Informe Técnico Final

Consolidación Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos 2015

1.- De manera cuantificable desglose las metas y objetivos alcanzados con respecto a lo comprometido

Objetivos específicos

Incrementar la infraestructura de análisis de nanopartículas de grafenos y de materiales poliméricos que las contengan, de evaluación de propiedades físicomecánicas de compositos y de elaboración y escalamiento de éstos.

Como equipo mayor, se adquirieron e instalaron los siguientes equipos analíticos: Espectrómetro de masas MALDI TOF, Microscopio de Barrido por Sonda Multifuncional (AFM STM), Sistema de determinación de tamaño de partículas nanométricas, Perfilómetro y actualmente en proceso de instalación un Difractómetro de Rayos X y un sistema de medición de Radiación Electromagnética.

Se adquirieron e instalaron una serie de equipos menores para procesado de sólidos y disminución de tamaño de éstos en fase sólida: Molino vertical de atrición, Molino planetario con tres sistemas de molienda, Molino de rodillos, Molino vibratorio de alta energía. Para tratamiento de suspensiones en fase líquida: Sonicador, Sistema de Ultrasonido de frecuencias múltiples y accesorios para equipo de ultrasonido industrial.

Otros equipos menores auxiliares adquiridos fueron: balanzas, centrífugas, baño de recirculación, baño de control de temperatura, horno de vacío, mufla tubular y otros más. Ver archivo con tabla de adquisiciones.

Desarrollar métodos de síntesis y funcionalización de materiales de grafeno (láminas sin oxidar, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido), así como procesos de escalamiento de los protocolos establecidos, utilizando procedimientos y equipos para la aceleración de procesos.

Se continuó trabajando en métodos de exfoliación asistidos por solventes (convencionales y verdes no convencionales) utilizando diferentes sistemas de suministro de energía: ultrasonido (baño de ultrasonido e inserción de sonotrodo en los medios de reacción) y mecánicos (molienda en seco y húmeda con diversos molinos de alta energía, de atrición, planetario y de rodillos) así como de mezcladores de alto esfuerzo de corte. Se estudiaron variables de tiempo e intensidad de tratamiento, relaciones en peso de grafitos vs solvente y tipo de solventes empleados.

Se estudiaron métodos de exfoliación/dopado en un solo paso de grafito con nanopartículas de óxidos metálicos, utilizando mezclas de esas materias primas y determinando su comportamiento bajo las variables arriba enumeradas.

Se profundizó el estudio de procesos de síntesis de puntos cuánticos de carbón y de grafeno para la manufactura de compuestos poliméricos foto luminiscentes.

Los métodos de tratamiento y los productos obtenidos fueron integrados en varias solicitudes de patente y artículos científicos (ver entregables). Se inicia la escritura de artículos científicos con los hallazgos más recientes para su publicación

Implementar medios y procedimientos de fabricación de materiales y prototipos de dispositivos de posible despliegue comercial.

Se estudiaron procesos de transformación de plásticos para preparación de concentrados de grafeno/polímeros.

Se continúa explorando desarrollar procesos de obtención de materiales compuestos polímeros/grafenos con capacidad de conducción térmica y eléctrica, mejores propiedades mecánicas y no combustibles.

Igualmente se continúa el estudio de manufactura de tintas conductoras eléctricas y su uso para la impresión de circuitos eléctricos flexibles.

En parte los resultados se han integrado en una patente y en un artículo científico en revisión.

Dar seguimiento a tecnologías de procesos de manufactura de materias primas de alótropos de carbono reportados en la literatura científica y técnica durante el 2015.

Se elaboró un documento de revisión de la literatura científica y de patentes con información publicada durante el año 2015. El documento comprende información sobre procesos de exfoliación y estabilización de grafeno y procesos de manufactura de óxido de grafito. Además de contener resúmenes de lo publicado incluye análisis de las limitaciones de los métodos desarrollados así como una prospectiva de las oportunidades de desarrollos científicos y tecnológicos por explorar.

2.- ¿Se presentaron desviaciones en las metas durante el desarrollo del proyecto? Describa cuales fueron y las acciones implementadas para corregir las mismas.

No

3.- ¿De qué manera se atendieron a las observaciones realizadas en evaluaciones anteriores a su proyecto?

No aplica

4.- Enliste los productos obtenidos del Proyecto y anexe los documentos probatorios.

Productos entregables:

1.- Nuevos equipos analíticos, de aceleración de procesos y de micrprocesado de plásticos instalados y en funcionamiento en espacios físicos construidos o adaptados para ese propósito.

2.- Documento de vigilancia tecnológica sobre procesos de manufactura de grafenos publicados durante el año 2015.

3.- Patentes de: Preparación de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno; Elaboración de tintas conductoras eléctricas; Fabricación de concentrado de grafeno/polímeros; Equipo y proceso de mezcla y extrusión de compositos de polímeros-nanopartículas.

Se comprometieron 4 solicitudes de patentes; la de elaboración de tintas eléctricas finalmente no se estructuró como tal y se remplazó por dos procesos distintos, uno que permite la preparación de concentrados de grafenos que tras su re-suspensión generan análogos de tintas en diferentes solventes y el segundo que posibilita la exfoliación de grafito y su paralela modificación a mono a tricapas de grafeno dopadas con magnetitas y otros óxidos metálicos. La cuarta patente se encuentra en proceso de escritura y será solicitada durante el 2016. Sin embargo, se generaron cuatro patentes adicionales basados en hallazgos hechos durante el 2015. En total no cuatro sino ocho patentes se encuentran en etapa de evaluación para ser otorgadas.

Patentes solicitadas

1. Fernández Tavizón, Salvador, José Alberto Rodríguez González, Mercado Silva Jesús Alfonso, Belén Athziri De la Peña Martínez, Carlos José Espinoza González, Rafael Aguirre Flores, Pablo González Morones, and José Manuel Mata Padilla. MX-a-2015-017398 Proceso para la obtención de nanoplaquetas de grafeno a partir de grafito mediante mezclado en fase líquida auxiliado por exfoliantes verdes, issued 2015.

2. Fernández Tavizón, Salvador, José Alberto Rodríguez González, and Mercado Silva Jesús Alfonso. “MX-a-2015-017399 Proceso Para La Preparación de Grafeno Decorado Con Nanopartículas de Óxidos Metálicos a Partir de Grafito En Un Sistema de Mezclado En Fase Líquida,” 2015.

3. Rodríguez González, José Alberto; Fernández Tavizón, Salvador; Mercado Silva, Jesús Alfonso; Zúñiga Coronado, Ilse Nataly. “MX-a-2015-017401 Proceso Para La Preparación de Concentrados de Nanoplaquetas de Grafeno Mediante La Molienda de Grafito Y Exfoliantes,” 2015.

4. Aguirre Flores, Rafael; García Vallejo, Navil Nalley; López Cárdenas, Francisco Javier y Fernández Tavizón, Salvador. “MX-a-2015-017403 Concentrado Plástico Multifuncional,” 2015.

5. Aguirre Flores, Rafael; García Vallejo, Navil Nalley; López Cárdenas, Francisco Javier; Sánchez López, Santiago y Espinoza González, Carlos José. “MX-a-2015-017406 Desarrollo de Compuesto Microfibral Para Prototipado Rápido,” 2015.

6. Fernández Tavizón, Salvador; González Morones, Pablo; Hernández Hernández, Ernesto; Mata Padilla, José Manuel y Sánchez Arrieta, Yessenia. “MX-a-2015-001236 Síntesis de Masterbatch de Nanohíbridos Poliméricos de Grafeno Mediante La Polimerización in Situ Asistida Por Ultrasonido,” 2015.

7. Hernández Hernández, Ernesto; González Morones, Pablo; Fernández Tavizón, Salvador; Ávila-Orta, Carlos; Solís Rosales, Silvia Guadalupe; Estrada Aguilar, Flor Ivonn; Mata Padilla, José Manuel; Soriano Corral, Florentino. "MX-a-2015-016202 Proceso Para Elaborar Bionanocompuestos a Base de Almidón Termoplástico Con óxido de Grafeno En Estado Fundido," 2015.

8. González Morones, Pablo; Hernández Hernández, Ernesto; Fernández Tavizón, Salvador; Gallardo Vega, Carlos Alberto; De León Santillán, Arxel; Sánchez Arrieta, Yessenia and Torres Rincón, Silvia. "Mx-a-2015-016203 Síntesis de Puntos Cuánticos de Carbono Mediante La Degradación Térmica Del Almidón Asistido Por Microondas," 2015.

4.- Proceso de impresión y fabricación de prototipos de circuitos electrónicos flexibles.

5.- 12 artículos científicos enviados o en revisión al final del año

Se publicaron 12 artículos en revistas indizadas, dos más en ___ de conferencias, uno ha sido aceptado y se espera su próxima publicación y uno más se encuentra en etapa de segunda revisión. Lo anterior hace un total de 15 artículos publicados o en vías de serlo y solo uno en segunda revisión. Ver anexo de Solicitudes de Patentes.

Artículos publicados o en proceso de impresión/revisión

1. Acosta Ortiz, Ricardo, Aída E. García Valdez, Marco Sangermano, Adrián A. Hilario de la Cruz, Rafael Aguirre Flores, and Jorge Félix Espinoza Muñoz. "Comparison of the Performance of Two Bifunctional Curing Agents for the Photopolymerization of Epoxy Resins and the Study of the Mechanical Properties of the Obtained Polymers." *Macromolecular Symposia* 358, no. 1 (2015): 35–40. doi:10.1002/masy.201500017.

2. Adriana B. Espinoza-Martınez, and Jose M. Mata-Padilla Francisco J. Medellın-Rodrıguez. "Effect of MWNTs Concentration and Cooling Rate on the Morphological, Structural, and Electrical Properties of Non-Isothermally Crystallized PEN/MWNT Nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science* 132, no. 14 (2015): 1–8. doi:DOI: 10.1002/app.41765.

3. Ávila-Orta, Carlos, Zoe Quiñones-Jurado, Miguel Waldo-Mendoza, Erika Rivera-Paz, Víctor Cruz-Delgado, José Mata-Padilla, Pablo González-Morones, and Ronald Ziolo. "Ultrasound-Assist Extrusion Methods for the Fabrication of Polymer Nanocomposites Based on Polypropylene/Multi-Wall Carbon Nanotubes." *Materials* 8, no. 12 (2015): 7900–7912. doi:10.3390/ma8115431.

4. Cadena-Perez, Arisbe Mayrarel, Isaura Yañez-Flores, Saul Sanchez-Valdes, Oliverio S. Rodriguez-Fernandez, Salvador Fernandez-Tavizon, Luis Francisco Ramos de Valle, Tomas Lozano-Ramirez, Juan Guillermo Martinez-Colunga, and Jonam L. Sanchez-Cuevas. "Shrinkage Reduction and Morphological Characterization of PP Reinforced with Glass Fiber and Nanoclay Using Functionalized PP as Compatibilizer." *International Journal of Material Forming*, 2015. doi:10.1007/s12289-015-1272-5.

5. Cortés, Martha S., A. Martínez-Luévanos, L.A. García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, A.F. Fuentes, J. Romero-García, and Sagrario M. Montemayor. "Nanostructured Pure and Substituted Cobalt Ferrites: Fabrication by Electrospinning and Study of Their Magnetic

Properties." *Journal of Alloys and Compounds* 653, no. 3 (2015): 290–97. doi:10.1016/j.jallcom.2015.08.262.

6. de León, Arxel, Eduardo Arias, Ivana Moggio, Carlos Gallardo-Vega, Ronald Ziolo, Oliverio Rodríguez, Silvana Trigari, Emilia Giorgetti, Carl Leibig, and Dean Evans. "Synthesis of Mercaptopropyl-(phenylene)s-Benzoates Passivated Gold Nanoparticles: Implications for Plasmonic Photovoltaic Cells." *Journal of Colloid and Interface Science* 456 (2015): 182–89. doi:10.1016/j.jcis.2015.06.029.

7. Gutiérrez, A.R., R.A. Vázquez, I. Moggio, E. Arias, O. Coreño, J.L. Maldonado, G. Ramos-Ortíz, O. Rodríguez, and R.M. Jiménez-Barrera. "Mechanosynthesis of a Phenylenedivinylidenebisquinoline. Optical, Morphological and Electroluminescence Properties." *Journal of Molecular Structure* 1086 (2015): 13Ibarra-Alonso, M.C., S. Sánchez-Valdes, E. Ramírez-Vargas, S. Fernandez-Tavizón, J. Romero-Garcia, A.S. Ledezma-Perez, L.F. Ramos de Valle, et al. "Preparation and Characterization of Polyethylene/Clay/Silver Nanocomposites Using Functionalized Polyethylenes as an Adhesion Promoter." *Journal of Adhesion Science and Technology* 29, no. 18 (2015): 1911–23. doi:10.1080/01694243.2015.1045247.

8. Meza, D., E. Arias, I. Moggio, J. Romero, J. M. Mata, R. M. Jiménez-Barrera, R. F. Ziolo, O. Rodríguez, and M. Ottonelli. "Synthesis and Photophysical and Supramolecular Study of π-Conjugated (diethylene Glycol Methyl Ether) Benzoateethynylene Oligomers and Polymers." *Polym. Chem.* 6, no. 9 (2015): 1639–48. doi:10.1039/C4PY01516A.

9. Pablo González Morones,* Salvador Fernández Tavizón,* Ernesto Hernández Hernández, Carlos, Alberto Gallardo Vega and Arxel De León Santillán, and Materiales Avanzados. "Hybridization of Graphene Sheets with Polyethylene Terephthalate through the Process of in-Situ Polymerization Aided by Ultrasound." *RSC Advances*, 2016.

10. Saade, Hened, Suleidi Torres, Cynthia Barrera, Julieta Sánchez, Yolanda Garza, and Raúl G López. "Effect of pH and Monomer Dosing Rate in the Anionic Polymerization of Ethyl Cyanoacrylate in Semicontinuous Operation." *International Journal of Polymer Science* 2015 (2015): 9.

11. Vergara, Edgar, Eduardo Arias, Ivana Moggio, Carlos Gallardo-Vega, Ronald F. Ziolo, Rosa M. Jiménez-Barrera, Damaso Navarro, Oliverio Rodríguez, Salvador Fernández, and Manuel Herrera. "Supramolecular Order of 2,5-Bis(dodecanoxy)phenyleneethynylene–Butadiyne Oligomers in the Solid State." *Langmuir* 31, no. 24 (2015): 6909–16. doi:10.1021/acs.langmuir.5b01318.

12. Malagón Osornio, Luis Daniel, Eduardo Arias, Ivana Moggio, Ramiro Santos Guerrero, Valente Gómez Benítez, Ma. Guadalupe Velázquez Neira, and José Román Torres Lubián. "San Miguel de Allende , GTO Del 4-7 de Noviembre 2015." In *XXVIII Congreso Nacional de La Sociedad Polimérica de México*, 2:5–9, 2015.

13. "Mechanical reinforcement of thermoplastic vulcanizates using ground tyre rubber modified with sulfuric acid", Polymer Composites, 2016 ***Aceptado para publicación***

14. Pablo González Morones,* Salvador Fernández Tavizón,* Ernesto Hernández Hernández, Carlos, Alberto Gallardo Vega and Arxel De León Santillán, and Materiales Avanzados. "Hybridization of Graphene Sheets with Polyethylene Terephthalate through the Process of in-Situ Polymerization Aided by Ultrasound." *RSC Advances*, 2016. ***En proceso de revisión***

15. *Malagón Osornio, Luis Daniel, Eduardo Arias, Ivana Moggio, Ramiro Santos Guerrero, Valente Gómez Benítez, Ma. Guadalupe Velázquez Neira, and José Román Torres Lubián. "Pd Soportado En Nanopartículas de Sílice Para La Síntesis de Polímeros Conjugados." In XXVIII Congreso Nacional de La Sociedad Polimérica de México, 2:5–9, 2015.*
16. Patricia, Claudia; and José Román. Polimerización radicálica de estireno catalizada por el complejo Cp*RuCl2P[4-C6H4-(CH2)2(CF2)5CF3)]3 y AIBN en scCO2 "7º. Encuentro de Química Inorgánica" EQI-2015 Saltillo, Coahuila , México," 2015, 589–94.

6.- 12 tesis de licenciatura graduados a final de año

Graduados

1. Ilse
2. Ana Lucía
3. "Diodos electroluminiscentes en base a Macromoléculas conjugadas"; Mariana del Rocío Sánchez Rodríguez
4. "Efecto de la Incorporación de Nanotubos de Carbono Sobre las Propiedades Termotrópicas y Ópticas Fotoinducidas de Monómeros y Polímeros Liquido-Cristalinos". Alicia Ramos Díaz de León. Tesis de **licenciatura** finalizada **Marzo 2015.**
5. Preparación y caracterización de óxido de grafeno y su incorporación en almidón de maíz en el estado fundido. Flor I. Estrada Aguilar.
6. Síntesis por microondas de puntos cuánticos de grafeno a partir de almidón para potenciales aplicaciones biológicas. Yessi Sánchez Arrieta
7. "Efecto de la incorporación de nanoestructuras de carbono sobre las propiedades termotrópicas y ópticas fotoinducidas de un azopolímero líquido-cristalino". Alicia Ramos Díaz de León. CIQA-Facultad de Ciencias Químicas UAdeC.

En proceso

1. "Preparación de materiales nanocompuestos de resinas epóxicas con óxido de grafeno". Ana Lilia Izabal Carbajal. A finalizar 2016.
2. Nanocompuestos de Cera de Candelilla-Grafeno: Estudio sobre su Comportamiento Térmico y Capacidad para el Almacenamiento de Energía"; Lidia Gabriela Delgado Interia; Instituto Tecnológico de Saltillo. En desarrollo 2016.
3. **"**Aplicación de ultrasonido para modificar superficialmente fibras naturales incorporadas a una poliolefina para mejorar sus propiedades fisicoquímicas". Liliana Naranjo Naranjo. En desarrollo 2016**.**
4. "Desarrollo de espumas poliméricas que contienen materiales grafiticos". Alan Ramírez Aguilar. En desarrollo 2016.
5. Diana
6. Jacobo

7.- 10 tesis de Maestría en proceso a final de año

Graduados

1. "Celdas solares orgánicas a base de grafeno funcionalizado con macromoléculas conjugadas". Daniel Canseco Caballero.
2. "Polimerización en emulsiones pickering estabilizadas con nanopartículas de óxido de grafeno para el desarrollo de adhesivos sensibles a la presión con conductividad eléctrica". Victoria María Padilla Gainza.

En proceso

1. "Estudio para el desarrollo de materiales nanocompuestos a base de mezclas de poliolefinas (LLDPE/COC) con nanopartículas (arcilla, Mg $(OH)_2$, GO) y agente intumescente utilizando un PE funcionalizado con grupos bi-funcionales como compatibilizante. Alejandra Guadalupe Zapata Domínguez". A graduarse en 2016.
2. "Desarrollo de nanocompuestos de PVC/CPVC con nanotubos de carbono con mejores propiedades mecánicas y térmicas". Michael Osvaldo García González. A graduarse en 2016.
3. "Dispersión de nanoestructuras de grafeno en HDPE mediante su incorporación como micro/nano-partículas de cera de candelilla-grafeno: efecto sobre las propiedades mecánicas y de conductividad eléctrica". José Roberto López Muñoz. A graduarse en 2016.
4. "Estudio del efecto de la geometría de nanopartículas de carbono sobre el mecanismo de conductividad térmica en sistemas compuestos a base de polietileno para el diseño de disipadores de calor". Estefanía Carrillo Zúñiga. A graduarse en 2016.
5. "Fabricación de concentrados de grafenos-polímeros de condensación por polimerización de monómeros iniciada con óxidos de grafeno". Adrián Alejandro Hilario De la Cruz. A graduarse en 2016.
6. "Desarrollo de nanocompuestos poliméricos con alta conductividad térmica empleando nanopartículas de carbono modificadas químicamente por plasma". Fabián Roberto Rodríguez Ruiz. A graduarse en 2016.
7. "Preparación y caracterización de nanocompuestos de almidón / óxido de grafeno en estado fundido". Tiyoli Xóchitl Velázquez García. A graduarse en 2016
8. "Dispersión de nanoestructuras de grafeno en HDPE mediante su incorporación como micro/nano-partículas de cera de candelilla-grafeno: efecto sobre las propiedades mecánicas y de conductividad eléctrica"; José Roberto López Muñoz
9. "Incorporación de ácido clorogénico en nanofibras de PGA para su uso en membranas con propiedades cicatrizantes". Isela Elizabeth Sandoval Herrera
10. "Membranas bioconjugadas de Poli(ácido γ-glutámico)-4 amidofeniL-α-D-galactopiranosida para la detección de *Pseudomonas aeruginosa*". David Zamora García

8.- 5 Tesis de Doctorado en proceso a fin de año

Graduados

1. "Celdas fotovoltaicas hibridas a base de poli(fenilenetinilenos)-nanopartículas de oro-fulereno C60". Axel De León Santillán.

2. “Preparación, caracterización y medidas de transporte en sistemas de membranas para la separación de mezclas de gases como: CH4/N2 y CH4/CO2/N2”. Ángel de Jesús Montes Luna. Tesis Doctoral: 12 dic, 2015
3. “Estudio de la capacidad adsorbente y fotocatalítica de materiales de carbono de 1, 2 y 3D”; Eduardo Enrique Pérez Ramírez; Universidad de Guanajuato, División de Ciencias en Ingeniería Química, en colaboración LNMG. Enero 2016.

En proceso

1. “Graphene-graphdiynes and conjugated macromolecules chemistry for solar cell devices. Gleb Turlakov”. A graduarse en 2016
2. “Preparación de Nanocompuestos Híbridos de Nylon-6 con Grafeno mediante el proceso de Polimerización In-situ por Microondas para su aplicación en Sensores electroquímicos”; Maribel Navarro Rosales. A finalizar 2017
3. “Efecto de Nanopartículas de Grafeno en la Conductividad Térmica de Compuestos Poliméricos Nanoestructurados” Esperanza E. Martínez Segovia. A finalizar 2016
4. *“*Síntesis y caracterización de un aptasensor, con base en óxido de grafeno reducido mediante fitoextractos de *Opuntia ficus indica";* Evanivaldo Correa Vázquez. A finalizar 2018