno	E= 1.02 TPa; σ= 130 GPa E= 1.04 TPa; σ= 126 GPa E= 0.98 TPa; σ=101 GPa	[78]

2.3.8. Propiedades Optoeléctricas

Algunos estudios reportan que el grafeno de una sola capa absorbe el 2.3% de la luz incidente sobre un rango de longitud de onda amplia [79]. La absorción de la luz se encontró que aumenta con la adición de un número de capas lineales, cada capa de absorción A = 1 y T = pa = 2.3%, dónde un 1/37 es la estructura fina constante [26]. El grafeno puede ser reflejado por contraste de la imagen óptica con el sustrato de Si/SiO2 debido a la interferencia, y el contraste aumenta con el número de capas [80].

Las excepcionales propiedades eléctricas de transporte en combinación con las propiedades ópticas crean intereses en nuevos dispositivos fotónicos. También se ha sugerido que la banda prohibida cero, de la gran área de la monocapa de grafeno (o de pocas capas) pudiera ser utilizada como foto detectores ultrarrápidos.

La absorción de la luz en la superficie genera pares electrón-hueco en el grafeno que podrían recombinarse con mucha rapidez (picosegundos) dependiendo de la temperatura, así como los electrones y la densidad de agujeros, cuando un campo externo se aplica estos huecos y electrones se pueden separar; un comportamiento similar se produjo en la presencia de un campo interno, este campo se ha formado cerca de la interface del electrodo y el grafeno, demostrando que las propiedades únicas del grafeno permiten un ancho de banda de detección de luz muy alto (> 500 GHz) con un rango de detección de longitud de onda amplio.

Otra de las propiedades del grafeno es la fotoluminiscencia, el grafeno luminiscente es posible mediante la inducción de un intervalo de banda adecuado. Se han propuesto dos rutas de obtención, el primer método implica el corte de grafeno en nanocintas y puntos cuánticos. El segundo es el tratamiento físico o químico con diferentes gases para reducir la conectividad de la red electrónica de π. Por ejemplo se demuestra que la fotoluminiscencia puede ser inducida por tratamiento con plasma de oxígeno de la capa de grafeno única en el sustrato. Esto le da una oportunidad de hacer las estructuras híbridas grabadas en la capa superior, mientras se mantiene la capa subyacente afectada.

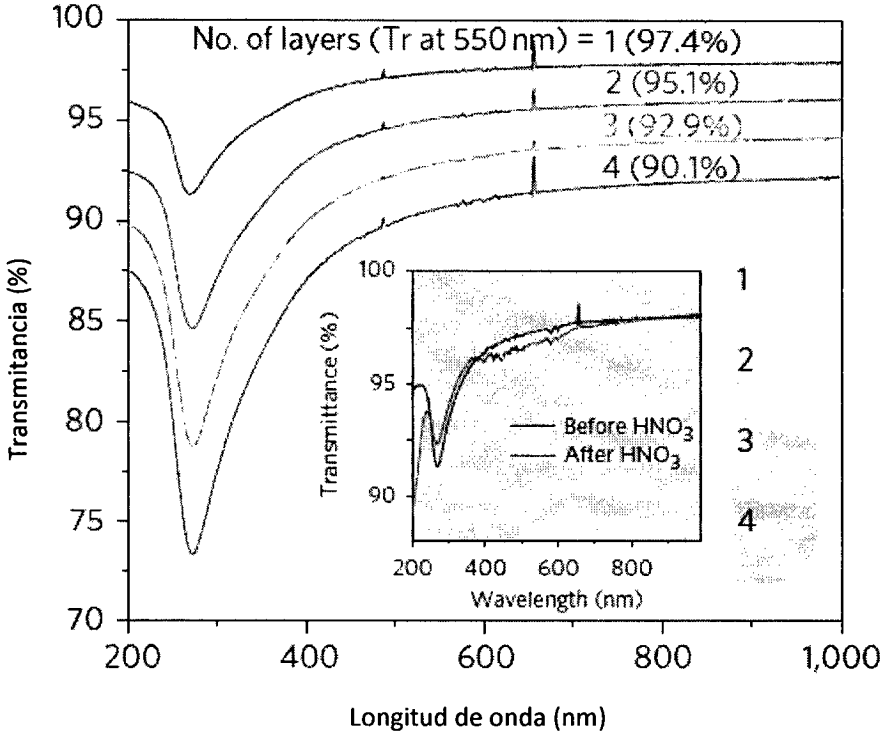


Figura 11. Representación de la transmitancia de diferentes capas de grafeno. El recuadro muestra el espectro UV de las películas de grafeno con y sin dopaje de HNO_3 [26].

Los compuestos fluorescentes orgánicos son muy importantes para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de bajo costo por lo que es importante evaluar la fotoluminicencia del óxido de grafeno tanto en estado sólido con en una dispersión. En particular, la fluorescencia azul de las moléculas aromáticas u olefínicos y sus derivados son importantes para aplicaciones de visualización y la iluminación. La fotoluminiscencia azul se observó en el GO de las películas delgadas depositadas a partir de suspensiones exfoliadas. La característica de la fotoluminiscencia y su dependencia de la reducción del óxido de grafeno se originan a partir de la recombinación de pares electrón-hueco, localizados en pequeños grupos de carbono sp^2 incrustados dentro de la matriz sp^3 de óxido de grafeno.

Por otra parte, se han estudiado las propiedades ópticas y eléctricas combinadas de grafeno para diversas aplicaciones en fotónica y optoelectrónica. Numerosas aplicaciones utilizan el grafeno como un candidato prometedor en varias aplicaciones, por ejemplo en foto detectores, pantallas táctiles, dispositivos emisores de luz, la energía fotovoltaica, conductores transparentes, dispositivos de Terahercios y limitadores ópticos.

2.3.7. Propiedades Térmicas

La aplicación del grafeno en los dispositivos electrónicos se muestra prometedora, en dónde la cuestión térmica es uno de los factores clave para mejorar el rendimiento y la fiabilidad de los componentes electrónicos. Una cantidad considerable de calor se genera durante el funcionamiento del dispositivo, el cual debe ser disipado, los alótropos de carbono como grafito, diamante, y nanotubos de carbono han demostrado mayor conductividad térmica debido a los enlaces covalentes fuertes C-C y la dispersión de fotones. Los nanotubos de carbono son conocidos por su mayor conductividad térmica a temperatura ambiente con un valor de 3,000 W/mK para MWCNT y 3500 W/mK para nanotubos de una sola pared. No obstante, una resistencia térmica de contacto es el principal problema con los nanotubos de carbono semiconductores. La mayor conductividad térmica a temperatura ambiente fue hasta 5000 W/mK para el grafeno de una sola capa.

La tabla 2 muestra los valores comparativos de conductividad térmica para el grafeno, determinados por diversos métodos. Un nuevo enfoque en la determinación de la conductividad térmica es empleando una capa delgada atómica de grafeno que se muestra en la figura 12. En este método una capa de grafeno suspendida es calentada por la luz láser (488 nm), el calor se propaga lateralmente hacia los sumideros en el lado de la esquina de la hoja. El cambio de temperatura se determina midiendo el cambio en el pico del grafeno utilizando micro-espectroscopia Raman que actúa como un termómetro.

Tabla 2. Propiedades térmicas del grafeno y el óxido de grafeno basadas en materiales.

Método	Material	Conductividad térmica	Referencias.
Espectroscopia Micro-Raman	Monocapa de grafeno	4840-5300 W/mK	[81]
Espectroscopia Micro-Raman	Hoja de grafeno suspendida	4100-4800 W/mK	[82]
Metodo de medición térmica	Hoja sola (suspendida)	3000-5000 W/mK (suspendido)	[83]
Metodo de medición térmica	Hoja sola(sobre SiO_2)	600 W/mK (sobre dióxido de silicón)	[83]
Medición eléctrica de cuatro puntos	Hoja de óxido de grafeno reducida	0.14-0.87W/mK	[84]

La conductividad térmica se ve afectada por factores como la dispersión de los defectos de las orillas y el dopaje isotópico. En general, todos estos factores son perjudiciales para la conductividad debido a la dispersión de fotones en los defectos estructurales presentes y a localización de los modos de fotones debido al dopaje [82].

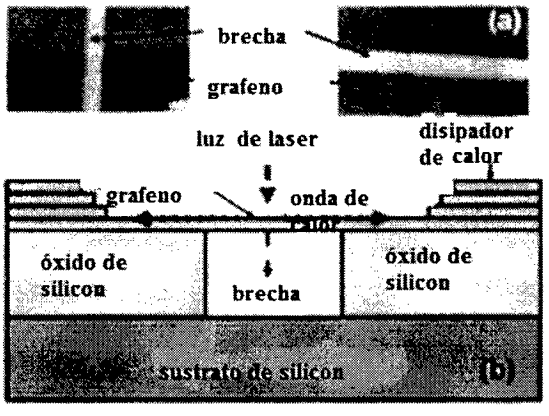


Figura- 12. (a) Alta resolución de escaneo de imágenes en microscopía electrónica de los copos de grafeno suspendidas. (b) Esquema del montaje experimental para la medición de la conductividad térmica del grafeno [82].

3. AREAS DE OPORTUNIDAD.

El grafeno es un material con grandes cualidades, es el material más delgado conocido, su grosor es de tan solo un átomo, es el más fuerte jamás medido. Sus portadores de carga presentan gran movilidad intrínseca, tiene una masa efectiva de cero, y puede viajar a micrómetros sin dispersarse a temperatura ambiente. El grafeno puede sostener densidades de corriente seis órdenes de magnitud mayor que la de cobre, muestra la conductividad térmica de registro y la rigidez, es impermeable a los gases, y reconcilia tales cualidades en conflicto como la fragilidad y ductilidad. El transporte de electrones en el grafeno es descrito por la ecuación de Dirac, que permite la investigación de los fenómenos cuánticos relativistas. Esta revisión analiza las tendencias recientes en la investigación de grafeno y sus aplicaciones, y menciona sus aplicaciones en diferentes industrias como medicina, automotriz, electrónica, aeronáutica, etc.

El grafeno es un material con sorprendentes cualidades, y áreas de oportunidad que, ha incursionado en diversas industrias, y en dónde se espera el desarrollo de muchas tecnologías, a pesar de que la existencia del grafito es conocida desde hace muchos años, no así la existencia de sus propiedades en la obtención del grafeno, en dónde, en los últimos años y principalmente a partir de los trabajos realizados en la universidad de Manchester por Andre Geim y Konstantin Novoselov, a quienes fue otorgado el Premio Nobel de Física del 2010, estudios que han servido para el desarrollo de transistores rompedores de récords y electrodos elásticos. Sin embargo existen muchas más áreas en la que el uso del grafeno ha despertado el interés en la comunidad científica internacional. Algunas de las industrias en dónde existe diversa investigaciones acerca del desarrollo de prototipo contenidos con material de grafeno y en dónde dicho material parece ser más prometedor, son las que a continuación se mencionan.

En la industria de la informática, es uno de los campos en dónde el grafeno pretende ser utilizado para ordenadores con mucho mayor velocidad que los actualmente utilizados, esto mediante el desarrollo de microprocesadores.

En el campo de la electrónica la empresa Vorbeck Materials está fabricando tintas conductoras basadas en el grafeno, utilizadas para imprimir antenas RFID (identificación de radiofrecuencia por sus siglas en inglés) y contactos eléctricos para pantallas flexibles, este producto será próximamente lanzado por la compañía BASF [85].

Diversas investigaciones acerca de la aplicación para el papel de óxido de grafeno, incluyendo el uso en membranas con permeabilidad controlada, para las baterías o ultra condensadores destinados a usos en la industria de la energía. Debido a su ligereza, resistencia y flexibilidad, además de ser un material amigable con el medio ambiente, y económicamente factible, los resultados obtenidos con el papel grafeno prometen grandes beneficios para las aplicaciones en la industria de los automóviles y la aviación, lo que permitirá el desarrollo de automóviles más ligeros y seguros, y aviones que utilicen menos combustibles, y generen menos contaminación lo que hace al papel de grafeno un material, sustentable con el medio ambiente. El grafeno es también usado en la industria de la electrónica, debido a su conductividad eléctrica 100 veces mayor que el silicio y una conductividad térmica extraordinaria que hace que no desprenda calor, los circuitos de los ordenadores hechos con grafeno podrían alojar un número de transistores de órdenes de magnitud mayores que los existentes. Los procesadores de grafeno serían de un tamaño incluso menor que el de los actuales chips de silicio. El grafeno, material conductor y transparente, permite pensar en la posibilidad de fabricar electrodos transparentes, componente esencial para contactos eléctricos en pantalla táctiles, pantallas de cristal y líquido de celdas solares [13]. En cuanto a sus propiedades ópticas, el grafeno es un material casi transparente, ya que absorbe casi 2.3 % de la intensidad de la luz blanca que llega a su superficie, propiedad que unidad a su flexibilidad, ha abierto la posibilidad de fabricar circuitos flexibles y transparentes.

El grafeno tiene una resistencia mecánica de 42 N/m y una densidad de 0.77 mg/m^2, dado que es un material ultraligero y casi indestructible, el grafeno y sus compuestos podrían revolucionar la industria aeroespacial y la de automotriz, produciendo a nivel industrial láminas de grafeno que funcionen como agentes reforzantes, o crear nanopartículas para utilizarlas en tintas conductoras [13].

Otra aplicación, es mezclar, polvo de grafeno obtenido de cristales micrométricos no coagulados con plástico produciendo materiales conductores de electricidad a bajos costos o el uso de polvo de grafeno en baterías eléctricas derivado de su alta conductividad y su amplia relación superficie-volumen que conduce a un mejor eficacia de las baterías [5]. Finalmente entre algunas de las aplicaciones mencionadas en el presente texto, es importante destacar el uso del grafeno en los nanocompuestos poliméricos, los cuales son materiales que se caracterizan, por la dispersión homogénea de partículas de dimensiones nanométricas (menores de 100nm) dentro de una matriz polimérica, presentando un importante aumento en las características mecánicas y térmicas de las matrices que no es posible conseguir a partir de los macrocompuestos. Los polimeros tales como; resinas epóxicas, poliestireno, poliuretano, polietileno, polianilina, polimetil metacrilato, policarbonato, polietilen tereftalato, son algunos polímeros estudiados en cuanto a su comportamiento y desempeño en su propiedades mecanicas, químicas, eléctricas, térmicas, etc. con la combinación de hojas de grafeno en su matriz polimérica [1].

3.1 Nanocompuestos Polímero/Grafeno

El grafeno tiene propiedades mecánicas similares a la de los nanotubos de carbono, pero tiene mejores propiedades eléctricas y térmicas, y mayor área superficial (2.620 m^2/g), esto gracias a su estructura cristalina de 2 dimensiones. La exfoliación mecánica del gráfito, no es apta para la producción a gran escala, mientras que la oxidación química del grafito a óxido de grafito presenta una forma fácil para obtener el óxido de grafeno en gran cantidad, el cual posteriormente se puede reducir químicamente, electroquímicamente o térmicamente en el grafeno. La producción a granel del óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido ha dado la oportunidad de indagar más sobre la estructura plana del carbono y su uso con polímeros y nano partículas en materiales compuestos [86].

Se han vislumbrado una amplia variedad de usos para las nanoplaquetas de grafeno (GNPs) y materiales basados en grafeno, y en particular su empleo como carga; sin embargo, aunque ésta área es de gran interés, investigaciones recientes se han enfocado en el uso de cargas base-grafeno y derivados de óxido de grafeno.

Entre las características más importantes que muestran este tipo de materiales es que exhiben alta conductividad electrónica (en el orden de miles de S/m), alto módulo de Young (entre los 200 GPa) [87], (600 GPa) [66], además que pueden ser funcionalizados para ajustar la compatibilidad con el polímero.

El grafeno y sus derivados como las cargas para compuestos de matriz polimérica han mostrado un gran potencial para diversas aplicaciones en el campo de los compuestos de óxido de grafeno y el grafeno con polímeros similares en los que incursionan los nanotubos de carbono. El grafeno 2-D tiene mejores propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas, así como mayor área superficial en comparación de otros materiales tales como los nanotubos de carbono, fibras de carbono y el Kevlar. Su uso puede ofrecer excepcionales propiedades en materiales compuestos y aplicaciones en el campo de la electrónica, industria aeroespacial, automovilística, además de ser un material importante para la producción de energía verde.

El óxido de grafeno reducido ha generado gran interés debido a su incorporación en diversas matrices poliméricas, no obstante muchas de las veces la incorporación se da partiendo de óxido de grafeno, por lo que algunos de los aspectos que deben ser superados para la incorporación son:

- La funcionalización de las hojas de grafeno.
- La dispersión homogénea de los materiales, reduciendo el apilamiento.
- Obtener la mezcla del óxido de grafeno y el grafeno con el polímero.
- La comprensión de la estructura interfacial del grafeno y sus propiedades.
- El control de la flexibilidad de los materiales de grafeno.

La mayoría de las investigaciones se ha centrado en nanocompuestos de polímero a base de materiales estratificados de origen natural, tales como compuestos de silicato o arcilla sintética (hidróxido de doble capa).

Sin embargo, la conductividad eléctrica y térmica de los minerales arcillosos es bastante pobre. A fin de superar estas deficiencias, las nanocargas de base carbón, tales como negro de carbón, EG, CNT y CNF se han introducido para la preparación de polímeros nanocompuestos.

El grafeno, como nanocarga, es preferible a otra convencional como los hidróxidos de doble capa, los nanotubos de carbono, las nanofibras de carbono, el grafito expandido, etc. debido a que posee una área superficial grande, una alta relación de aspecto, resistencia a la tensión (TS), conductividad térmica y conductividad eléctrica, capacidad de protección EMI (interface electromagnética), flexibilidad, transparencia y bajo CTE (coeficiente de expansión térmica). La Tabla 3 muestra un gráfico comparativo de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de grafeno con los nanotubos de carbono, acero, plástico, caucho y fibra. La resistencia a la tracción de grafeno es similar o ligeramente superior a la de los nanotubos de carbono, pero mucho mayor que el acero, el kevlar, polietileno de alta densidad y caucho natural. La conductividad térmica del grafeno es mayor que todos estos materiales. La conductividad eléctrica de grafeno es también más alta que estos materiales, excepto para el acero.

Las propiedades superiores de grafeno en comparación con los polímeros se reflejan también en los nanocompuestos de polímero/grafeno (Tabla 3), ya que estos muestran propiedades mecánicas superiores, de barrera térmica en gases, propiedades retardantes de llama y eléctricas en comparación con el polímero puro, también las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompuestos basados en polímeros/grafeno son mucho mejores en comparación con las cargas basadas en arcilla u otros nanocompuestos. A pesar de que los nanotubos de carbono muestran propiedades mecánicas similares al grafeno, éste último es mejor carga que los nanotubos de carbono en ciertas propiedades, tales como la conductividad térmica y eléctrica.

Tabla 3. Propiedades del grafeno, nanotubos de carbón, acero nanométrico, polimeros [1].

Materiales	Esfuerzo de Tensión	Conducción Térmica (W/mk) @ temperatura ambiente	Conductividad Eléctrica (S/m)	Referencias
Grafeno	130 ± 10 GPa	$(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$ A $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3$	7200	[76] [88]
Nanotubos de carbón	60-150 GPa	3500	3000-4000	[89]
Acero	1769 MPa	5-6	1.35×10^6	[90]
Plástico (HDPE)	18-20 MPa	0.46-0.52	aislante	[91]
Hule (hule natural)	20-30	0.13-0.142	aislante	[92]
Fibra (Kevlar)	3620 MPa	0.04	aislante	[92]

Sin embargo, la mejora en las propiedades fisicoquímicas de los nanocompuestos depende de la distribución de las capas de grafeno en la matriz del polímero, así como la unión interfacial entre las capas de grafeno y la matriz de polímero. La unión interfacial entre el grafeno y el polímero dicta las propiedades finales del polímero reforzado con grafeno nano compuesto. El grafeno no es compatible con los polímeros orgánicos y no forma compuestos homogéneos. En contraste, las hojas de óxido grafeno están fuertemente oxigenadas, teniendo los grupos funcionales hidroxilo, epoxi, dioles, cetonas y carboxilos, que pueden alterar las interacciones de Van der Waals de manera significativa y que sea más compatible con los polímeros orgánicos. También hay algunos carbonilos adicionales y grupos carboxilo situado en el borde de las hojas, lo que hace que las hojas de óxido de grafeno fuertemente hidrófilo se hinchen fácilmente y se dispersan en agua.

Por esta razón, el óxido de grafeno ha atraído considerable atención como carga de nanocompuestos de polímero. Sin embargo, las hojas de óxido de grafeno sólo se pueden dispersar en medios acuosos, que son incompatibles con los polímeros orgánicos. La modificación de la superficie de grafeno es un paso esencial para la obtención de la dispersión a nivel molecular del grafeno individual en una matriz polimérica.

La conductividad eléctrica de los nanocompuestos resultantes pueden incrementarse por la reducción química del óxido de grafeno, posiblemente mediante la restauración de la red de grafeno de enlaces de sp^2 [1].

3.1.1. Métodos de síntesis

La dispersión del grafeno influye en las propiedades de los nanocompuestos de matriz polimérica las cuales también dependen en gran medida de qué tan bien están homogenizados. Los métodos más comunes de síntesis de los materiales compuestos de matriz polimérica son: el método de mezclado en solución, mezclado en estado fundido, polimerización in situ.

3.1.1.1. Mezclado en solución

El óxido de grafeno fácilmente se exfolia en agua u otros disolventes próticos a través de la interacción de enlaces de hidrógeno. Se han preparado nanocompuestos con óxido de grafeno y polímeros solubles en agua tales como poli-(óxido de etileno) (PEO) o poli (alcohol vinílico) (PVA); usando el óxido de grafeno después de la modificación química con compuestos isocianato o amina, también se han obtenido nanocompuestos con polímeros hidrófobos tales como poliestireno (PS), poliuretano (PU), o poli (metacrilato de metilo) (PMMA).

La conductividad eléctrica puede ser restaurada a través de la reducción química del óxido de grafeno. Esto también puede hacerse in situ en la presencia de un polímero. Por ejemplo Stankovich et al [10], agregaron el poliestireno sulfonado y posteriormente redujo el óxido grafeno con hidracina hidratada. Sin el poliestireno sulfonado, las hojas reducidas se agregan rápidamente. Sin embargo, esto depende del tipo de polímero y el agente reductor.

Los compuestos de grafeno reducido químicamente (CRG) y los reducidos térmicamente (TRG) se han empleado con un sin número de polímeros a través de la mezcla con disolventes orgánicos seguido por eliminación del disolvente. A diferencia del óxido de grafeno modificado químicamente que mantiene una estructura en capas, el óxido de grafeno producido por expansión térmica obtiene una exfoliación completa.

Por lo tanto, la dispersión del grafeno reducido térmicamente puede ser más fácil, mientras que las capas apiladas de CRG tienen que ser exfoliadas mediante la aplicación de la tensión mecánica y a través de la difusión del polímero en solventes. Debido a su estructura arrugada, el TRG puede experimentar menos reapilamiento después de la eliminación del disolvente que las hojas planas de CRG. Este método de intercalación en solución se basa en un sistema de disolvente en dónde el polímero o pre-polímero es solubilizado y las capas de grafeno o grafeno modificado se hinchan. Estos tipos de grafeno pueden dispersarse fácilmente en un disolvente adecuado, tal como agua, acetona, cloroformo, tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) o tolueno, debido a las fuerzas débiles que se apilan en las capas juntas. El polímero se adsorbe sobre las hojas y cuando se evapora el disolvente, se vuelven a apilar las hojas, intercalando el polímero para formar los nanocompuestos [76].

Este método también puede ser empleado para sintetizar materiales nanocompuestos de base epóxicos, pero la eliminación del disolvente es difícil [93]. La fuerza impulsora para la intercalación del polímero de la solución es la entropía obtenida por la desorción de las moléculas del disolvente, lo que compensa la disminución de la entropía conformacional de las cadenas de polímero intercaladas. Por lo tanto, un número relativamente grande de las moléculas del disolvente salen de la carga para acomodar las cadenas de polímero entrantes. La principal ventaja de este método es que este permite la síntesis de nanocompuestos intercalados de polímeros con baja polaridad o incluso no polares.

3.1.1.2. Mezclado en el estado fundido

El método para la dispersión de nanopartículas en polímeros más atractivo es el mezclado en el estado fundido. Sin embargo, debido a la inestabilidad térmica del grafeno químicamente modificado (por la posible remoción y/o reacción de los diversos grupos), el uso de ésta técnica hasta ahora ha sido limitado a unos pocos estudios.

El éxito de fundir compuestos de TRG (grafeno reducido térmicamente), en elastómeros y polímeros cristalinos ha sido reportado. En las pocas comparaciones directas entre mezcla en solución y de fundido, se encontró que la mezcla en solución produce una mejor dispersión.

Otro desafío para el uso del método de fundido es la baja densidad aparente del grafeno como TRG, lo cual hace la alimentación difícil dentro de los mezcladores [94],[95].

En este método, ningún solvente es requerido y el óxido de grafeno o el grafeno modificado es mezclado con la matriz polimérica, cuando se encuentran en el estado fundido. Los polímeros termoplásticos son mezclados térmicamente con óxido de grafeno o grafeno a elevadas temperaturas usando métodos convencionales, como la extrusión y el moldeo por inyección.

Las cadenas del polímero son intercaladas o exfoliadas para formar nanocompuestos, los cuales son obtenidos por la transformación de la matriz polimérica dentro de un sistema coloidal y precipitación en presencia del polímero. Los nanocompuestos obtenidos muestran un cambio de fase de su microestructura, así como el mejoramiento de su estabilidad térmica relativa para ambas fases relacionadas [96].

3.1.1.3. Polimerización in situ.

Esta técnica de fabricación se inicia con la dispersión de GO o derivados en el monómero, seguido por la polimerización de estos monómeros. Como la mezcla en solución, el grafeno funcionalizado y las hojas de GO pueden mejorar la dispersión inicial en el monómero líquido y posteriormente en los materiales compuestos. La técnica de polimerización in situ permite la unión covalente entre las hojas y la matriz de polímero funcionalizado a través de diversas reacciones de condensación. Por otra parte, también se han preparado por este método nanocompuestos no covalentes como PMMA-GO, el PP-GO y PE-G [3].

La producción de materiales nanocompuestos con base resina epoxica utilizan la polimerización in situ, donde las hojas se dispersan primero en resina seguida por el curado mediante la adición del endurecedor, el mecanismo se muestra en la Figura 13. Las hojas de óxido de grafeno se han utilizado para ayudar a la catálisis Mg/Ti para la polimerización in situ Ziegler-Natta del PP [97]. El compuesto preparado mostró una buena exfoliación de la dispersión del GO y homogenización en la matriz de PP, lo que ayuda a la alta conductividad eléctrica.

La polimerización in situ se ha explorado ampliamente por el alto nivel de dispersión de grafito basada en la estructura de capas en una matriz polimérica, tal como grafito expandido y el óxido de grafito. La polimerización in situ aumenta el espaciado entre capas y exfolia la estructura de grafito en capas o placas de nano grafito por la intercalación de monómeros que generan polímeros después de la polimerización, produciendo grafeno bien disperso en una matriz de polímero [3].

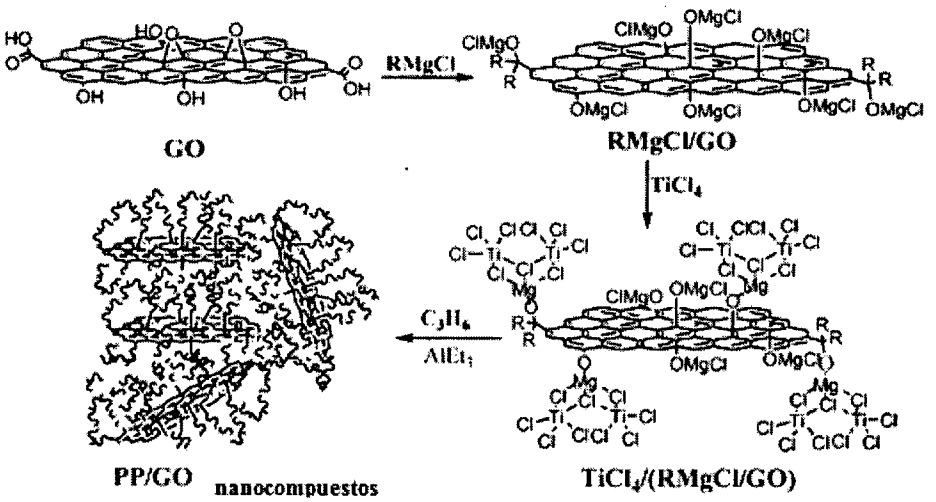


Figura 13. Fabricación de PP/ GO nanocompuestos in situ por polimerización Ziegler-Natta [97].

3.2. Propiedades del Grafeno.

3.2.1. Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas (módulo de elasticidad y resistencia al esfuerzo) de las hojas de grafeno son las principales razones por la cual se han estudiado este tipo de sistema. El polímero reforzado con grafeno ha sido empleado para explorar resistencia intrínseca (125 GPa) y módulo de elasticidad (1.1 TPa) de las nano láminas de compuestos poliméricos a granel. Similares a otros compuestos, las propiedades mecánicas son dependientes de la concentración de la fase de

refuerzo y la distribución en la matriz, la unión de la interfaz, el aspecto de la fase reforzada, etc. Por ejemplo, se presenta un aumento de la resistencia a la tensión del material compuesto (grafeno-PS), (figura 14), lo que representa un aumento en las propiedades mecánicas del compuesto atribuido a la transferencia de carga efectiva entre grafeno y polímero.

Aunque el grafeno tiene en teoría tiene mayor fuerza, la presencia de grupos funcionales en las superficies óxido de grafeno tiene ventajas adicionales de alto nivel de dispersión en disolventes polares y agua. La interacción del GO/polímero facilita la dispersión a un alto nivel molecular y favorece la interacción de las fases, que conduce a altas propiedades mecánicas. Por ejemplo, el compuesto GO-PVA mostró mejoramiento en las propiedades mecánicas de un 76% y 62% en el módulo de elasticidad y resistencia respectivamente con el 0.7% en peso de carga de hojas de óxido de grafeno. Se ha observado también una tendencia similar para las películas de compuestos GO-PVA con estructura en capas, preparadas por filtración al vacío [98]. El óxido de grafeno químicamente reducido (CRG) y el óxido de grafeno reducido térmicamente (TRG) son situaciones diferentes, debido a la presencia de defectos que se encuentran en la red de carbono que depende de al proceso de reducción que se emplea, los cuales tienen un efecto adverso sobre las propiedades mecánicas. Los defectos de la superficie elevada y el corrugamiento en TRG con cargas de poli etileno-2 ,6-naftalato (PEN), indicaron un aumento relativamente pequeño en las propiedades de esfuerzo en comparación con el PEN con carga de grafito [99].

La aportación de propiedades mecánicas que se dan mediante el GO a través de un enlace covalente y un no covalente, la configuración entre la matriz y las hojas reforzadas pueden proporcionar características diferentes por lo que se han investigado la interacción entre el grafeno y el polímero en la transferencia de carga. Las fuerzas de Van der Waals y las interacciones de enlaces de hidrógeno contribuyen al mejoramiento de las propiedades mecánicas, (véase ejemplo en la Figura 14, gráfica del cambio de módulo de Young por la variación de la cantidad de grafeno).

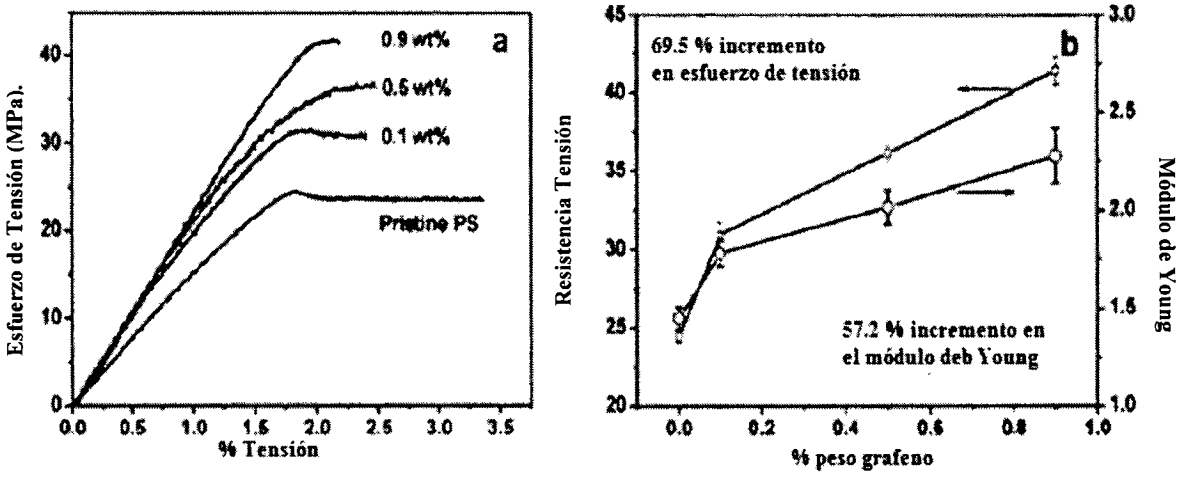


Figura 14. (a) Representación de las curvas de tensión-deformación de PS y las películas de nanocompuestos con diferentes contenidos de grafeno. (b) El módulo de Young y sus cambios de resistencia a la tracción con el aumento del contenido grafeno [7].

El reciente método de polimerización radicálica por transferencia de átomos (ATRP ha demostrado el crecimiento de polimeros como acrilatos de estireno, metilo, butilo directamente en las superficies GO sin dañar la estructura del GO. Un estudio utilizó una estrategia similar y concluyó que cuando el GO es pre-modificado con la cadena de PMMA (sintetizado a través de ATRP) y se mezcla posteriormente con la matriz de PMMA presenta una mejor dispersión y unión interfacial. Los resultados mostraron que la carga de 1% (p/p) GO injertado con PMMA hace películas más duras que las películas de PMMA, y PMMA/GO no modificado [100]. Además, el módulo de elasticidad y los valores de resistencia al esfuerzo fueron ligeramente menor que la de las películas de PMMA puros [7]. Las propiedades mecánicas de algunos polímeros mezclados con el grafeno son mencionadas en la Tabla 4, en la que se observa el incremento del módulo de Young con respecto a la carga de grafeno contenida en la matriz polimérica, además de su resistencia a la tracción.

Tabla 4. Propiedades Mecánicas de los Nanocompuestos Grafeno/ Polímero [8].

Polímero	Refuerzo	Proceso	E_{matriz} (MPa)	Concentración de grafeno (vol %)	Incremento del modulo (%)	Resistencia a la Tracción	Ultimo incremento
PVA	GO	Solvente	2100	2.5	128	70	32
PVA	GO	Solvente	2130	(0.49)	62	76	-70
PMMA	GO	Polimerización in situ	520	(1.7)	54	N/A	N/A
PCL	GO	Solvente	340	(2.4)	108	36	-90
PCL	GO	Solvente	260	(0.46)	50	N/A	N/A
Epoxica	TRG	Polimerización In situ	2850	(0.05)	31	40	N/A
PEN	TRG	Mezcla	2350	2.4	57	N/A	N/A
PC	TRG	Mezcla	2080	1.3	25	N/A	N/A
PMMA	TRG	Solvente	2100	(0.005,0.5)	33,80	N/A	N/A
PVDF	TRG	Solvente	1280	(3.1)	92	N/A	N/A
SAN	TGR	Solvente + mezcla	2350	(2.3)	34	N/A	N/A
PC			1480	(2.5)	52	N/A	-58
PP			980	(1.9)	43	N/A	-98
PA6			1650	(2.4)	32	N/A	-99
Hule natural	TRG	Solvente + mezcla	1.3	(1.2)	750	N/A	-94
PDMS		Polimerización In situ	0.6	(2.2)	1100	N/A	N/A
SBR		-	10	(0.8)	390	N/A	N/A
TPU	TRG	Solvente	458	(1.5)	43	-23	-15
Espuma de silicón	TRG	Polimerización In situ	250	(0.12)	200	N/A	N/A
PVA	Ácido Funcionalizado	Solvente	660	(0.4)	35	N/A	N/A
PMMA	Ácido funcionalizado Amina tratada		2120	(0.3)	70	N/A	N/A
TPU	TRG	Mezcla	6.1-7.1	1.6	250	N/A	N/A
		Solvente		1.6	680	N/A	N/A
		Polimerización In situ		1.5	210	N/A	N/A
PS	GO	Mezcla	solvente	1.6	490-900	N/A	N/A
	PS-funcionalizado	Solvente	1450	(0.4)	57	N/A	N/A
TPU	CRG sulfonado	Solvente	9.8	(0.5)	120	75	N/A
TPU	GO	Solvente	6	(2.4)	900	-19	-60
PAN	Exfoliación del alkali grafito intercalado	Solvente electro spinning	2450	(2.1)	100	N/A	N/A

La investigación en materiales compuestos que utilizan el grafeno como material de carga basadas en la rigidez y la resistencia mecánica y otras propiedades mecánicas como tenacidad, fatiga y resistencia al impacto de los materiales compuestos reforzados con grafeno también han sido estudiadas. Una investigación reciente sobre el Nylon-12 reforzado con grafeno, ha demostrado la mejora significativa con un 0.6% en peso, presentando incremento en la resistencia al esfuerzo y a la rotura en un 35% y 200% respectivamente [101].

3.2.2. Propiedades Eléctricas

Aunque el óxido de grafeno es eléctricamente aislante, la reducción térmica elimina los grupos funcionales de oxígeno y restaura parcialmente la conductividad eléctrica. La reducción de las hojas de óxido de grafeno proporcionan nuevamente una superficie conductora para el electrón cuando la concentración de la cargas conductora está por encima del umbral de percolación [102].

Además, se ha reportado que el óxido de grafeno térmicamente reducido (TRG) tiene una mayor conductividad eléctrica debido a la ausencia de grupos funcionales oxigenados presentes aún en el CRG. De este modo tenemos que compuesto de polímero con el TRG podría mostrar una mejor conductividad eléctrica que con CRG.

Se han estudiado en los últimos años diversas matrices poliméricas tales como el poliuretano, resinas epoxi [103], poliamida, polianilina, polivinilideno de difluorido, alcohol polivinilico [104], policarbonato que usan como reforzante CRG, TRG y/o GO [105]. Estos materiales compuestos se pueden utilizar para el blindaje electromagnético, dispositivos fotovoltaicos, sensores y la realización de pinturas especializadas. Como se explicó anteriormente, el grafeno puro ofrece grandes propiedades eléctricas y de transporte, sin embargo, la aplicación está limitada por su muy baja dispersión en hojas individuales dentro de la matriz polimérica.

Por lo tanto, las hojas de grafeno funcionalizado pueden proporcionar mejores formas para mejorar la dispersión en la matriz del polímero, que puede ser útil para mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas.

El segundo factor importante es la interface de alta resistencia térmica entre la hoja de grafeno y la matriz del polímero debido a la dispersión de fotones fuertes que afectan la transferencia de calor. Otros factores tales como la relación de aspecto, la orientación y la dispersión de las hojas de grafeno también afectará a la propiedad térmica similar a las propiedades eléctricas y mecánicas. La conductividad térmica de diversas matrices poliméricas, tales como, epoxi, poli(cloruro de vinilo) (PVC) [109], polipropileno (PP), y polietileno (PE), es mejorada al emplear hojas expandidas de grafeno, grafito y grafeno multicapa [110],[111].

En el caso de una carga de 33% en volumen de nanoláminas en una matriz epóxica mostró conductividad térmica de 80 W/mK (basado en el valor de difusividad) en plano, mientras el plano transversal de conductividades térmicas alrededor de un décimo a un quinto del valor en el plano. Se observó que la conductividad aumentó linealmente con la adición de nanoláminas debido a la resistencia térmica interfacial reducida. Sin embargo, el compuesto pierde su flexibilidad con una carga superior al 33% en volumen de grafeno [111].

3.2.4. Estabilidad dimensional

El grafito tiene un coeficiente negativo de expansión térmica (-1.5-10.6/C) en el plano basal cercana a la temperatura del medio ambiente [112]. La expansión térmica a lo largo de la dirección del espesor es también mucho menor que los típicos materiales poliméricos,(2.7-10.5/C) [113]. Por lo tanto, el grafeno puede impedir los cambios dimensionales de polímeros cuando se incorporan y orientan adecuadamente. Se demostró que las nanoplaquetas del grafito (GNP) suprime la expansión térmica del poli(propileno) (PP) tan eficazmente como materiales de relleno de carbono tales como CB y CNF, especialmente en la dirección de plaquetas alineadas de óxido de grafeno [114]. Se encontró que el TRG es apenas mejor, o incluso menos eficaz que el grafito en la mejora de la estabilidad dimensional de los polímeros cristalinos a pesar del aspecto superior de relación, esto se atribuyó a la eficiencia del refuerzo inferior de TRG y a su estructura plegada y flexible [115],[116].

3.2.5. Permeación de gas

Las hojas de grafeno libres de defectos son impermeables a todas las moléculas de gas. La combinación del grafeno con los polímeros hace posibles la obtención de membranas que actúan como barrera a gran escala con integridad mecánica, una ventaja significativa sobre el 1-D SWCNT (nano tubos de carbón de una sola pared), MWCNT (nanotubos de carbono multi-paredes) o CNF (nano relleno de carbono). El GNP (nano plaquetas de grafeno) puede reducir la permeabilidad al oxígeno más eficientemente que 0-D CB, 1-D (CNF), o incluso otros materiales de relleno en 2-D como (montmorillonita orgánicamente modificada) MMT en cargas similares. Los datos del nanocompuestos de grafeno-polímero, se muestran en la Tabla 5. En donde el grupo de investigación de Kim et al., compararon la permeación del gas a través de membranas poliméricas, con diferentes tipos de refuerzos de grafeno.

Tabla 5. Permeabilidad del Grafeno/ Nanocompuestos de Polímero [8].

Polímero	Relleno	Proceso	Permeante	(%) Reducción Relativa	(vol %) Carga de grafeno.	Referencia.
PEN	TRG	Fundido	Hidrógeno	44	1.8	[8]
PC	TRG	Fundido	Helio Nitrógeno	32 39	1.6 1.6	[115]
TPU	TRG	Fundido Polimerización in situ Solvente	Nitrógeno	52 81 71	1.6 1.6 1.5	
Goma natural	iGO	Solvente	Nitrógeno	94-99	1.6	[117]
PS-PI-PS	GO	Polimerización in situ.	Nitrógeno	62	1.5	[117]
PDMS	TRG	Fundido/solvente/ polimerización oligomerica.	Aire	60 80	1.7 2.2	

3.2.6. Estabilidad térmica

El mejoramiento de la estabilidad térmica de los nanocompuestos es otro de los beneficios de los refuerzos basados en el grafeno. La temperatura de degradación térmica, que se caracteriza por la tasa de pérdida de peso máximo en termogravimetría, se desplaza hacia arriba de 10 a 100 °C a <10% en peso de grafeno para PS, PVA, PMMA y espumas de silicona. La descomposición de los materiales compuestos de grafeno es considerablemente más lento que la de los polímeros puros, lo que se atribuye a la movilidad de cadena de los polímeros restringida cerca de la superficie de grafeno [118],[119].

4. ESTADO DEL ARTE

Los nanocompuestos poliméricos son materiales de gran interés científico y tecnológico, obtenidos a partir de polímeros y cargas orgánicos e inorgánicos con dimensiones nanométricas (menores de 100nm). Estos combinan sus propiedades para formar un solo material. En la escala nanométrica, los materiales de carga mejoran drásticamente las propiedades físicas y mecánicas del polímero, incluso cuando las cantidades son pequeñas. Esta ventaja es mayor en comparación con microcompuestos tradicionales, que necesitan una cantidad mayor de material de carga para alcanzar propiedades similares. En los materiales compuestos convencionales y, por tanto, con un componente, habitualmente inorgánico no nano estructurado, existe una separación clara a nivel macroscópico entre las fases orgánica e inorgánica y donde el alto contenido de la carga conduce a una alta densidad, todo ello en detrimento de las propiedades y de la mejora del compuesto final. Por el contrario, los nanocompuestos poliméricos presentan un importante aumento de las características mecánicas y térmicas de las matrices que no se pueden conseguir a partir de los macrocompuestos.

El trabajo llevado acabo por Usuki y colaboradores [120], utilizando el sistema polímero-arcilla donde las cadenas del polímero (poliamida-6) se intercalaron entre los estratos de los silicatos, fue uno de las primeras investigaciones de este tipo, lo cual ha llevado a la gran aceptación a causa de sus propiedades mecánicas y térmicas respecto a los polímeros puros y a otros compuestos con cargas convencionales. Igualmente, otras nanopartículas están siendo muy utilizadas para obtener nanocompuestos poliméricos: nanocerámicas, nanopartículas metálicas, distintos materiales carbonosos (fullerenos, nanotubos de carbono, diferentes tipos de grafeno), etc. De todos ellos el grafeno ocupa un lugar destacado y está permitiendo abrir nuevas vías al desarrollo de materiales funcionales. Precisamente sus excelentes propiedades y su obtención a partir de un material barato como es el grafito, es lo que explica el interés por este material y las altas prestaciones que se consiguen en distintos nanocompuestos poliméricos, sin embargo aún no se produce en escala industrial. Investigaciones demuestran las diferentes propiedades que son mejoradas en la matriz polimérica entre estas propiedades destacan la conductividad térmica, la resistencia mecánica en comparación con los nanotubos de carbón, sus propiedades y su considerable efecto termoeléctrico [10],[1],[121],[122].

El nanocompuesto de PS/FGS para películas delgadas, preparado por el grupo de Eda et al. utilizó el método de mezclado en solución [124]. Las películas de compuesto delgadas mostraron conductividad eléctrica del rango de 1 hasta 24 Sm^{-1}, son buenas de acuerdo con los valores reportados para materiales compuestos a granel [123]. La conductividad de las películas delgadas disminuyó a medida que disminuye la temperatura a aproximadamente 50K y aumentó ligeramente con una mayor reducción en la temperatura. La optimización en los parámetros de los materiales y la reducción en sus condiciones se esperan para el mejoramiento de resultados en los dispositivos, rivalizando con sus contrapartes orgánicas.

Recientemente, Hu et al. [125] preparo nanocompuestos de PS/GNS (nano hojas de grafeno),por la técnica de polimerización en emulsión in situ. La Figura 16 muestra un diagrama de la formación de los nanocompuestos de PS/GNS. Las imágenes obtenidas por TEM muestran que las microesferas con diámetros de 90-150 nm, se adhieren a la superficie del grafeno, particularmente a lo largo de las orillas de las hojas apiladas con un espesor de varios nm. Esto sugiere que la compatibilidad entre las microesferas del PS y el GNS es suficiente para obtener dispersiones nanométricas sin un tratamiento adicional en la superficie. La distancia de intercalación se incrementa de 0.37 nm con el GNS puro a 0.41nm con los nanocompuesto de PS/GNS. Esto debido a adherencia de las microesferas de PS a lo largo de las orillas de las nanohojas apiladas, las cuales interrumpen las interacciones de Van der Waals e incrementan el espacio *d* de las nanohojas.

En este trabajo se hablará más profundamente de algunos estudios realizados con la combinación de los polímeros y el grafeno.

4.1. Nanocompuestos de Poliestireno/Grafeno

Stankovich et al. [10], reportaron la preparación del poliestireno utilizando el método de mezclado en solución empleando N,N-dimetil formamida (DMF) como disolvente. La reducción de los materiales compuestos la realizaron utilizando dimetilo de hidracina a 80 °C durante 24 h. Los materiales compuestos se precipitaron por la adición gota a gota de la solución de DMF en el metanol en dónde se agita vigorosamente. Los materiales compuestos utilizados parecen estar casi por completo llenos con las hojas de grafeno a una carga de 2.4% vol. debido a la gran superficie de grafeno modificado. El umbral de percolación para la conductividad eléctrica que obtuvieron al 0.1 % vol. de GO en PS, ésta es tres veces menor que la reportada para las otras cargas debido a la dispersión homogénea y la relación de aspecto extremadamente grande del grafeno [123]. En un nanocompuestos con aproximadamente 0.15% vol. de carga, la conductividad de los materiales compuestos satisfacen el criterio antiestático. Debido a la extensa superficie de grafeno modificado el calor incrementa rápidamente de rango de 0.4 % vol. a 1 % vol. de carga. Estos autores reportaron que el material compuesto mostró una conductividad eléctrica de ~ 0.1 a ~1 Sm^{-1} a 2.5 vol. %. Las películas delgadas (~2mm) moldeadas por compresión fueron utilizadas para medir la conductividad eléctrica y estabilidad térmica. La conductividad eléctrica pura del PS, se midió utilizando un método de cuatro puntos, es de aproximadamente 10^{-14} Sm^{-1}. La adición de 0.38 % vol. a la matriz de PS resultó en un aumento de la conductividad eléctrica a 5.77 Sm^{-1}. .La Figura 15, muestra la estabilidad térmica del compuesto de PS/GNP y el PS. El segundo paso de degradación de la temperatura de el compuesto PS/GNP fue de 50 ° C más alto que el del PS sólo. Lo que sugiere una fuerte interacción entre la matriz del polímero y el GNP en la interface, lo que podría disminuir la movilidad de las cadenas de polímero cerca de la interface e incrementar la estabilidad térmica de los nanos compuestos.

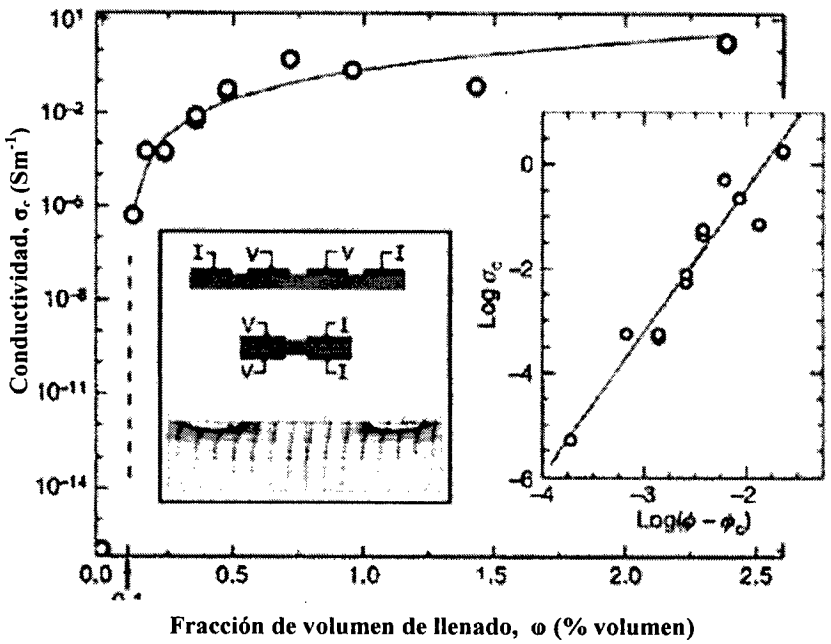


Figura 15. Grafica de conductividad eléctrica del PS/nanocompuestos de grafeno, en función del volumen de la carga. La conductividad del compuesto σ_c, graficada como la función de fracción del volumen, ϕ [10].

En la derecha del recuadro (figura 15), log σ_c graficado como la función del logaritmo ($\phi - \phi_c$), dónde ϕ_c es el umbral de percolación. Las líneas sólidas en ambas gráficas son las conductividades que fueron calculadas basadas en la gráfica log – log, obtenida de los datos del experimento, para la ecuación de conductividad efectiva. Los parámetros son: t= 2.74 ± 0.20, $\sigma_f = 10^{4.92 \pm 0.52}$ S/m y ϕ_c= 0.1 % vol. A la izquierda del recuadro, el diagrama de arriba y el de en medio muestran los cuatro puntos y las medidas del plano transversal, respectivamente, el diagrama de abajo , uno de las distribuciones calculadas para la densidad con direcciones locales y magnitud en el espécimen para las siguientes condiciones: la muestra de espesor fue dos veces la anchura del electrodo y la diferencia entre estos, y en plano de resistividad fue 10 veces más baja que la resistividad transversal [123].

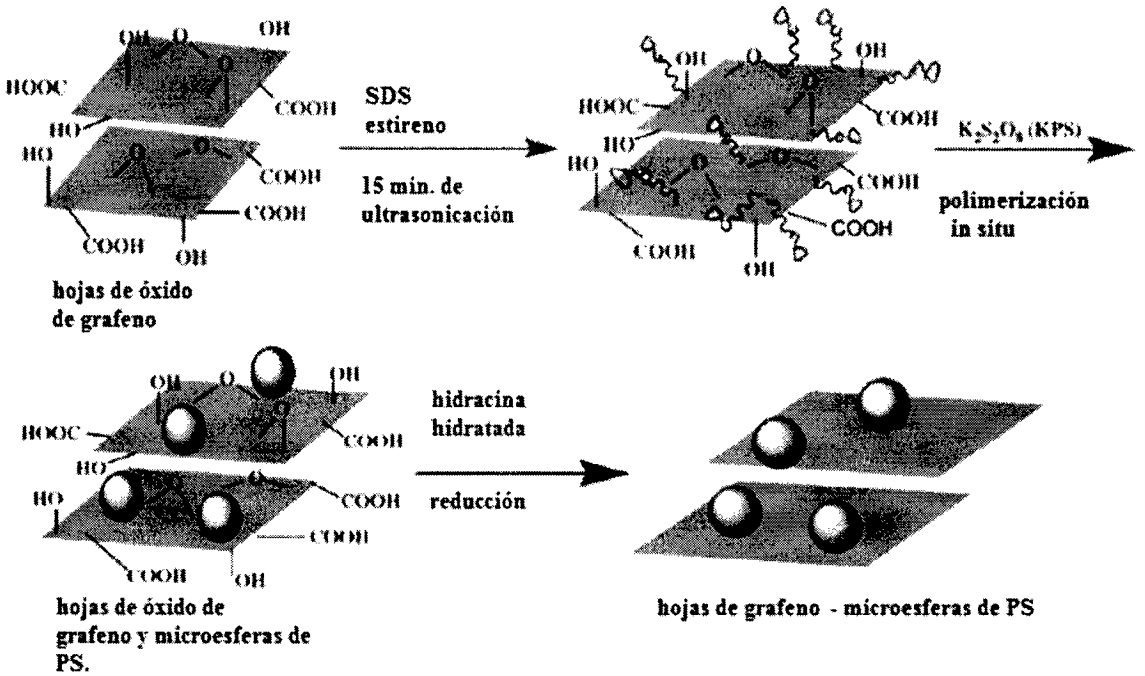


Figura 16. Representación esquemática de la formación in situ de los nanocompuestos de PS/GNS nanocompuestos. En primer lugar (i) GO y monómero de estireno se emulsifican juntos en SDS, a continuación, (ii) estireno se polimeriza mediante KPS, y finalmente (iii) GO se reduce utilizando monohidrato de hidracina que resulta en la formación de los nano compuestos de PS/GNS [125].

En el caso de los nanocompuestos preparados por Liang, Wang et al. en el 2009 [88], mediante polimerización in situ, la estabilidad térmica de los nanocompuestos fue de 100°C más alta que el PS puro, lo que sugiere una fuerte interacción entre la matriz del polímero PS y los GNS resultante de una Tg más alta. La conductividad eléctrica de los nanocompuestos de PS/GNS es de 2.9 x 10^{-2} Sm^{-1} con una concentración de 2.0% en peso. Sin embargo, la conductividad del PS puro fue de aproximadamente 1.0 x 10^{-10} Sm^{-1}.

También se ha estudiado las hojas de grafeno funcionalizados (FGS) confinadas en los dominios del PS nanoestructurado con poli(estireno-b-isopreno-b-estireno) (SIS) copolímero en bloque [126]. El análisis de imagen de AFM (microscopia de fuerza atómica) reveló la presencia de dominios cilíndricos bien ordenados de bloques de PS paralelos a la superficie libre del poli(estireno-b-isopreno-b-estireno) (SIS). Por otro lado, los dominios cilíndricos de PS dispersados perpendicular y paralelos a la superficie libre con compuestos SIS/FGS fueron también observados.

El diámetro medio de los dominios cilíndricos de la matriz ordenada y los nanocompuestos fueron aproximadamente de 20 nm y ~15-25nm, respectivamente. La Tg del bloque PI permaneció invariable en aproximadamente -58°C tanto para el SIS como para el compuesto SIS/FGS, mientras que la Tg del bloque PS fue desplazado de 78° C durante SIS ordenada a 84 ° C para los SIS/FGS compuestos. Este aumento de la Tg es debido a una restricción de la movilidad de la cadena de los dominios de PS [126].

4.2. Nanocompuestos de Polietileno/Grafeno

Las poliolefinas como como el polietileno de baja densidad (LDPE) son de las resinas más ampliamente usadas debido a su buena resistencia eléctrica, facilidad de procesamiento, bajo costo, alta dureza y baja temperatura. Este polímero no polar exhibe buenas propiedades de barrera contra la humedad, pero pobres propiedades de barrera para solventes y oxígeno [127].

La presencia de grupos epoxi, hidroxilo, carbonilo y carboxilo en el GO le confieren hidrofilidad, permitiendo la buena dispersión de éste en agua. Basado en la funcionalidad del oxígeno, la superficie de óxido de grafito se puede modificar en una variedad de formas, como (i) enlace covalente, (ii) modificación no covalente,(iii) modificación electroquímica, (iv) adición nucleofílica y (v) puentes π-π. En el estudio realizado por Kuila y colaboradores [128], la dodecil amina (DA) y la hidracina fueron usadas como un modificador orgánico y agente reductor respectivamente, para preparar dodecil amina modificada con grafeno (DA-G).

El método modificado de Hummers[40],reporta la preparación del óxido de grafito, para la modificación de la superficie, 1 g de óxido de grafito se dispersó en 100 ml de agua destilada mediante sonificación y se disolvió 3g de DA en 100 ml de etanol. Se reportó que mezcla fue agitatada por 24 h. El polvo negro obtenido del grafeno modificado con la dodecilamina (DA-G), se lavó varias veces con la mezcla agua-etanol (1:1), se secó a vacío a 60 ° C por 72 horas para obtener el polvo seco de la DA-G[40]. Para la preparación del nanocompuesto DA-G/LLDPE, la cantidad deseada de DA-G se diluyo primero en xileno por ultrasonidos durante 1 h y una cantidad adecuada (según la relación deseada) de LLDPE se disolvió en xileno

a 140 °C bajo agitación constante. Una dispersión de DA-T se añadió entonces a la solución de LLDPE y se calentó a reflujo durante 20 horas a 140 °C con agitación vigorosa. Finalmente, la solución compuesta fundió y se secó a temperatura ambiente durante 5 días y luego en la estufa de vacío durante 24 horas a 75°C. El autor reporta que materiales compuestos secos fueron moldeados por inyección a 150 °C durante 10 minutos para obtener una muestra en forma de pesa para los ensayos de tracción y hojas moldeadas por compresión para las otras pruebas.

Kuila,T.,et al. [128] reporto los resultados que se examinaron mediante microscopía electrónica de trasmisión (TEM) la distribución de las capas de grafeno en la matriz del polímero LLDPE, por medio de esta técnica se obtiene la imagen del compuesto DA-G /LLDPE con un contenido en peso de 3 % de DA-G, mostrando en la figura 17, donde se observa que las nano hojas de grafeno son dispersadas de manera homogénea en la matriz polimérica de LLDPE, debido a la buena interacción interfacial entre el grafeno modificado y la matriz polimérica [128].

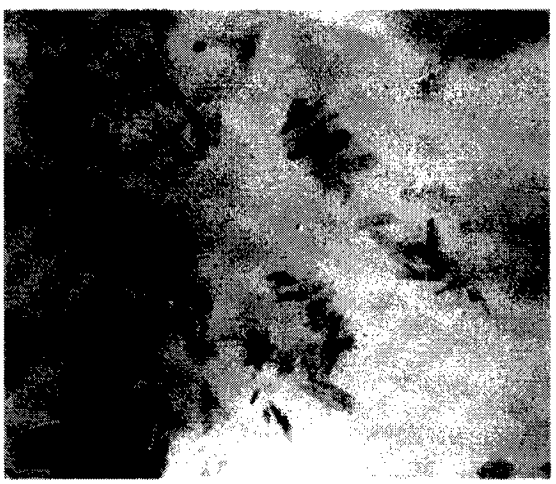


Figura-17. Imagen TEM- Compuesto de LLDPE con 3% en peso de DA-G. [128]

Las propiedades de tensión deformación del LLDPE puro y su composición con diferentes cargas (0.5,1,3,5, y 8 % en peso) de DA-G, se muestra en la Figura 18, en dónde la resistencia a la tensión (TS) y la ruptura de la elongación (EB) varía con respecto a la cantidad de DA-G. Esto se atribuye al nivel de dispersión de moléculas de las hojas de grafeno en la matriz LLDPE y la fuerte adhesión interfacial atribuidos a los enlaces de H entre la matriz de LLDPE. Debido a la amplia área superficial de las nanocapas de DA-G en la matriz de LLDPE, se espera que el

stress aplicado se transfiera de la matriz a las capas de DA-G dando como resultado el mejoramiento de las propiedades mecánicas. Por otra parte el DA-G a 8% en peso disminuye su resistencia a la tensión, sin embargo es aún más alta que la del LLDPE puro. Esto puede ser por las aglomeraciones de DA-G en la matriz de LLDPE, la cual presenta una disminución en la resistencia a la tensión. La curva típica de esfuerzo-deformación muestra el módulo de Young de los compuestos que fueron comparados a altas elongaciones con la región más baja. El desempeño mecánico y la estabilidad térmica del compuesto de DA-G/LLDPE es mejorada aún más con bajas cantidades de cargas de DA-G.

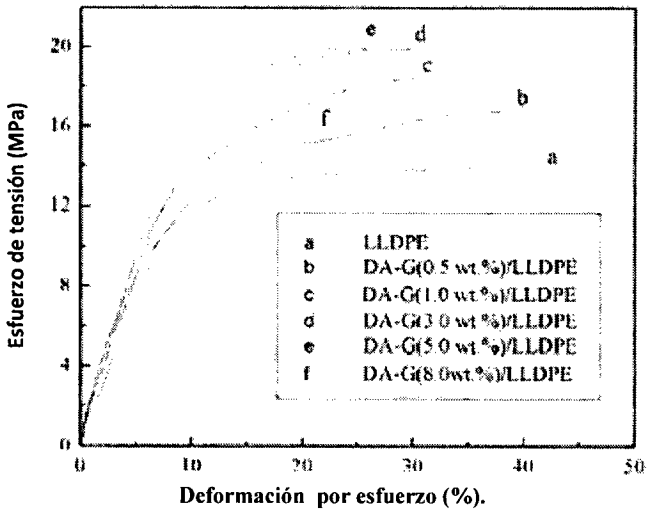


Figura -18. La tensión-deformación del LLDPE puro compuesta por diferentes pesos de cargas de DA-G [128].

Kuila, T., et al. [128] reporta el resultado de TGA del LLDPE puro y su composición con DA-G, que se muestra en la Figura 19.El comienzo de la temperatura n para la degradación de los compuestos con 3 % en peso de DA-G fue ~40 °C más alto que el LLDPE puro, La estabilidad termica de los compuestos contiene 5 y 8 % en peso de DA-G, que es más bajo que el contenido del compuesto 0.5, 1 y 3 % en peso de DA-G.Aunque se ha observado lo contrario de la tendencia de la estabilidad termica con compuestos de silicatos/polimeros, el mecanismo aún no es completamente entendido por los grupos de cientificos.

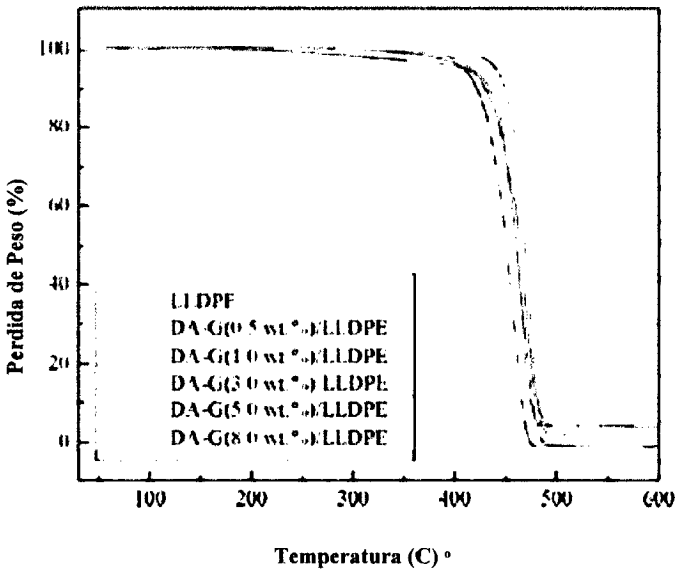


Figura 19 .Curvas de LLDPE puro en el TGA y el material compuesto de DA-G/LLDPE con diversos contenidos de DA-G [128].

La descomposición final de la temperatura del compuesto con 3 % en peso de DA-G fue ~30 ° C más alta que el LLDPE solo. El mejoramiento en la estabilidad térmica del compuesto se atribuyó a la distribución homogénea de las capas de DA-G en la matriz polimérica de LLDPE. El aspecto amplio del radio de las capas de DA-G actúa como barrera e inhibe la emisión de pequeñas moléculas gaseosas.

La resistividad del LLDPE se encontró en el orden de los 10^{16} Ω cm, en un contenido de 0.5 % en peso de grafeno, la resistividad del compuesto indica comportamiento aislante. Se observó que con el incremento al 3% de DA-G disminuyó la resistividad eléctrica (2.3×10^{7}), con esto se atribuye a la alta conductividad del grafeno, la cual convierte un aislante a un conductor. El grafeno con elongación geométrica ayuda a alcanzar alta conductividad en el compuesto debido a su área superficial.

4.3. Nanocompuestos de Polipropileno

El polipropileno isotáctico (PP) es uno de los polímeros más utilizados comercialmente en el mundo debido a su bajo costo, fácil procesabilidad, facilidad de reciclado, buenas propiedades térmicas, mecánicas y físicas cuando se utiliza a temperatura ambiente. Es posible que su rango de aplicaciones y sus propiedades se pudieran aumentar y optimizar, cuando se combina con otros materiales para obtener nanocompuestos[129].

Uno de los métodos para introducir nanocargas en una matriz polimérica es por polimerización in situ; esta técnica conduce a una dispersión de llenado más uniforme en comparación con la de mezclado en fundido de forma convencional. La polimerización in situ de poliolefinas es aún más atractiva cuando se utilizan catalizadores de metalocenos porque tienen propiedades catalíticas únicas, tales como, actividad alta, peso molecular, y el control de polidispersidad, además de un perfecto control de la microestructura de polímero, que no se observan en los sistemas tradicionales catalítica [130]. Existen pocos estudios en la literatura acerca de la síntesis del polímero/grafeno o nanocompuestos por polimerización in situ. Recientemente el grupo de investigación de Milani y colaboradores [131], prepararon exitosamente el polietileno/GNS (nanohojas de grafeno), por polimerización in situ. En este trabajo se habla de los resultados obtenidos por este grupo de investigadores en sus investigaciones relacionadas con la síntesis de nano compuestos de PP/grafeno [132]. Para obtener el PPs con buenas propiedades, seleccionaron un catalizador y condiciones propias para llevar a cabo la polimerización. Para producir nanocompuestos con una buena dispersión de la carga.

Para esto, es necesario primero elegir el sistema catalítico más adecuado para producir PP con alta cristalinidad y peso molecular, lo cual puede ser útil para estudios posteriores después de la incorporación de las hojas de grafeno (GNS). Estas características son necesarias para tener un polímero con buenas propiedades mecánica, química y propiedades térmicas. Así, los estudios de actividad catalítica, peso molecular, propiedades térmicas, y tacticidad se realizan utilizando dos catalizadores metalocenos que presentan diferentes estructuras. El grupo de investigación trabajó con dos metalocenos que contienen puentes entre los ligandos indenilo para asegurar la formación de polímeros con alto grado de isotacticidad. Los catalizadores usados fueron rac-Et $(Ind)_2ZrCl_2$ (I) y rac-Me_2Si $(Ind)_2ZrCl_2$.

El resultado más importante, que se muestra en la Tabla 6, fue el aumento de la temperatura de cristalización con el aumento de las cargas de GNS, indicando que el GNS puede actuar como agente de nucleación para los nanocompuestos [133], [134].

En este estudio dos tipos de grafito son utilizados, el primero son las hojas de (Aldrich), que se convierte en hojas de grafeno (GNS), y el otro de una compañía Brasileña, que produce el grafito expandido (EG), que posteriormente sólo es tratado con el ultrasonido para obtener el GNS. Ambos tipos de grafeno son caracterizados por XRD, SEM y TEM. El grafito Aldrich (GA), es intercalado con HNO_3 y H_2NO_3 y H_2SO_4, posteriormente se pone en la estufa a 1000 °C y finalmente es suspendido en etanol (70%), tratado con ultrasonido, filtrado y secado a 120 °C por un periodo de 24 h. En el caso del grafito nacional (GN), primero el EG grafito expandido, es suspendido en etanol (70 %), y la suspensión tratada con el ultrasonido durante 8h, es filtrado y el GNS es secado a 120 °C por un periodo de 24h.

En la Tabla 6, se muestra la distancia entre las hojas de grafeno correspondientes al valor de 3.35 Å, lo cual significa que el correspondiente tratamiento no incrementa la distancia entre las hojas de grafeno, pero estas conservan la misma distancia que en el grafito inicial. Los diferentes medidas de cristales difieren entre en GNS. El GNS del (GA) presenta un cristal más largo indicando un mayor apilamiento que el grafito nacional [128].

Tabla 6. Distancia entre las capas de grafito y el tamaño del cristal del GA y GN [128].

Muestra	d_{002} (nm)	C (nm)
GA	0.3356	33.02
GN	0.3359	28.25

Los resultados reportados por Pagé et al [131],[135], se presentan en la Tabla 7, en dónde el crecimiento en la temperatura de cristalización se da con incremento en la carga de GNS, indicando que el grafeno puede actuar como agente de nucleación para los nanocompuestos. Pagé et al [136] y Fu et al [137],observaron comportamientos similares cuando los compuestos de PP/grafeno fueron sintetizados por extrusión y solución, respectivamente.

El incremento de la temperatura de cristalización (T_c) es propicia para el procesamiento. La temperatura de fusión (T_m) y el grado de cristalinidad no muestran un cambio significativo.

Tabla 7. Propiedades térmicas del PP y su nanocompuestos [131].

Muestras	(%) Grafeno	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
PP	-	144	108	49
PP/GA-1	0.9	145	112	47
PP/GA-2	1.8	145	112	48
PP/GA-3	2.4	145	114	46
PP/GA-4	5.2	145	117	45
PP/GA-5	11.6	146	118	46
PP/GN-1	0.9	145	115	50
PP/GN-2	2.3	146	115	45
PP/GN-3	3.8	146	116	46
PP/GN-4	5.6	146	117	49
PP/GN-5	7.6	147	118	47

El polipropileno PP con alta tacticidad, peso molecular fue sintetizado usando catalizadores metalocenos rac-Me_2Si $(Ind)_2ZrCl_2$ a una temperatura de polimerización de 40°C [131]. Estos autores obtuvieron nanocompuestos de PP con diferentes cargas de nano hojas de grafeno (GNS). Las hojas de grafeno obtenidas por GA presentan cristalinidad más alta y medidas de diámetro mayores que las obtenidas por el GN, debido a la formación de aglomerados durante la síntesis en los nanocompuestos de PP/GA. Por otro lado, en la síntesis del PP/GN se presentó buena dispersión [128].

4.4. Nanocompuestos de Poli(metacrilato de metilo)

El polimetacrilato de metilo (PMMA) es un polímero que se utiliza a menudo en macro escala como un sustituto del vidrio en algunos objetos debido a su bajo costo, cuenta con una buena gama de temperaturas para ser procesado, y con la capacidad de ser moldeado. El grupo de Goncalves et al. [100] preparó nanocompuestos de este polímero con nanotubos de carbono

(CNT) con éxito, dejando clara la posibilidad del uso de óxido de grafeno en este tipo de matrices.

Estos investigadores prepararon el nanocompuesto de PMMA/GO a través de la polimerización por transferencia de átomo radical, injertando cadenas en la superficie del GO y reportaron que los nanocompuestos resultantes se dispersan fácilmente en disolventes orgánicos como cloroformo. También Pramoda et al. [138] realizaron experimentaciones para probar la síntesis de nanocompuestos covalentemente unidos de PMMA/grafeno en polimerización in situ en masa, reportando mejoras de la propiedad de estabilidad térmica, cuando el contenido de grafeno es de 0.5% en peso. Por otra parte Wang, J. et al. [139] informó de una nueva ruta, sencilla y eficiente para la preparación de láminas de grafeno (GNS) y posterior aplicación en nanocompuesto de PMMA a través de la polimerización en suspensión in situ. Los compuestos obtenidos GNS-PMMA exhiben una mejora significativa de las propiedades mecánicas y estabilidad térmica a bajas cargas de grafeno. Además el grupo realizó investigaciones acerca de las características electro-reológicas (ER) de los nanocompuestos preparados cuando se dispersa el aceite de silicona bajo un campo eléctrico aplicado.

En el 2010, reportaron un procedimiento para la síntesis de nanocompuestos GNS-PMMA con cargas de GO de 0 a 2 % en peso, fue dispersado el GO en agua mediante ultrasonido. Al final de la reacción agregaron hidracina y amoniaco como agente reductor. Como producto de reacción obtuvieron una suspensión negra y mediante repetidos lavados con agua desionizada y etanol obtuvieron el GNS-PMMA [139].

El GNS-PMMA se analizó mediante espectroscopia FTIR para determinar la interacción entre la matriz de PMMA y las hojas de grafeno. Como se muestra en la Figura 20, el GO exfoliado exhibe tres picos característicos a 3443, 1660, y 1089 cm^{-1}, indicando la presencia de los grupos hidroxilo, benceno carboxilo, y epoxi, respectivamente; mientras que el espectro FTIR de grafeno sólo exhibe un pico característico en el 3443 cm^{-1} indicando la existencia de grupos hidroxilo lo cual es debido a la reducción incompleta de óxido de grafeno. Después de polimerización en suspensión in situ, el espectro de FTIR del GNS-PMMA no sólo tiene los picos característicos de PMMA, sino también tiene los picos del óxido de grafeno exfoliado (3450 cm^{-1} para el estiramiento O-H, que puede ser debido a la reducción incompleta de GO).

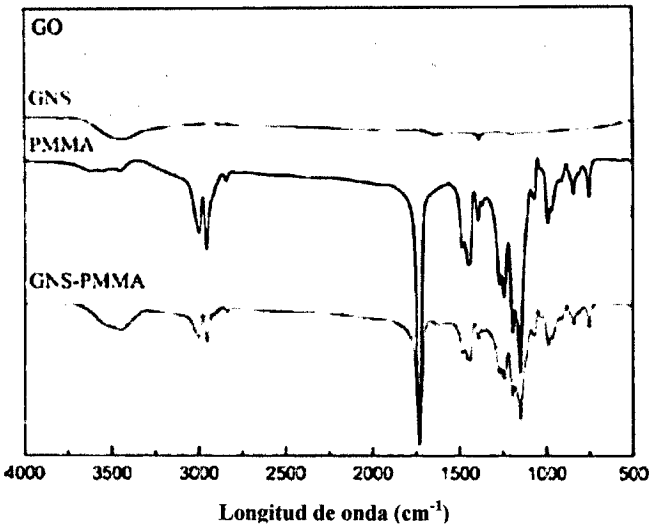


Figura 20. Los espectros de FTIR de GO, GNS, PMMA, y nanocompuestos de GNS-PMMA [139].

El contenido de GNS es de aproximadamente 1% en peso en los materiales compuestos. Además, las mediciones eléctricas empleando la técnica de cuatro puntos dio una conductividad de DC de 1.6 x10^{5} S cm^{-1} para los nanocompuestos de GNS-PMMA, mucho mayor que la de PMMA puro (1.3 x 10^{-13} S cm^{-1}). En la figura 21, se puede observar que la Tg aumenta de 123°C (en PMMA) a 132 °C para los nanocompuestos GNR-PMMA preparados con cargas 1% en peso.

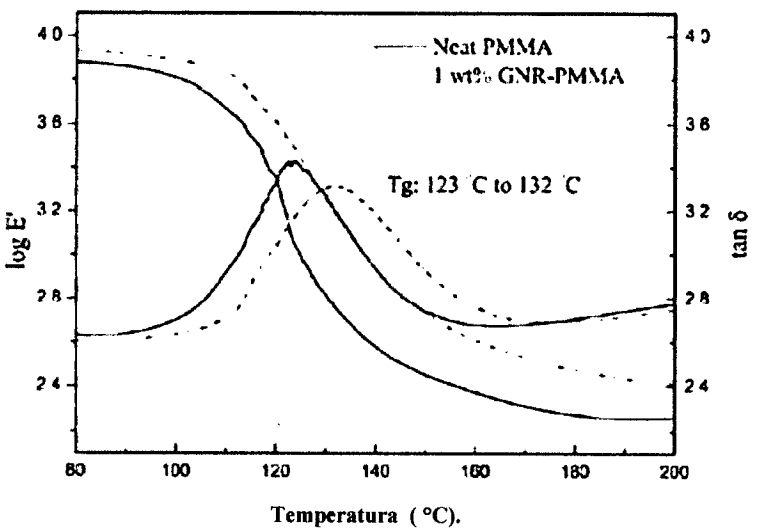


Figura 21. Análisis mecánicos del PMMA puro y con 1% en peso de GNR-PMMA [139].

En este trabajo mencionan que el aumento de la Tg puede ser por dos factores: (1) la restricción en la movilidad de la cadena debido al efecto de confinamiento de las capas 2D del grafeno y (2) el enlace químico de uno de los extremos de las cadenas moleculares de PMMA de la superficie de grafeno [138].

La homogeneidad de los materiales compuestos y la interacción interfacial más fuerte entre los nanomateriales y la matriz del polímero tienen un efecto significativo sobre las propiedades mecánicas. El comportamiento típico de esfuerzo-deformación para los materiales compuestos GNR-PMMA con diferentes cargas de grafeno se presenta en la Figura 22. Es evidente que la adición de grafeno en la matriz de polímero tiene una influencia significativa en el comportamiento mecánico. La resistencia a la tracción aumenta con el aumento de las cargas. Cuando la carga de grafeno fue del 1% en peso, la resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura alcanzado el máximo y el aumento de 60.7% y 62.8%, respectivamente, en comparación con pura PMMA. Sin embargo, el aumento de la concentración de GNR a aproximadamente 2% en peso deterior el comportamiento mecánico del nanocompuesto.

Lo cual atribuyen a la aglomeración de hojas grafeno creando defectos en el material compuesto de matriz de PMMA[139].

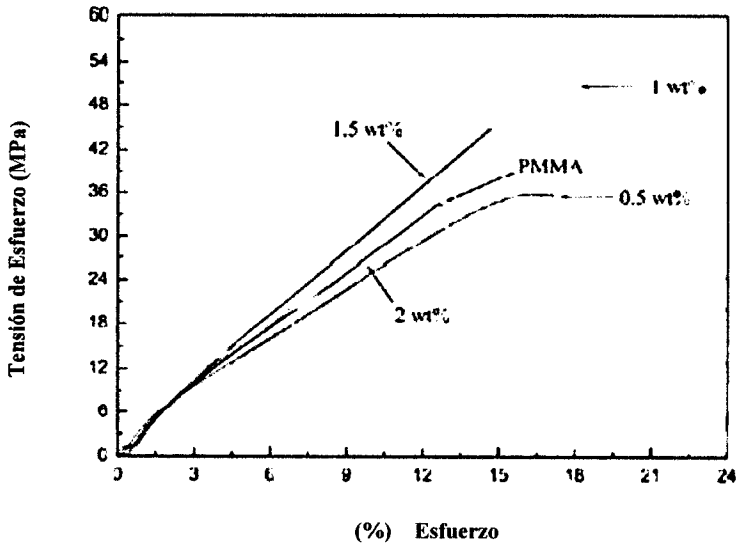


Figura 22. Típicas curvas tensión-deformación del compuesto GNR-PMMA con cargas variables de GNR [139].

Los nanocompuestos GNS-PMMA preparados en el trabajo realizado por Wang, J. ,et al [139] a través de la polimerización in situ en dispersión y la reducción de GO con hidracina y amoniaco. Este procedimiento es una vía prometedora para la producción de materiales compuestos de grafeno. Los nanocompuestos sintetizados exhibieron una mejora significativa en la estabilidad las propiedades térmica, eléctrica y las propiedades mecánicas a una baja carga de grafeno. La incorporación de grafeno resultan en un incremento de hasta el 60.7% y 62.8% de resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura de los nanocompuestos, respectivamente, en comparación con el PMMA puro [139].

4.5 Nanocompuesto de Poliéster.

Nanocompuestos de Polietilen Tereftalato.

Una de la técnicas empleadas para la preparación de nanocompuestos de poli(etilentereftalato) (PET)/grafeno es mediante la mezcla en el estado fundido. Estas hojas de grafeno arrugadas pueden crear un vínculo entre las hojas de grafeno individuales y alcanzar una alta densidad de corriente, dando como resultado una alta conductividad eléctrica. En la Figura 23 muestra que la conductividad eléctrica de nanocompuestos de PET/grafeno tiene un aumento de 2.0×10^{-13} a 7.4×10^{-2} Sm^{-1} con un ligero incremento en el contenido de grafeno 0.47 a 1.2 %vol.

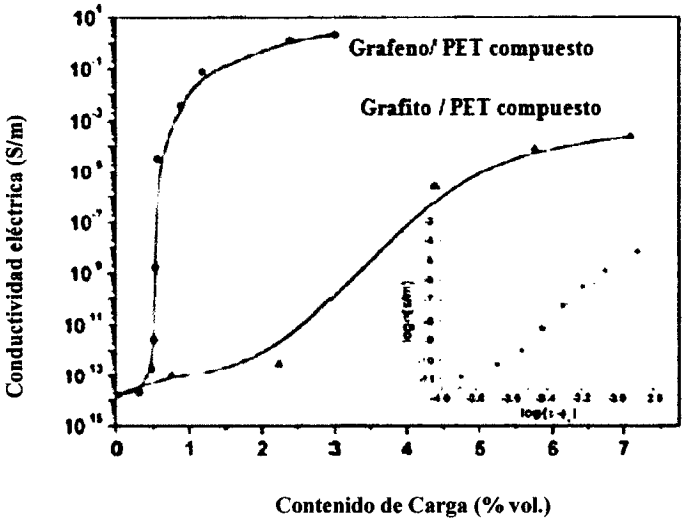


Figura 23. Gráficos de la conductividad eléctrica como función del contenido de carga para los compuestos de PET/ grafeno y compuestos de PET/grafito. El inserto es un doble logaritmo de la conductividad eléctrica del volumen como función de las (φ-φc). Los nanocompuestos PET/grafeno exhibe mayor aumento de la conductividad eléctrica con carga mucho menor en comparación con la de los compuestos de PET/grafito. [140]

El grupo de trabajo de Liu [141] trabajó en una forma novedosa para la obtención del compuesto poliéster/grafeno vía policondensación in situ y termo-reducción del óxido de grafeno, este es enfocado principalmente para el PET (Polietilen tereftalato), debido a sus excelentes propiedades de cristalización y mecánicas. El óxido de grafeno es dispersado en el etilenglicol con ultrasonicación, y enseguida el PET/GO reducido es preparado vía polimerización in situ. Las cadenas del PET se injertaron a las hojas de GO, acompañadas por la termo-reducción del óxido de grafeno, que se realiza a altas temperaturas y condiciones de vacío altas, durante el proceso de mezcla de la policondensación [142].

Los resultado que muestran estos autores, obtenidos del TGA y XPS, indican que el contenido de PET injertado en el polímero es alrededor de 60-80 %, el cuál forma una dispersión homogénea de hojas de óxido de grafeno en la matriz polimérica del PET. También reportaron mejoras significativas en la resistencia a la tensión y al rompimiento de la elongación.

El compuesto de poliéster de GO reducido presenta dispersión homogénea en el compuesto poliéster/grafeno, el cual requiere una buena dispersión del grafeno precursor (GO) en uno de los monómeros (etilen glicol), para la mezcla de la policondensación. Además de proporcionar puntos de injerto para la polimerización, los grupos funcionales de las placas de óxido de grafeno también ofrecen fuertes interacciones con el etilen glicol, dando lugar a la dispersión homogénea de las hojas de óxido de grafeno en el etilenglicol después de un tratamiento de sonicación [143].

La Figura 24(a) presenta la imagen de microscopia de fuerza atómica AFM de la hoja de GO dispersa en agua, se muestra que la hoja de óxido de grafeno tiene cerca de 1nm de espesor, sugiriendo una completa exfoliación del óxido de grafeno en agua. La dispersión de hojas de óxido de grafeno en el etilenglicol después e la sonificación fue evaluada por observación AFM y el resultado es mostrado en la Figura 24(b), donde se observa que las hojas de óxido de grafeno en el etilenglicol tienen el mismo espesor como las que se encuentran en el agua. En promedio la dimensión de GO es acerca de varios cientos de nanómetros a varios micrómetros de longitud.

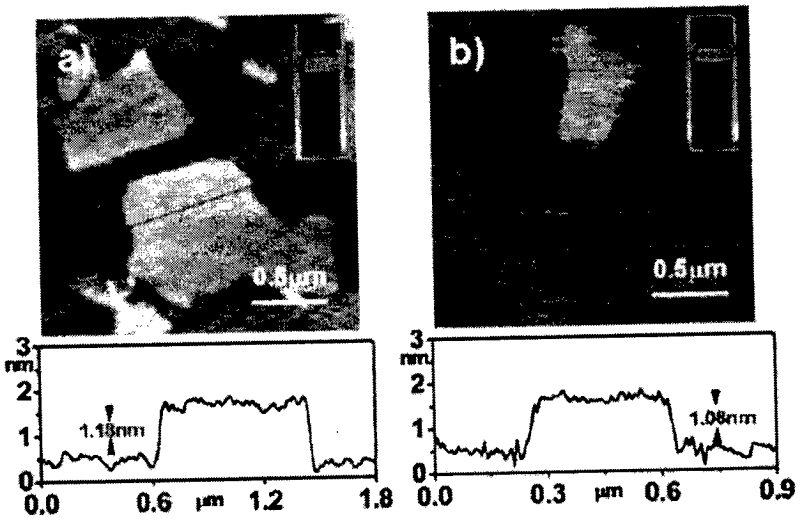


Figura 24. Imágenes en AFM de las muestras: (a) Exfoliada en agua, y (b) exfoliada en etilenglicol.

En el trabajo realizado por Liu, K.L. y Chen et al., el GO es introducido a la matriz del PET vía polimerización in situ, la cual permite que las cadenas el PET estén conectadas con las hojas de GO, formando injertos de polímero en la interface de la estructura. Esta estructura especial fue comprobada por espectroscopia FTIR, TGA, AFM.

Otro de los puntos a destacar en las matrices poliméricas reforzadas con grafeno, es su notable mejoría en las propiedades mecánicas. Como se ilustra en la Figura 25. Es obvio que el comportamiento mecánico es notablemente mejorado con la adición de hojas de grafeno. En comparación con el PET puro, se observó un máximo de 72.2 % de incremento en la resistencia a la tensión en los compuestos que contiene el 0.05 % en peso de hojas de grafeno. La dispersión homogénea de las hojas de GO resultante de la polimerización in situ provee el elemento más importante para la obtención del alto desempeño de los compositos.

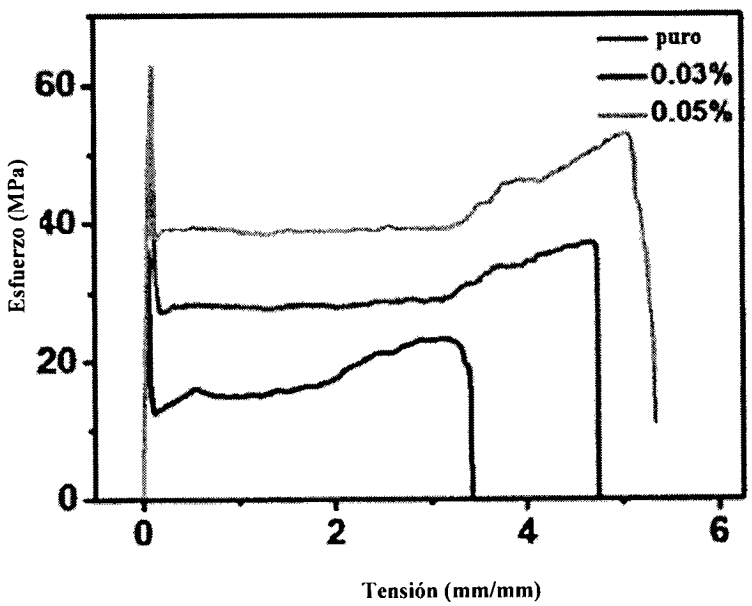


Figura 25. Tensión deformación de las curvas del PET puro y el PET/grafeno con 0.05 % peso y 0.5 % en peso de carga de grafeno [141].

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El grafeno es un material con sorprendentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, electrónicas, de barrera las cuáles presentan diversas áreas de oportunidad para ser explotados en las diferentes segmentos de la industria: medicina, automotriz, electrónica, aeronáutica, etc. No obstante, se requieren de muchas más investigaciones para llegar a ser posible la producción del grafeno a gran escala.

- Actualmente, los métodos de preparación de grafeno más investigados son a través del óxido de Grafeno (GO) debido a la escalabilidad. Aunque estos métodos empiezan desde el mismo material, las características de la estructura y la superficie pueden variar significativamente dependiendo de cómo el GO se exfolia y se reduce. El método de exfoliación del óxido de grafito es muy económico debido a los precios de las materias primas utilizadas. Sin embargo, este método genera defectos en las hojas de grafeno que conducen a la disminución de la conductividad eléctrica, por eso se hace énfasis en la restauración de la red de carbón sp^2 del grafeno.

- El método de deposición de vapor químico permite obtener hojas de gran amplia área superficial en monocapa y múltiples capas, lo que le da un plus en comparación con los demás métodos mencionados en este trabajo. Sin embargo, este proceso aún tiene puntos de mejora con respecto al crecimiento uniforme de la monocapa de grafeno, el sustrato utilizado ayuda a la obtención del grafeno con formas más específicas, lo que no puede ser controlado si se utiliza el método de exfoliación del grafito.

- Debido a las propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas, de barrera que el grafeno muestra, se vislumbran grandes oportunidades para su empleo en los nanocompuestos. Su estabilidad térmica se puede utilizar para producir materiales retardantes a la flama, como antecedente se sabe que las redes de la CNT, CNF, y EG retardan inflamabilidad del PMMA y también de las espumas de poliuretano, por lo que la aromaticidad y naturaleza 2-D del grafeno lo hace una alternativa ideal para los aditivos retardantes de flama.

- La estabilidad térmica del grafeno es muy alta lo que lo hace una nanocarga atractiva para la fabricación de nanocompuestos térmicamente estables. Los nanocompuesto de polímero/grafeno muestran una estabilidad térmica superior en comparación con el polímero puro. En algunos casos, se muestra un mejoramiento de 100 ° C en la estabilidad térmica.

- En relación a la conductividad eléctrica, los nanocompuestos de polímero/grafeno presentan un incremento de varios órdenes de magnitud, atribuyendo esta mejora la formación de una red conductora por hojas de grafeno en la matriz polimérica.

- El desempeño en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas en este tipo de nanocompuestos no sólo dependerá de las propiedades del grafeno, sino también de las propiedades de las matrices de polímero y de la buena dispersión de las nanopartículas. Por lo tanto, el grado de mejoramiento en todas estas propiedades varía debido a los diferentes nanocompuestos.

- Con el fin de mejorar las propiedades, mecánicas, eléctricas, térmicas, de barrera, electrónicas, etc., es necesario mejorar la dispersión de grafeno en las matrices poliméricas para así incrementar la interacción polímero-grafeno; lo anterior se puede conseguir mediante la modificación de la superficie de grafeno.

- La mayoría de las propiedades en los nanocompuestos polímero/grafeno son superiores a la matriz polimérica base, así como también al comparar con nanocompuestos que emplean otros rellenos de carbono (CNT, CNF, y grafito). Los nanocompuestos poliméricos basados en grafeno presentan propiedades mecánicas superiores en comparación con los polímeros convencionales basados en compuestos de grafito. En cuanto a las propiedades mecánicas, el mejoramiento llega a ser, en algunos casos, mayor al 100% (módulo de almacenamiento).

6. REFERENCIAS

1. Kuilla, T., et al., *Recent advances in graphene based polymer composites.* Progress in Polymer Science. **35**(11): p. 1350-1375.
2. Zhu, Y., et al., *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications.* Advanced Materials. **22**(35): p. 3906-3924.
3. Singh, V., et al., *Graphene based materials: Past, present and future.* Progress in Materials Science. **56**(8): p. 1178-1271.
4. Geim, A.K.y.K., Philip, *Grafeno.* Investigación y Ciencía, 2008. **381**.
5. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene.* Nat Mater, 2007. **6**(3): p. 183-191.
6. Tkachev, S., E. Buslaeva, and S. Gubin, *Graphene: A novel carbon nanomaterial.* Inorganic Materials. **47**(1): p. 1-10.
7. Fang, M., et al., *Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites.* Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(38): p. 7098-7105.
8. Kim, H., A.A. Abdala, and C.W. Macosko, *Graphene/Polymer Nanocomposites.* Macromolecules. **43**(16): p. 6515-6530.
9. Balandin, A.A., et al., *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene.* Nano Letters, 2008. **8**(3): p. 902-907.
10. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide.* Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
11. Ubbelohde, A.R. and F.A.j.a. Lewis, *Graphite and its crystal compounds, by A.R. Ubbelohde and F.A. Lewis.* 1960, Oxford: Clarendon Press.
12. Thompson, T.E., E.R. Falardeau, and L.R. Hanlon, *The electrical conductivity and optical reflectance of graphite-SbF5 compounds.* Carbon, 1977. **15**(1): p. 39-43.
13. Esteban, S.L. *Grafeno: "El inminente impacto sobre nuestra vida cotidiana".* 2011 [cited; Available from: http://recursostic.educacion.es/observatorio/web/cajon-de-sastre/38-cajon-de-sastre/965-grafeno-iel-inminente-impacto-sobre-nuestra-vida-cotidiana.
14. Novoselov, K.S., et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.* Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
15. Novoselov KS, G.A., Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al, *Electric field effect in atomically thin carbon films.* Science, 2004. **306**: p. 666.
16. Blake, P., et al., *Graphene-Based Liquid Crystal Device.* Nano Letters, 2008. **8**(6): p. 1704-1708.
17. Lotya, M., et al., *Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions.* Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(10): p. 3611-3620.
18. Eizenberg, M. and J.M. Blakely, *Carbon monolayer phase condensation on Ni(111).* Surface Science, 1979. **82**(1): p. 228-236.
19. Aizawa, T., *Bond softening in monolayer graphite formed on transition-metal carbide surfaces.* Physical Review B, 1990. **42**(18): p. 11469--11478.
20. Kim, K.S., et al., *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes.* Nature, 2009. **457**(7230): p. 706-710.
21. Reina, A., et al., *Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition.* Nano Letters, 2008. **9**(1): p. 30-35.
22. Li, D., et al., *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets.* Nat Nano, 2008. **3**(2): p. 101-105.
23. Lee, Y., et al., *Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films.* Nano Letters. **10**(2): p. 490-493.

24. Helin, C., et al., *Large-scale graphitic thin films synthesized on Ni and transferred to insulators: Structural and electronic properties.* Journal of Applied Physics. **107**(4): p. 044310.
25. Gomez de Arco, L.Z., Yi; Kumar, Akshay; Zhou, Chongwu, *Synthesis, Transfer, and Devices of Single- and Few-Layer Graphene by Chemical Vapor Deposition.* IEEE Transactions on Nanotechnology, 2009. **8**(2): p. 135-138.
26. Bae, S., et al., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes.* Nat Nano. **5**(8): p. 574-578.
27. Qu L, L.Y., Baek J-B, Dai L, *Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells.* ACS Nano, 2010. **4**: p. 1321.
28. Qu, L., et al., *Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells.* ACS Nano. **4**(3): p. 1321-1326.
29. Nguyen, V.H., et al., *Graphene nanomesh-based devices exhibiting a strong negative differential conductance effect.* Nanotechnology. **23**(6): p. 065201.
30. Gopichand, N., R. Sergei, and S. Raj, *Remote plasma assisted growth of graphene films.* Applied Physics Letters. **96**(15): p. 154101.
31. Forbeaux, I., J.M. Themlin, and J.M. Debever, *Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001):Interface formation through conduction-band electronic structure.* Physical Review B, 1998. **58**(24): p. 16396-16406.
32. J Hass, W.A.d.H.a.E.H.C., *The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene* Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **20**(32).
33. Varchon, F., et al., *Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: effect of the substrate.* Phys Rev Lett. 2007 Sep 21;99(12):126805. Epub 2007 Sep 20.
34. Penuelas, J., et al., *Surface morphology and characterization of thin graphene films on SiC vicinal substrate.* Physical Review B, 2009. **79**(3): p. 033408.
35. Tedesco, J.L., et al., *Morphology characterization of argon-mediated epitaxial graphene on C-face SiC.* Applied Physics Letters. **96**(22): p. 222103.
36. Emtsev, K.V., et al., *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide.* Nat Mater, 2009. **8**(3): p. 203-207.
37. Wintterlin, J. and M.L. Bocquet, *Graphene on metal surfaces.* Surface Science, 2009. **603**(1012): p. 1841-1852.
38. BC., B., *Sur le poids atomique du graphite.* Ann Chim Phys-, 1860. **59**: p. 466.
39. Staudenmaier, L., *Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure.* Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1898. **31**(2): p. 1481-1487.
40. Hummers, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide.* Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
41. Szabo, T.s., et al., *Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides.* Chemistry of Materials, 2006. **18**(11): p. 2740-2749.
42. Paredes, J.I., VillarRodil, S., MartinezAlonso, A.,Tas con, J.M.D., *2008.* Langmuir, Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **24**(19).
43. Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., et al., *Synthesis of GrapheneBased Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide.* 2007, 2007. **45**(7).
44. Lomeda, J.R., Doyle, C.D., Kosynkin, D.V., et al., *Diazonium Functionalization of SurfactantWrapped Chemically Converted Graphene Sheets.* J. Am. Chem. Soc, 2008. **130**(48).
45. Stankovich, S., Piner, R.D., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S, *GrapheneBased Composite Materials.* Nature, 2006. **442**(7100).
46. Wang, G., Yang, G., Park, J., et al., *Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets.* J. Phys. Chem. C,, 2008. **112**(22).

47. Tkachev, S.B., E. · Gubin, S., *Graphene: A novel carbon nanomaterial.* Inorganic Materials, 2011.
48. Paredes, J.I., et al., *Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents.* Langmuir, 2008. **24**(19): p. 10560-10564.
49. Zhang, W.L., et al., *Electrorheology of Graphene Oxide.* ACS Applied Materials & Interfaces. **4**(4): p. 2267-2272.
50. Stankovich, S.P., R. D.; Chen, X.; Wu, N.; Nguyen, S. T.; and R.S.J. Ruoff, *Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets via the Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly(sodium 4-styrenesulfonate).* Mater.Chem 2006. **16**: p. 155-158.
51. Lomeda, J.R.D., C. D. Kosynkin, D. V. Hwang, W. F. Tour, J. M. J. Am, Chem. Soc., 2008. **130**: p. 16201-16206.
52. Athanasios B, B.D., Dimitrios Petridis, Tamas Szabo, Anna Szeri, Imre Dekany, *Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with aliphatic amines and amino acids.* Langmuir, 2003. **19**: p. 6050.
53. Pei, S. and H.-M. Cheng, *The reduction of graphene oxide.* Carbon. **50**(9): p. 3210-3228.
54. Fernandez-Merino, M.J., et al., *Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions.* The Journal of Physical Chemistry C. **114**(14): p. 6426-6432.
55. Dubin, S., et al., *A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents.* ACS Nano. **4**(7): p. 3845-3852.
56. Fang M, W.K., Lu H, Yang Y, Nutt S., *Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites.* J Mater Chem, 2009. **19**: p. 7098.
57. Lee SH, D.D., An J, Velamakanni A, Piner RD, Park S, et al., *Polymer brushes via controlled, surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP) from graphene oxide.* Macromol Rapid Commun, 2009. **31**: p. 281.
58. Chunder, A., et al., *Reduced Graphene Oxide/Copper Phthalocyanine Composite and Its Optoelectrical Properties.* The Journal of Physical Chemistry C. **114**(35): p. 15129-15135.
59. Acik M, L.G., Mattevi C, Chhowalla M, Cho K, Chabal YJ, *Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide.* Nat Mater, 2010. **9**: p. 840.
60. Bagri A, M.C., Acik M, Chaba YJ, Chhowalla M, Shenoy VB., *Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide.* Nat Chem., 2010. **2010**(2): p. 581.
61. Bagri, A., et al., *Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide.* Nat Chem. **2**(7): p. 581-587.
62. Bagri A, M.C., Acik M, Chaba YJ, Chhowalla M, Shenoy VB., *Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide.* Nat Chem, 2010. **2**: p. 581.
63. Tuinstra F, K.J., *Raman spectrum of graphite.* J Chem Phys, 1970. **53**: p. 1126.
64. Erickson, K., et al., *Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide.* Advanced Materials. **22**(40): p. 4467-4472.
65. Gomez-Navarro, C., M. Burghard, and K. Kern, *Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets.* Nano Letters, 2008. **8**(7): p. 2045-2049.
66. Gomez-Navarro, C., et al., *Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide.* Nano Letters. **10**(4): p. 1144-1148.
67. Hu, H., et al., *Preparation and properties of graphene nanosheetsâ€"polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization.* Chemical Physics Letters. **484**(4â€"6): p. 247-253.
68. Castro Neto, A.H., et al., *The electronic properties of graphene.* Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109-162.
69. Lee, C.W., X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Science, 2008. **321**.

70. C. Gomez-Navarro , M.B., K. Kern ,, Nano Letters, 2008. **8**.
71. C. Lee , X.D.W., J. W. Kysar , J. Hone, Science, 2008. **321**(385).
72. Park, S., et al., *The effect of concentration of graphene nanoplatelets on mechanical and electrical properties of reduced graphene oxide papers.* Carbon. **50**(12): p. 4573-4578.
73. S. Park , D.A.D., S. T. Nguyen , R. S. Ruoff, J. Phys. Chem. C 2009. **113**: p. 15801.
74. S. Park , K.S.L., G. Bozoklu , W. Cai , S. T. Nguyen , R. S. Ruoff, ACS Nano, 2008. **2**(572).
75. H. Chen , M.B.M., K. J. Gilmore , G. G. Wallace , D. Li, *Adv. Mater.* 2008. **20**(3557).
76. Lee, C., et al., *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene.* Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
77. Tsoukleri, G., et al., *Subjecting a Graphene Monolayer to Tension and Compression.* Small, 2009. **5**(21): p. 2397-2402.
78. Lee, C., et al., *Elastic and frictional properties of graphene.* physica status solidi (b), 2009. **246**(11-12): p. 2562-2567.
79. Nair RR, B.P., Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, et a, *Fine structure constant defines visual transparency of graphene.* Science, 2008. **320**(1308).
80. Kravets VG, G.A., Nair RR, Blake P, Anissimova S, Novoselov KS, et al, *Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption.* Phys Rev B, 2010. **81**(155413).
81. Balandin AA, G.S., Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al., *Superior thermal conductivity of single-layer graphene.* Nano Letters, 2008. **8**: p. 902.
82. Ghosh, S., et al., *Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits.* Applied Physics Letters, 2008. **92**(15): p. 151911.
83. Seol JH, J.I., Moore AL, Lindsay L, Aitken ZH, Pettes MT, et al, *Two-dimensional phonon transport in supported graphene.* Science, 2010. **328**(213).
84. Timo S, B.B., Schirmer NC, Poulikakos D., *An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures.* Nanotechnology, 2009. **20**(405704).
85. Gus G. Sentementes, *Delivering the future with graphene, Md. high-tech company poised to tap world market for novel nanomaterial.*, T.B. Sun, Editor. 2012, The Baltimore Sun.
86. Geim, A.K., *Graphene: Status and Prospects.* Science, 2009. **324**(5934): p. 1530-1534.
87. Suk, J.W., et al., *Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide.* ACS Nano. **4**(11): p. 6557-6564.
88. Liang, J., et al., *Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites.* Advanced Functional Materials, 2009. **19**(14): p. 2297-2302.
89. Itkis, M.E., et al., *Thermal Conductivity Measurements of Semitransparent Single-Walled Carbon Nanotube Films by a Bolometric Technique.* Nano Letters, 2007. **7**(4): p. 900-904.
90. Li, Y.-C. and G.-H. Chen, *HDPE/expanded graphite nanocomposites prepared via masterbatch process.* Polymer Engineering & Science, 2007. **47**(6): p. 882-888.
91. Sun, Y., Y. Luo, and D. Jia, *Preparation and properties of natural rubber nanocomposites with solid-state organomodified montmorillonite.* Journal of Applied Polymer Science, 2008. **107**(5): p. 2786-2792.
92. Ventura, G. and V. Martelli, *Thermal conductivity of Kevlar 49 between 7 and 290 K.* Cryogenics, 2009. **49**(12): p. 735-737.
93. Leroux, F., *Polymer intercalated layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites.* Chem. Mat., 2001. **13**: p. 3507.

94. Schniepp, H.C.L., J.-L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.;Saville, D. A.; Aksay, I, A. J. Phys. Chem, 2006. **110**: p. 8535-8539.
95. McAllister, M.J.L., J.-L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.;Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.;Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A, Chem. Mater, 2007. **19**.
96. Wakebayashi, D., Macromoleculas., 2008.
97. Huang, Y., et al., *Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler Natta Polymerization.* Chemistry of Materials. **22**(13): p. 4096-4102.
98. Liang JJ, H.Y., Zhang L, Wang Y, Ma YF, Guo TY,, *Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites.* Adv Funct Mater, 2009. **19**: p. 2297.
99. Kim H, M.C., *Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites.* Macromol., 2008. **50**: p. 3797.
100. Goncalves, G., et al., *Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler.* Journal of Materials Chemistry. **20**(44): p. 9927-9934.
101. Rafiee MA, R.J., Srivastava I, Wang Z, Song H, Yu Z-Z,, *Fracture and fatigue in graphene nanocomposites.* Small, 2010. **6**.
102. Steurer, P.W., R.; Thomann, R.; Muelhaupt, R., Macromol. Rapid Commun, 2009. **30**: p. 316-327.
103. Miller SG, B.J., Maryanski MJ, Heimann PJ, Barlow JP, Gosau J-M, et al., *Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites.* Compos Sci Technol, 2010. **70**: p. 1120.
104. Domingues SH, S.R., Oliveira MM, Zarbin AJG, *Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization.* Chem Commun, 2010.
105. Salavagione HJ, M.G., Gomez MA., *Synthesis of poly(vinyl alcohol)/reduced graphite oxide nanocomposites with improved thermal and electrical properties.* J Mater Chem, 2009. **19**(5027).
106. Kim H, M.C., *Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites.* Polymer, 2009. **50**: p. 3797.
107. Ansari S, G.E., *Functionalized graphene sheet—poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites.* J Polym Sci Part B - Polym Phys, 2009. **47**(888).
108. Yoonessi M, G.J., *Highly conductive multifunctional graphene polycarbonate nanocomposites..* ACS Nano, 2010. **4**: p. 7211.
109. Vadukumpully S, P.J., Mahanta N, Valiyaveettil S., *Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability.* Carbon, 2011. **49**: p. 198.
110. Yu AP, R.P., Itkis ME, Bekyarova E, Haddon RC., *Graphite nanoplatelet–epoxy composite thermal interface materials.* J Phys Chem, 2007. **111**: p. 7565.
111. Kalaitzidou K, F.H., Drzal LT., *Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets.* Carbon, 2007. **45**: p. 1446.
112. Kelly, B.T., Carbon, 1972. **10**: p. 429-433.
113. Nelson, J.B.R., D. P., Proc. Phys. Soc., London, 1945. **57**: p. 477.
114. Kalaitzidou, K.F., H.; Drzal, L. T., Carbon, 2007. **45**: p. 1446-1452.
115. Kim, H.M., C. W., Polymer, 2009. **50**: p. 3797-3809.
116. Kim, H.M., C. W., Macromoleculas., 2008. **41**: p. 3317-3327.
117. Prud'homme, R.K.O., B.; Aksay, I. A.; Register, R. A, Patent, 2008. **045778 A1**.
118. Rafiee, M.A.R., J.;Wang, Z.; Song,H.; Yu, Z.-Z.;Koratkar,, ACS Nano, 2009. **3**: p. 3884-3890.
119. Ramanathan, T.A., A. A.; Stankovich, S.; Dikin, D. A.;, et al., Nature Nanotechnology, 2008. **3**: p. 327-331.

120. Mominul Alam, S.M., T. Kawauchi, and T. Takeichi, *Preparation and Characterization of Rigid Polyimide-Clay-Polydimethylsiloxane Hybrid.* High Performance Polymers. **22**(6): p. 742-760.
121. Ansari S, G.E., *Functionalized graphene sheetpoly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites.* J Polym Sci Part B Polym Phys, 2009. **47**: p. 888-97.
122. Eda G, C.M., *Graphene based composite thin films for electronics.* Nano Letters, 2009. **9**: p. 814-8.
123. Stankovich S, D.D., Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney and S.E. EJ, et al., *Graphenebased composite materials.* Nature, 2006. **442**: p. 282-6.
124. Eda G, C.M., *Graphenebased composite thin films for electronics.* Nano Letters, 2009. **9**: p. 814.
125. Liang, J., et al., *Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites.* Carbon, 2009. **47**(3): p. 922-925.
126. Garboczi EJ, S.K., Douglas JF, Thorpe MF., *Geometrical percolationthreshold of overlapping ellipsoids.* Phys Rev Lett. , 1995. **52**: p. 819-28.
127. Wang QF, Q.R., Shen YH, Liu QC, Zhou CX, *Effect of high-density polyethylene-g-maleic anhydride on the morphology and properties of (high-density polyethylene)/(ethylene-vinyl alcohol) copolymer alloys.* J Appl Polym Sci, 2007. **106**: p. 3220-3226.
128. Kuila, T., et al., *Preparation of functionalized graphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method.* Carbon. **49**(3): p. 1033-1037.
129. Pavlidou, S.P., C. D., Prog. Polym. Sci, 2008. **33**: p. 1119 - 1198.
130. Hlatky, G.G., *In Metallocene-Based Polyolefins* , 2000: p. 201.
131. Milani, M.A., et al., *Influence of the graphite type on the synthesis of polypropylene/graphene nanocomposites.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry: p. n/a-n/a.
132. Fim, F.C.G., J. M.; Basso, N. R. S.; Galland, G. B., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2010. **48**.
133. Guevara, J.L., et al., *ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION DE PROPENO UTILIZANDO DIFERENTES CATALIZADORES METALOCENOS.* BoletÃ-n de la Sociedad Chilena de QuÃ-mica, 2002. **47**: p. 81-90.
134. Takeichi, T., Y. Guo, and T. Agag, *Synthesis and characterization of poly(urethane-benzoxazine) films as novel type of polyurethane/phenolic resin composites.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000. **38**(22): p. 4165-4176.
135. Gopakumar, T.G., Pagé ,D.J.Y.S., Polym. Eng. Sci., 2004. **44**: p. 1162-1169.
136. Gopakumar, T.G. and D.J.Y.S. Pagé, *Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing.* Polymer Engineering & Science, 2004. **44**(6): p. 1162-1169.
137. Song, S., J. Feng, and P. Wu, *A New Strategy to Prepare Polymer-based Shape Memory Elastomers.* Macromolecular Rapid Communications. **32**(19): p. 1569-1575.
138. Pramoda, K.P.H., H.; Koh, H. M.; Tan, H. R.; He, C. B, Sci Polym Chem, 2010. **48**: p. 4262.
139. Wang, J., et al., *Preparation and mechanical and electrical properties of graphene nanosheets–poly(methyl methacrylate) nanocomposites via in situ suspension polymerization.* Journal of Applied Polymer Science. **122**(3): p. 1866-1871.
140. Zhang, Y., et al., *Electric Field Modulation of Galvanomagnetic Properties of Mesoscopic Graphite.* Physical Review Letters, 2005. **94**(17): p. 176803.
141. Liu, K., et al., *Preparation of polyester/reduced graphene oxide composites via in situ melt polycondensation and simultaneous thermo-reduction of graphene oxide.* Journal of Materials Chemistry. **21**(24): p. 8612-8617.
142. Cussler EL, H.S., Ward III WJ, Aris R. Barrier membrane, J Membr Sci, 1988. **38**.

7. ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Estructura de grafeno 3

Figura.2. Exfoliación Mecánica del grafeno usando cinta adhesiva HOPG (grafito pirolíticas altamente orientada). 7

Figura 3. Esquema de la producción de películas de grafeno basada en rodillos y una lámina de cobre. 11

Figura 4. Estructura de óxido de grafito: (a) vista desde arriba de una estructura idealizada del óxido de grafito monocapa, (b) vista lateral del óxido de grafeno del modelo propuesto por Szaro. 15

Figura 5. Esquema que ilustra la preparación de grafeno a través del óxido de grafito. 16

Figura 6. (a) La oxidación del grafito en óxido de grafeno y la reducción de óxido de grafeno reducida. b) Mecanismo para la reducción del óxido de grafeno usando hidracina. 19

Figura 7. Tratamiento de isocianato en GO, donde el isocianato reacciona con los grupos hidroxilo y carboxilo de las hojas de óxido de grafeno. 22

Figura 8. Resolución atómica, con corrección de errores de la imagen de TEM, de una sola capa reduce la membrana de óxido de grafeno. 25

Figura 9. Propiedades metálicas o aislantes de un material determinadas por la posición del nivel de Fermi. 29

Figura 10. (a) Microscopía electrónica de barrido (SEM) imagen de una hoja de grafeno que abarca una serie de orificios circulares (barra de escala, 3 μ m) y (b). 32

Figura 11. Representación de la transmitancia de diferentes capas de grafeno. El recuadro muestra el espectro UV de las películas de grafeno con y sin HNO3 dopaje. 35

Figura 12. (a) Alta resolución de escaneo de imágenes en microscopía electrónica de los copos de grafeno suspendidas. (b) Esquema del montaje experimental para la medición de la conductividad térmica del grafeno. 37

Figura 13. Fabricación de PP/ GO nanocompuestos in situ por polimerización Ziegler-Natta. 47

Figura 14.- (a) Representación de las curvas de tensión-deformación de la prístina PS y las películas de nanocompuestos con diferentes contenidos de hojas de grafeno. 49

Figura15. Muestra la conductividad eléctrica del PS/nanocompuestos de grafeno, como función del volumen del relleno. La conductividad del compuesto σc, graficada como la función de fracción del volumen, ϕ. 58

Figura 16 Representación esquemática de la formación in situ de los nanocompuestos de PS/GNS nanocompuestos. 60

Figura17- Imagen TEM- Compuesto de LLDPE con 3% en peso de DA-G. 62

Figura18 - La tensión-deformación del LLDPE puro compuesta por diferentes pesos de cargas de DA-G. 63

Figura19 - Curvas de LLDPE puro en el TGA y el material compuesto de DA-G/LLDPE con diversos contenidos de DA-G. 64

Figura.20- Los espectros de FTIR de GO, GNS, PMMA, y nanocompuestos de 69

GNS-PMMA.
Figura 21- Análisis mecánicos del PMMA puro y con 1% en peso de GNR-PMMA. 69
Figura 22-Típicas curvas tensión-deformación del compuesto GNR-PMMA con cargas variables de GNR. 70
Figura 23-Grafitos de conductividad eléctrica. 72
Figura 24- Imágenes en AFM de las muestras: (a) Exfoliada en agua, y (b) exfoliada en etilenglicol. 73

Figura 25- Tensión- Deformación de las curvas del PET puro y el PET/grafeno con 0.05 % peso y 0.5 % en peso de carga de grafeno. 74

9. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades Mecánicas del Grafeno. **33**
Tabla 2. Propiedades Térmicas del grafeno y el óxido de grafeno en materiales **37**
Tabla 3. Propiedades del grafeno, Nanotubos de carbón, acero nanométrico, polimeros. **43**
Tabla 4. Propiedades Mecánicas del Grafeno/ Nanocompuestos de Polimero. **50**
Tabla 5. Permeabilidad del Grafeno /Nanocompuestos de polímero. **54**
Tabla 6. Distancia entre las capas de grafito y el tamaño del cristal del GA y GN. **66**
Tabla 7. Propiedades Térmicas del PP y su nanocompuesto. **67**