

	UNIVERSIDAD FRANCISCO DE PAULA SANTANDER OCAÑA			
	Documento	Código	Fecha	Revisión
	FORMATO HOJA DE RESUMEN PARA TRABAJO DE GRADO	F-AC-DBL-007	10-04-2012	A
Dependencia	Aprobado		Pág.	
DIVISIÓN DE BIBLIOTECA	SUBDIRECTOR ACADEMICO		i(130)	

AUTORES	JESUS ALBERTO GUACA VERA FRANCISCO ANTONIO LEON VILLEGAS		
FACULTAD	INGENIERIAS		
PLAN DE ESTUDIOS	INGENIERIA MECANICA		
DIRECTOR	EDWIN EDGARDO ESPINEL BLANCO		
TÍTULO DE LA TESIS	CARACTERIZACION DE LA RESPUESTA PIEZOELECTRICA DE UN POLIMERO NANOREFORZADO CON GRAFENO		
RESUMEN (70 palabras aproximadamente)			
<p>EL PROYECTO ESTA ORIENTADO AL DESARROLLO DE UN COMPUESTO BASADO EN UNA MATRIZ POLIMERICA CON PROPIEDADES PIEZOELECTRICAS REFORZADO CON UN MATERIAL A ESCALAS NANOMETRICAS COMO LO ES EL GRAFENO EN ARAS DE POTENCIAR ESTA PROPIEDAD EN EL MATERIAL. SE BUSCA DESARROLLAR UN MATERIAL PIEZOELECTRICO A UN BAJO COSTO Y DE MANERA SENCILLA PARA SUS MULTIPLES APLICACIONES.</p>			
CARACTERÍSTICAS			
PÁGINAS: 130	PLANOS: 0	ILUSTRACIONES:	CD-ROM: 1



**CARACTERIZACIÓN DE LA RESPUESTA PIEZOELÉCTRICA DE UN POLÍMERO
NANOREFORZADO CON GRAFENO.**

JESUS ALBERTO GUACA VERA

FRANCISCO ANTONIO LEON VILLEGAS

**Proyecto de grado presentado como requisito para optar por el título de
Ingeniero Mecánico**

Director

Edwin Edgardo Espinel Blanco

© MS. Ing. Mecánico

UNIVERSIDAD FRANCISCO DE PAULA SANTANDER OCAÑA

FACULTAD DE INGENIERIAS

PLAN DE ESTUDIOS DE INGENIERIA MECANICA

OCAÑA,

2017



Dedicada a:

Dios y a nuestra familia que han sido los pilares para alcanzar este gran logro.



Agradecimientos

A nuestros directores de tesis, la Dra Lina Marcela Hoyos Palacio y el Mr Edwin Edgardo Espinel Blanco por su apoyo y tiempo dedicado a nuestra formación; así como la gestión de facilitarnos las herramientas para que el desarrollo de este trabajo fuese posible.

A la Mr Carolina Abril Carrascal y al especialista Alfredo Trigos por aceptar ser nuestros jurados y por los aportes a este trabajo.

A al grupo de investigación liderado por la Dra Lina Marcela Hoyos Palacios por sus aportes para la realización de este Proyecto.

Al Ing Yeixon Quintero Martinez por su apoyo y los aportes realizados para el desarrollo de este trabajo.

A nuestros profesores por esa gran labor que ejercen como lo es la enseñanza, por su paciencia y entrega por lo que hacen y sobre todo por el tiempo dedicado a nuestro desarrollo como ingenieros.

A los profesores, estudiantes y laboratoristas de la UPB que participaron de este trabajo gracias por su disposición.



A nuestros compañeros de estudio que semestre a semestre hicieron parte de nuestro crecimiento pues de ellos también aprendimos muchas cosas para nuestra vida profesional y para nuestra vida personal.

A todos nuestros familiares, pero sobre todo a nuestros padres y hermanos que son las personas a las cuales les debemos lo que somos hoy, en día gracias por su gran amor, por su paciencia por estar ahí cuando más lo necesitábamos porque fueron la luz en los momentos más oscuros muchas gracias.

A Dios que nos bendigo con nuestra hermosa familia y con todo lo que tenemos.



Índice

Capítulo 1. Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de un polímero nanoreforzado con grafeno	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Formulación del problema.....	2
1.3 Objetivos.....	3
1.3.1 General.....	3
1.3.2 Específicos.....	3
1.4 Justificación	4
1.5 Limitaciones	6
1.5.1 Limitaciones.	6
1.6 Delimitaciones	6
1.6.1 Geográfica.	6
1.6.2 Conceptual.	6
1.6.3 Operativa.	6
1.6.4 Temporal.....	6
Capítulo 2. Marco teórico	9
2.1. Reseña histórica.....	9
2.2. principio de operación	12
2.3. pueden distinguirse dos tipos de materiales	13
2.4. Celda unitaria:.....	14



2.5. Materiales dieléctricos:.....	16
2.6. Materiales poliméricos:	17
2.7. Polifluoruro de vinilideno:.....	18
2.8. La polianilina:.....	20
2.8.1. Síntesis y procesado de la PAni.....	24
2.8.2. Cristalinidad de la PAni.....	27
2.8.3. Propiedades eléctricas.....	28
2.8.4. Conductividad eléctrica de la sal de esmeraldina	29
2.8.5. Propiedades mecánicas	30
2.8.6. Propiedades electroquímicas	31
2.8.7. Morfología de la PAni	32
2.8.8. Aplicaciones de la PAni	35
2.9. Nanocompuestos poliméricos:.....	35
2.10. Materiales del carbono:	36
2.10.1. Grafeno:.....	38
2.10.2. Oxido de grafeno:	44
2.13. técnicas de caracterización para el nanoreforzante:.....	61
2.4 MARCO LEGAL	65
Capítulo 3. Presupuesto	65
Capítulo 4. Metodología	65



4.1. Síntesis del nanoreforzante mediante exfoliación por ultrasonido y reducción por el método químico del óxido de grafito	67
4.2 Anexos: además de la mezcla de grafeno con PANI se utilizó nanotubos de carbono funcionalizados como reforzante para la elaboración de films con PVDF.	75
Capítulo 5. Resultados y discusiones	76
5.1 Características físico-químicas del material grafenico desarrollado y de la mezcla rGO-polianilina	76
5.1.1 Caracterización por espectroscopia Raman	76
5.1.2 Caracterización por rayos X	79
5.1.3 Caracterización por SEM.....	82
5.2 Caracterización de compuesto mediante las siguientes técnicas:	86
5.2.1 Caracterización del compuesto mediante rayos X.....	86
5.2.2 caracterización por SEM	97
5.2.3 Caracterización eléctrica.....	107
Capítulo 6. Conclusiones	110
5. Bibliografía	112



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Piezoelectricidad de un cuarzo. _____	9
Figura 2. Comportamiento eléctrico de los materiales. _____	10
Figura 3. Cristal de galio. _____	12
Figura 4. Efecto piezoeléctrico (BaTiO ₃). _____	13
Figura 5. Celda unitaria. _____	14
Figura 6. Puntos de red de la celda unitaria. _____	15
Figura 7. Alineamiento de la carga con la aplicación de un campo eléctrico. _____	16
Figura 8. Unidad manométrica repetitiva del polifluoruro de vinilideno. _____	19
Figura 9. (a) Estructura de las unidades repetitivas de la polianilina, (b) fórmula general de la PAni (MacDiarmid). _____	22
Figura 10. Productos de la protonación de la base de esmeraldina. _____	23
Figura 11. (a) Estructuras que representan a la sal de esmeraldina, (b) bloques repetitivos presentes en la sal de esmeraldina. _____	24
Figura 12. Estequiometría de la formación de polianilina por oxidación con persulfato de amonio (APS) en un medio ácido. _____	25
Figura 13. Estados de oxidación electroquímica de la PAni. En los estados completamente protonados (derecha) el polímero consiste solamente de unidades x, pero en muchos ácidos, las cadenas poliméricas son una mezcla de unidades x e y, la proporción dependerá del pH. Durante la oxidación electroquímica en un electrolito acuoso, la ganancia/pérdida de aniones y protones, depende del pH. _____	29



Figura 14. Micrografías SEM de nanofibras de PANi sintetizadas mediante polimerización interfacial en un sistema bifásico de agua/cloruro de metileno. Los ácidos utilizados en la fase acuosa fueron: (a) HCl, (b) H ₂ SO ₄ , (c) HNO ₃ , (d) HClO ₄ .	34
Figura 15. tipos de hibridación del carbono.	37
Figura 16. ESTRUCTURA DEL GRAFENO.	38
Figura 17. Modelos de las posibles estructuras del óxido de grafeno.	45
Figura 18. Esquema del proceso CVD para obtener grafeno.	48
Figura 19. Esquema del crecimiento epitaxial de grafeno sobre sustrato de carburo de silicio.	49
Figura 20. Representación de óxido de grafito según el modelo de Lerf-Klinowli.	52
Figura 21. Evolución del grado de reducción del óxido de grafeno.	56
Figura 22. Esquema de reducción fotocatalítica del óxido de grafeno.	59
Figura 23. Reactivos para la oxidación del grafito.	67
Figura 24. Maceración del grafito.	67
Figura 25. Maceración del grafito.	68
Figura 26. Oxidación del grafito macerado.	68
Figura 27. Solución oxidante.	69
Figura 28. Separación del grafito en láminas utilizando la energía del sonido.	69
Figura 29. Separación del grafito en láminas utilizando la energía del sonido.	69
Figura 30. Reducción del óxido de grafeno.	70
Figura 31. Lavado del óxido de grafeno reducido.	71
Figura 32. Lavado del óxido de grafeno reducido.	71
Figura 33. Secado del óxido de grafeno reducido.	72
Figura 34. Secado del óxido de grafeno reducido.	72



Figura 35. Síntesis de la polianilina mezclada con grafeno.	73
Figura 36. Síntesis de la polianilina mezclada con grafeno.	73
Figura 37. Material compuesto obtenido. Fuente: autor del proyecto.	75
Figura 38. Funcionalización de los nanotubos de carbono.	76
Figura 39. Funcionalización de los nanotubos de carbono.	76
Figura 40. Espectro Raman para óxido de grafeno reducido, sintetizado por el método químico.	77
Figura 41. Espectro Raman para la mezcla de óxido de grafeno reducido (sintetizado por el método químico) con polianilina.	78
Figura 42. Patrón de difracción de RX para el grafito.	80
Figura 43. Patrón de difracción de RX para el óxido de grafeno reducido (sintetizado por el método químico).	81
Figura 44. Imagen de SEM para el óxido de grafeno reducido. Fuente: autor del proyecto	82
Figura 45. EDX-SEM composición química del óxido de grafeno reducido. Fuente: autor del proyecto	82
Figura 46. Imagen SEM para la mezcla de óxido de grafeno reducido y polianilina.	83
Figura 47. EDX-SEM composición química del óxido de grafeno reducido.	83
Figura 48. Imagen SEM para los nanotubos de carbono funcionalizados. Autor del proyecto.	83
Figura 49. Imagen SEM para los nanotubos de carbono.	84
Figura 50. EDX-SEM composición química de los nanotubos de carbono funcionalizados.	84
Figura 51. Patrón de difracción de RX para el PVDF en polvo.	86
Figura 52. Patrón de difracción de RX para el PVDF a 60° en el proceso de fabricación.	87
Figura 53. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Grafeno-Pani al 0.1% del wt.	88



Figura 54. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Grafeno-Pani al 0.3% del wt.	
_____	89
Figura 55. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Grafeno-Pani al 0.5% del wt.	
_____	90
Figura 56. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Grafeno-Pani al 0.7% del wt.	
_____	91
Figura 57. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Nanotubos de carbono al 0.1% del wt.	
_____	92
Figura 58. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Nanotubos de carbono al 0.3% del wt.	
_____	93
Figura 59. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Nanotubos de carbono al 0.5% del wt.	
_____	94
Figura 60. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Nanotubos de carbono al 0.7% del wt.	
_____	95
Figura 61. Imagen SEM para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.1% del wt. Fuente: autor del proyecto	
_____	97
Figura 62. Imagen SEM para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.1% del wt. Fuente: autor del proyecto	
_____	97
Figura 63. Imagen SEM para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.1% del wt. Fuente: autor del proyecto	
_____	97
Figura 64. Imagen SEM para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.1% del wt. Fuente: autor del proyecto	
_____	97
Figura 66. Imagen SEM para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.3% del wt.	98



Figura 65 Imagen SEM para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.3% del wt.	98
Figura 68. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.3% del wt.	98
Figura 67. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.3% del wt.	98
Figura 70. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.5% del wt..	99
Figura 69. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.5% del wt..	99
Figura 72. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.5% del wt	99
Figura 71. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.5% del wt.	99
Figura 73. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.7% del wt.	100
Figura 74. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.7% del wt.	100
Figura 75. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.7% del wt.	100
Figura 76. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.7% del wt.	100
Figura 77. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.1% del wt.	101
Figura 78. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.1% del wt.	101
Figura 79. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.1% del wt.	101
Figura 80. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.1% del wt.	101
Figura 81. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.3% del wt.	102
Figura 82. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.3% del wt.	102
Figura 83. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.3% del wt.	102
Figura 84. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.3% del wt.	102
Figura 85. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.5% del wt.	103
Figura 86. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.5% del wt.	103
Figura 88. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.5% del wt.	103
Figura 87. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.5% del wt.	103



Figura 89. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.7% del wt. _____	104
Figura 90. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.7% del wt. _____	104
Figura 91. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.7% del wt. _____	104
Figura 92. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.7% del wt. _____	104
Figura 93. imagen SEM para el PVDF en polvo. _____	105
Figura 94. EDX-SEM composición química del PVDF en polvo. _____	105
Figura 95. Caracterización eléctrica del compuesto PVDF-grafeno-pani al 0.3% del wt. _____	107
Figura 96. Caracterización eléctrica del compuesto desarrollado PVDF-grafeno-pani al 0.1% del wt. _____	108
Figura 97. Caracterización eléctrica del material compuesto desarrollado PVDF-grafeno-pani al 0.1% del wt. _____	109



LISTA DE TABLAS

Tabla 1 propiedades piezoeléctricas.....	5
Tabla 2. cronograma de actividades.....	8
Tabla 3 constante piezoeléctrica d para materiales seleccionados	11
Tabla 4. Presupuesto.	65
Tabla 5 Composición química del rGO.....	85
Tabla 6 Composición química de la mezcla rGO-Pani	85
Tabla 7 Composición química de los Nanotubos de carbono	85
Tabla 8 Formación de la fase β	96
Tabla 9 Composición química del PVDF	106



Capítulo 1. Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de un polímero nanoreforzado con grafeno

1.1 Planteamiento del problema

“un piezoeléctrico es un material que genera una diferencia de potencial eléctrica al ser sometido a una deformación mecánica. Estas cargas son directamente proporcionales a la presión aplicada” (Buzzer 2012).

Al aplicar un campo eléctrico la polarización puede modificar las dimensiones del material este fenómeno es conocido como electrostricción. Esto pudiera ocurrir como resultado de la actuación de los átomos como partículas en forma oval en vez de esférica, o por cambios de la longitud de los enlaces entre iones o por distorsión debida a la orientación de los dipolos permanentes del material (Askeland D. , 1998, pág. 615).

“los materiales piezoeléctricos más utilizados en la actualidad son los materiales cerámicos policristalinos y algunos polímeros. La cerámica piezoeléctrica más utilizada se denomina titanato zirconato de plomo (PZT) y el polímero piezoeléctrico más desarrollado es el fluoruro de vinilideno (PVDF)” (Sistemas 2009).

los materiales piezoeléctricos tienen un gran campo de aplicaciones que pueden ser divididos en varios grupos:

- Generadores de alta tensión.
- transductores de ultrasonido de alta intensidad.
- transductores ultrasónicos de baja intensidad.
- sistemas de flexión.
- entre otras aplicaciones.



los materiales piezoeléctricos que se están desarrollando en la actualidad tienen un costo elevado debido a su proceso de fabricación, además de esto las cerámicas PZT que son las más utilizadas contienen plomo el cual es un compuesto tóxico. Dentro de las múltiples aplicaciones estos materiales piezoeléctricos se utilizan como sensores que están en contacto con el cuerpo humano pudiendo generar una reacción alérgica por el plomo.

Al preparar el material cerámico existe una dificultad en mantener la estequiometría correcta durante las etapas del procesamiento térmico, tales como calcinación y sinterización, debido a la volatilidad del óxido de plomo. Cualquier desviación en la composición durante el proceso cerámico, afecta de forma adversa a los materiales cerámicos y en particular a sus propiedades dieléctricas y piezoeléctricas finales (Fernandez and Moure 1988).

Las cerámicas piezoeléctricas al ser materiales cerámicos tienden a ser frágiles por tal motivo su resistencia al impacto es baja.

Los polímeros con propiedades piezoeléctricas tienen la ventaja de tener un alto módulo de elasticidad y resistencia mecánica además de tener una alta resistencia a la corrosión química pero su constante piezoeléctrica es baja en comparación a las cerámicas piezoeléctricas.

Con la presente propuesta se pretende realizar un piezoeléctrico con mejores propiedades mecánicas, con un alta constante piezoeléctrica que sea de fácil adquisición que no contenga metales contaminantes y que sea de bajo costo para que pueda ser utilizado a una escala piloto.

1.2 Formulación del problema



¿la obtención de un material con propiedades piezoeléctricas basado en una matriz polimérica reforzada con grafeno permitirá la mejora de las propiedades de los polímeros piezoeléctricos actuales?

1.3 Objetivos

1.3.1 General. Obtener un material compuesto basado en una matriz polimérica reforzada con óxido de grafeno reducido en aras de mejorar sus propiedades piezoeléctricas.

1.3.2 Específicos. sintetizar grafeno mediante exfoliación por ultrasonido y reducción mediante el método químico del óxido de grafito.

Evaluar las características fisicoquímicas del material grafenico desarrollado.

Valorar la respuesta piezoeléctrica del material compuesto desarrollado.



1.4 Justificación

Los materiales piezoeléctricos actuales presentan una gran variedad de usos y otros tantos que se pueden dar, pero dado a los inconvenientes que estos materiales presentan no se han podido utilizar en ese tipo de aplicaciones. La piezoelectricidad es una propiedad que tienen algunos materiales de producir una diferencia de potencial al ser sometidos a deformaciones mecánicas, de igual manera estos materiales sufren una deformación (vibran) al hacer pasar por ellos una corriente eléctrica.

Este proyecto es de gran interés ya que está dentro de una disciplina emergente como lo es la nanotecnología, disciplina la cual trata de comprender los procesos a nanoescala que rigen el comportamiento de los materiales. El estudio de materiales a niveles nanométricos ha tenido gran impacto dentro del mundo científico pues si bien las propiedades macroscópicas de los materiales se conocen muy bien, las propiedades de los materiales nanoestructurados pueden variar considerablemente de ellos. Por tal motivo a medida que los dispositivos se vuelven más y más pequeños el conocimiento de estas propiedades se hace más importante. Esta nueva orientación de la ciencia es bastante multidisciplinar, abarca la física, la química, la biología, la medicina, y la ciencia de los materiales, así como muchos otros campos de allí su gran importancia de estudio. Se ha demostrado también que la implementación de materiales a niveles nanométricos mejora considerablemente las propiedades de los materiales convencionales al ser mezclados.



El presente trabajo tiene como finalidad desarrollar y caracterizar un nuevo material que tenga propiedades piezoeléctricas utilizando un polímero con estas características como matriz, reforzado con grafeno que ayude a mejorar esta propiedad en el material. Material el cual se desarrollará a un bajo costo ya que el proceso de fabricación se va a simplificar y además de esto tendrá una constante piezoeléctrica igualmente alta a la de los materiales que más se utilizan en la actualidad. La elección del PVDF como matriz polimérica con respuesta piezoeléctrica se justifica en el hecho que es el polímero con mejores propiedades piezoeléctricas que hay además si se compara con los cerámicos se puede apreciar que la constante de carga piezoeléctrica (d_{31}) a pesar de que es menor para los materiales poliméricos, la constante de voltaje piezoeléctrico (g_{31}) es mucho mayor, como podemos ver en la tabla 1.

Tabla 1
propiedades piezoeléctricas

	$d_{31}(\text{Pm/V})$	$g_{31}(\text{mV-m/N})$	k_{31}	Características sobresalientes
PVDF	28	240	0,12	Flexible, ligero, baja impedancia acústica y mecánica



ordenadores, en otras aplicaciones donde se requieran ultrasonidos. En el campo biomédico se está investigando el uso como actuadores en músculos artificiales, en robots invasivos para diagnósticos y microcirugía, en actuadores para estimular el crecimiento de tejidos o hueso y como sensores para monitorizar el estado de las arterias para evitar bloqueos.

1.5 Limitaciones

1.5.1 Limitaciones. La falta de equipos en los laboratorios de la UFPSO dificulta el buen desarrollo del proyecto ya que se necesita obtener y caracterizar los materiales a desarrollar y los laboratorios no cuentan con algunos de los equipos que se requieren para dicho fin.

1.6 Delimitaciones

1.6.1 Geográfica. El presente trabajo se desarrollará en los laboratorios que se requieran de la universidad pontificia bolivariana ubicada en Medellín con la asesoría de los encargados de cada laboratorio así mismo con la orientación del director del proyecto.

1.6.2 Conceptual. La temática del proyecto se enmarca en los siguientes conceptos piezoelectricidad, celda unitaria, técnicas de caracterización, nanopartículas, polímeros piezoeléctricos, nanocomposites, exfoliación química, grafeno.

1.6.3 Operativa. El presente trabajo se realizará teniendo en cuenta los parámetros de este documento y las asesorías del director del mismo y las personas de las cuales se requiera información para facilitar el desarrollo del proyecto.

1.6.4 Temporal. El presente proyecto tendrá una duración aproximada de 10 a 12 semanas a partir de la fecha de aprobación del anteproyecto.



1.6.4.1 Cronograma de actividades

FASE	ACTIVIDAD	MARZO				ABRIL				MAYO				JUNIO				JULIO			
		Semana				Semana				Semana				Semana				Semana			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	MACERACION DEL GRAFITO																				
	OXIDACION DEL GRAFITO																				
	MACERADO																				
	EXFOLIACION DEL GRAFITO																				
	OXIDADO																				
	REDUCCION DEL OXIDO DE GRAFENO																				
LAVADO DEL GRAFENO																					
SECADO Y RECOLECCION DEL GRAFENO																					
2	EVALUAR LAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES DEL MATERIAL GRAFENICO DESARROLLADO.																				
3	SÍNTESIS Y MEZCLA DE LA POLI ANILINA CON EL GRAFENO																				
	ELABORACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO MEDIANTE LA TÉCNICA DE VACIADO.																				
	CARACTERIZACION FISICO QUIMICA DEL COMPUESTO																				
	CARACTERIZACIÓN PIEZOELÉCTRICA DEL COMPUESTO MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE UN ANALIZADOR DE IMPEDANCIA																				
	CARACTERIZACIÓN PIEZOELÉCTRICA DEL COMPUESTO MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE UN OSCILOSCOPIO.																				

Capítulo 2. Marco teórico

2.1. Reseña histórica

La propiedad de la piezoelectricidad fue observada por primera vez por Pierre y Jacques Curie en 1881 estudiando la compresión del cuarzo. Cuando una presión es aplicada a un material piezoeléctrico, causa una deformación mecánica y a su vez un desplazamiento de cargas. Estas cargas son directamente proporcionales a la presión aplicada (Buzzer 2012).

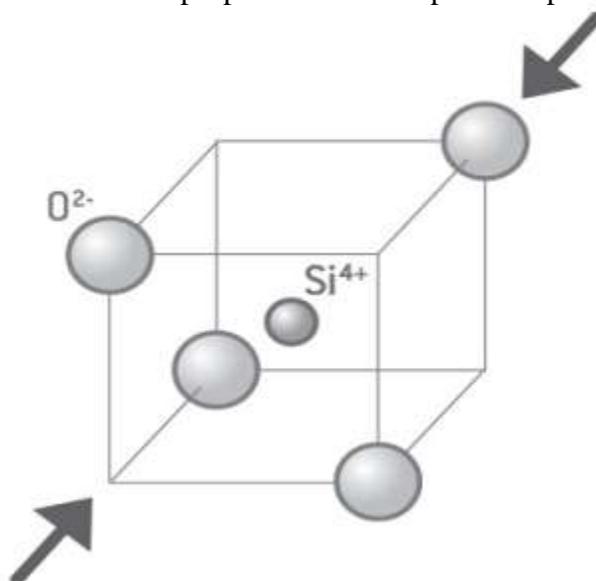


Figura 1. Piezoelectricidad de un cuarzo.

Fuente: (Cesar Alexander Chacon, Jose David Cortez, Diego Armando Giral, Ricardo Romero Romero, 2012)

Al aplicarse un campo eléctrico la polarización puede modificar las dimensiones del material, efecto que se conoce como electrostricción. Esto pudiera ocurrir como resultado de la actuación de los átomos como partículas en forma oval en vez de esférica, o por cambios de la longitud de los enlaces entre iones o por distorsión debida a la orientación de los dipolos permanentes del material (Askeland D. , 1998, pág. 615).

Sin embargo, ciertos materiales dieléctricos muestran una propiedad adicional. Cuando se les impone un cambio dimensional en el dieléctrico, ocurre polarización, creándose un voltaje o un campo eléctrico. Los materiales dieléctricos que exhiben este comportamiento reversible son piezoeléctricos. Se pueden describir las dos reacciones que ocurren en los piezoeléctricos de la siguiente forma (Askeland D. , 1998, pág. 615):

Campo producido por esfuerzo = $\epsilon = g\sigma$

Deformación producida por el campo = $\epsilon = d\epsilon$

(libro ciencia e ingeniería de los materiales Donald R. Askeland tercera edición.)

Capítulo 18 Comportamiento eléctrico de los materiales

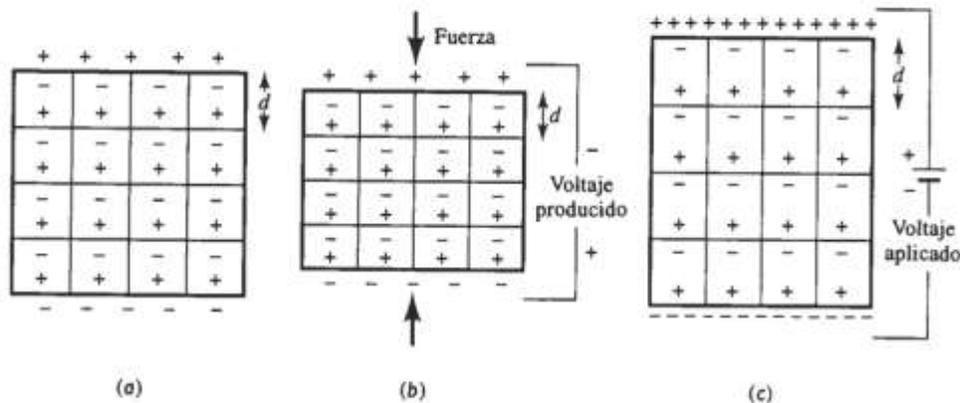


FIGURA 18-35 Efecto piezoeléctrico: (a) Los cristales piezoeléctricos presentan una diferencia de carga debido a los dipolos permanentes. (b) Una fuerza de compresión reduce la distancia entre centros de carga, cambiando la polarización e introduciendo un voltaje. (c) Un voltaje cambia la distancia entre centros de carga, generando una modificación de las dimensiones.

Figura 2. Comportamiento eléctrico de los materiales.

Fuente: (Askeland D. , 1998)

“Donde ϵ es el campo eléctrico (v/m), σ es el esfuerzo aplicado (Pa), ϵ es la deformación y g y d son constantes. La constante g y d están relacionadas a través del módulo de elasticidad E ”
(Askeland D. , 1998, pág. 616)

$$E = \frac{1}{gd}$$

El efecto piezoeléctrico es utilizado en transductores, que convierten ondas acústicas (sonido) en campos eléctricos, o campos eléctricos en ondas acústicas. El sonido de alguna frecuencia en particular produce una deformación en un material piezoeléctrico. Los cambios de dimensión polarizan el cristal creando un campo eléctrico. A su vez, el campo eléctrico se transmite a un segundo cristal piezoeléctrico. Aquí, el campo eléctrico provoca cambios de dimensión en el segundo cristal; estas modificaciones producen una onda acústica amplificada. Esta descripción explica el funcionamiento del teléfono. En algunos materiales el cambio de temperatura produce también una distorsión de la celda unitaria, causando una polarización y creando un voltaje. Estos materiales piroeléctricos pueden ser utilizados en dispositivos detectores de calor (Askeland D. , 1998, pág. 616).

Tabla 3
constante piezoeléctrica d para materiales seleccionados

Material	Constante piezoeléctrica d (c/pa . m ² =m/v)
Cuarzo	2.3×10^{-12}
BaTiO ₃	100×10^{-12}
PbZrTiO ₆	250×10^{-12}
PbNb ₂ O ₆	80×10^{-12}

Fuente: autor del proyecto.



2.2. principio de operación

“Dependiendo del camino por el cual el material piezoeléctrico es deformado se pueden distinguir tres formas” (Buzzer 2012).

- Transversal
- Longitudinal
- Cizalladura

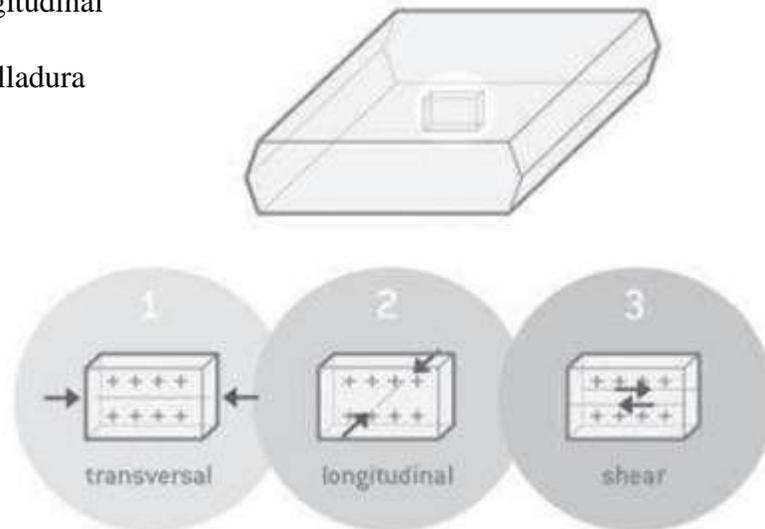


Figura 3. Cristal de galio.

Fuente: (Cesar Alexander Chacon, Jose David Cortez, Diego Armando Giral, Ricardo Romero Romero, 2012)

Si se ejerce una presión en los extremos del eje polar, se produce polarización: un flujo de electrones va hacia un extremo y produce en él una carga negativa, mientras que en el extremo opuesto se induce una carga positiva. Una aplicación importante de la piezoelectricidad es la que resulta por cumplirse la propiedad inversa. Si sometemos la placa de material piezoeléctrico a una tensión variable, se comprime y se relaja oscilando a los impulsos de una señal eléctrica.

Si esta placa está en contacto con un fluido le transmite sus vibraciones y produce ultrasonidos (Buzzer 2012).

2.3. pueden distinguirse dos tipos de materiales

los que poseen carácter piezoeléctrico de forma natural (cuarzo, turmalina) y los llamados ferroeléctricos, que presentan propiedades piezoeléctricas tras ser sometidos a una polarización (tantalio de litio, nitrato de litio, bernilita en forma de materiales monocristalinos y cerámicas o polímeros polares bajo forma de microcristales orientados). (Barbero, 2014)

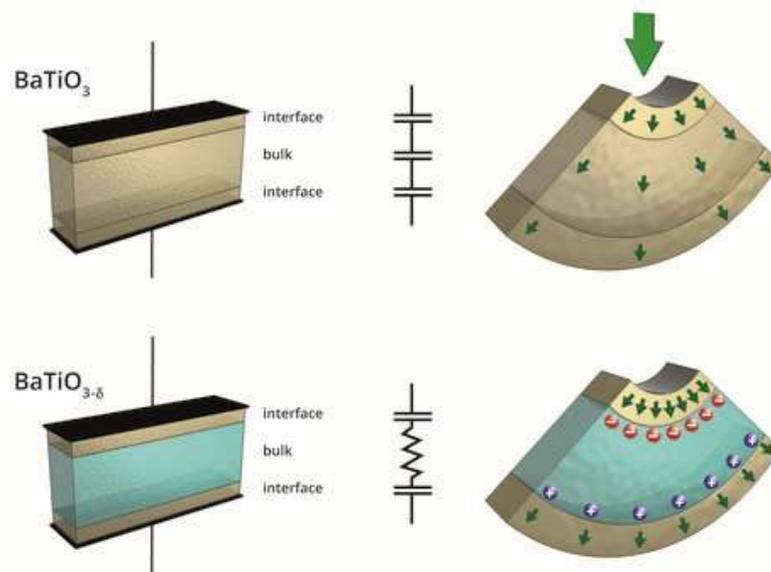


Figura 4. Efecto piezoeléctrico (BaTiO3).

Fuente: (SINC, 2016)

2.4. Celda unitaria: “Es la subdivisión de la red cristalina que sigue conservando las características generales de toda la red” (Askeland D. , 1998, pág. 39).

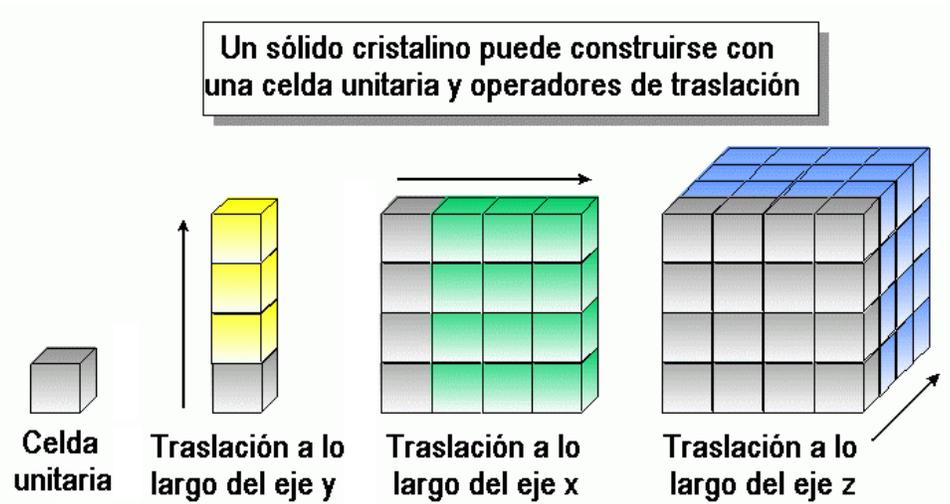


Figura 5. Celda unitaria.

Fuente:(google estructura de los sólidos)

Se identifican 14 tipos de celdas unitarias o redes de Bravais agrupadas en 7 sistemas cristalinos. Los puntos de la red están localizados en las esquinas de las celdas unitarias y, en algunos casos, en cualquiera de las caras o en el centro de la celda unitaria (Askeland D. , 1998, pág. 40).

“Numero de átomos por cada celda unitaria: cada una de las celdas unitarias está definida por un numero específico de puntos de red, cada punto de red contiene por lo general un átomo. Por ejemplo” (Askeland D. , 1998, pág. 40):

40

Capítulo 3 Organización atómica

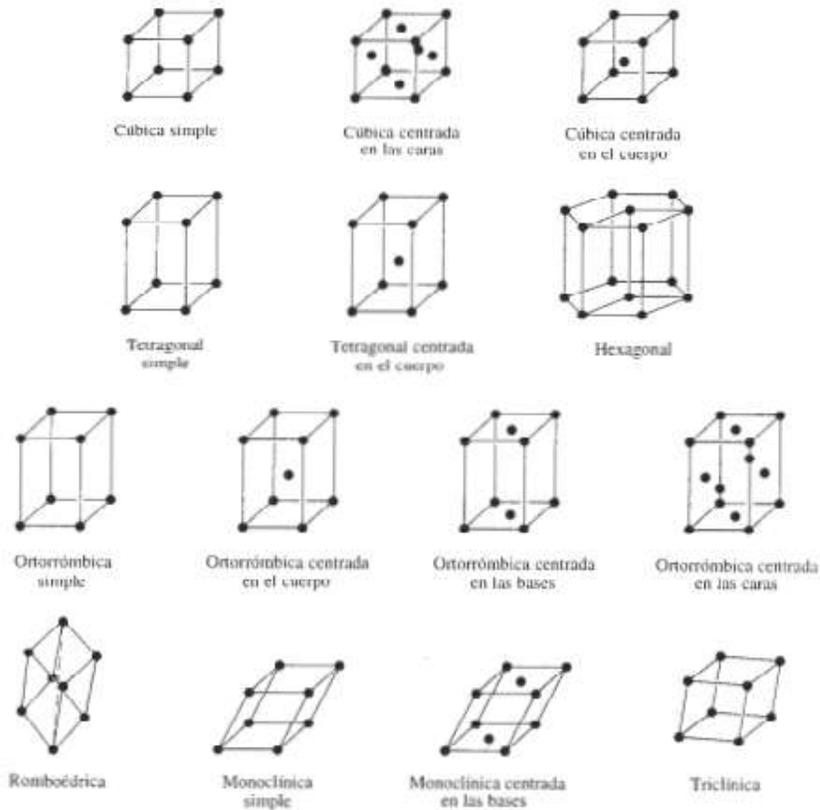


FIGURA 3-4 Los catorce tipos de celdas unitarias, o redes de Bravais, agrupados en siete sistemas cristalinos. Las características de los sistemas cristalinos se resumen en la tabla 3-1.

Figura 6. Puntos de red de la celda unitaria.

Fuente: (Askeland D. , 1998)

2.5. Materiales dieléctricos: Teóricamente los dieléctricos o aislantes pertenecen al grupo de materiales cuya conductividad eléctrica es nula. Con arreglo a la teoría de Bandas el aislante o dieléctrico supone un estado en que, de dos bandas contiguas, una se encuentra llena y la otra vacía, estando separadas por un incremento de energía tan grande que los electrones no pueden, de hecho, salvar la discontinuidad (Sistemas 2009).

En los dieléctricos, la acción de un campo eléctrico exterior puede provocar el desplazamiento de cargas o polarización en su interior, con la aparición consiguiente de un campo eléctrico. Este mismo fenómeno puede producirse en ciertos materiales piezoelectricos por la acción de esfuerzos mecánicos (piezoelectricidad). En la mayor parte de los materiales ambos efectos son reversibles, y, al cesar la causa que ha dado origen al campo eléctrico, este desaparece. Sin embargo, en otros (ferroeléctricos), la polarización conserva un cierto valor, en ausencia de campo eléctrico exterior (Sistemas 2009).

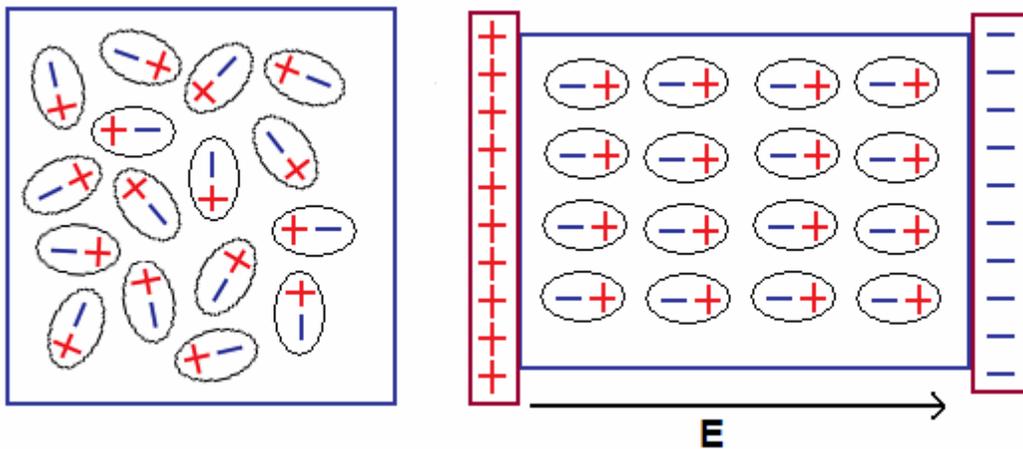


Figura 7. Alineamiento de la carga con la aplicación de un campo eléctrico.

Fuente: (Escribano, NUEVOS MATERIALES NANOCOMPUESTOS DE PVDF, 2012).

2.6. Materiales poliméricos: “Los polímeros son grandes moléculas, macromoléculas, con una masa molecular que puede alcanzar los millones de umas y que se obtienen a partir de la repetición de unidades simples llamadas monómeros” (Sistemas 2009).

La primera toma de contacto con la química de los polímeros sintéticos se sitúa a finales del siglo XIX. Con la síntesis del celuloide; y aunque posteriormente se sintetizaron nuevos polímeros, su desarrollo efectivo comienza a partir de 1926, cuando se empiezan a conocer las bases de su estructura química con los trabajos del químico alemán H. Staudinger que demostró la existencia real de estas gigantescas macromoléculas frente a la hipótesis anterior que postulaba la formación de grandes agregados a través de simples uniones intermoleculares (Sistemas 2009).

La notable plasticidad de estas macromoléculas, su elasticidad y resistencia mecánica, junto con su alta resistividad eléctrica y su falta de reactividad ante ácidos y bases han ido multiplicando de manera continua su demanda industrial. En las últimas décadas, los polímeros de origen sintético se han incrementado de forma espectacular, participando cada vez más en nuestra vida cotidiana y siendo en estos momentos su utilización prácticamente indispensable para la sociedad moderna (Sistemas 2009).

“Para interpretar cualquier estructura polimérica hay que tener en cuenta no solo estos enlaces covalentes, sino también las llamadas interacciones débiles o fuerzas intermoleculares que van a influir en las específicas propiedades físicas de cada polímero concreto” (Sistemas 2009).

“Además, las características de los polímeros pueden modificarse añadiendo pequeñas cantidades de aditivos químicos que mejoran sus propiedades y las adecuan a las necesidades



específicas que se requieran. De aquí que ocupen una gran variedad de características” (Sistemas 2009).

Dentro de los polímeros, los que nos ocupan en este caso son los termoplásticos. Los termoplásticos son aquellos en los que sus propiedades originales no varían con el efecto del calor. Este comportamiento ante el calor hace que puedan moldearse de nuevo tras reblandecerse o fundirse ya que recuperan sus propiedades originales al enfriar (Sistemas 2009).

2.7. Polifluoruro de vinilideno: El fluoruro de polivinilideno (PVDF) y sus derivados (trifluoroetileno y tetrafluoroetileno) son bien conocidos por sus propiedades piezoeléctricas. El PVDF es un termoplástico semicristalino en el que predominan tres fases cristalinas (α , β y γ), las dos primeras en mayor grado. A temperatura ambiente, coexisten tanto la fase α como la β , siendo esta última, responsable de las características piezoeléctricas en el PVDF, debido a la orientación de los átomos en su estructura molecular, por lo que es importante crecer esta fase en el polímero. Algunos factores que influyen en el desarrollo de esta fase β son: el momento dipolar del solvente, la temperatura de la solución y la temperatura de secado. Recientemente, encontraron que la fase β predomina al someter al polímero a un tratamiento térmico entre 60°C y 80°C. Entre 90°C y 110°C se observa una combinación de la fase α y β y a temperaturas mayores a 110°C, solo se aprecia la fase α .(Arenas et al. 2010).

Las propiedades del polifluoruro de vinilideno hacen de este que sea un polímero de gran importancia. Entre ellas se encuentra la alta constante dieléctrica, resistencia mecánica, elasticidad y resistencia química a gran cantidad de disolventes, ácidos y bases. Además, posee una buena estabilidad térmica, y genera poca cantidad de humo cuando se encuentra en



ambientes con fuego. Sin embargo, lo que a nosotros nos interesa de este polímero son sus propiedades piro- y piezoeléctricas. Cabe destacar su constante dieléctrica, que se encuentra entre 7 y 13 a temperatura ambiente con una frecuencia alrededor de 1 KHz. Los enlaces C-F son los que le proporcionan este gran valor (Sistemas 2009).

El grado de cristalinidad del PVDF varia y se encuentra habitualmente en torno a un 50%, aunque pueden alcanzarse cristalinidades del orden del 70-75% dependiendo del tratamiento térmico de la muestra estudiada. Este polímero presenta propiedades polares debido a la gran diferencia de electronegatividad existente entre los átomos de flúor y los de carbono (Sistemas 2009).

La unidad monomérica repetitiva del PVDF es: $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}_n$, se trata de un compuesto intermedio entre el monómero del polietileno (PE), $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, y el del politetrafluoretileno (PTFE), $-\text{CF}_2\text{-CF}_2-$. Es por ello que muchas de sus características pueden explicarse mirando a estos dos polímeros como por ejemplo su flexibilidad de la estructura química monómera, similar a la del PE (Sistemas 2009).

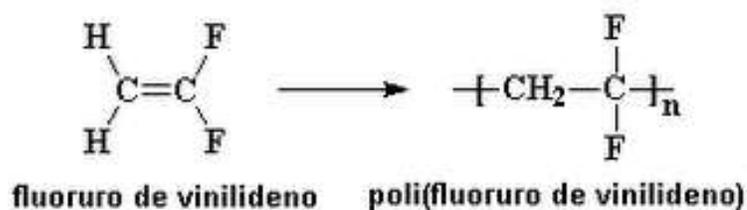


Figura 8. Unidad manomérica repetitiva del polifluoruro de vinilideno.

Fuente: (Escribano, NUEVOS MATERIALES NANOCOMPUESTOS DE PVDF, 5 de Marzo de 2012)



Cuando tiene polaridad, el PVDF es un polímero ferroeléctrico, exhibiendo eficientes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas. Estas características lo hacen especialmente útil en aplicaciones como sensor y en baterías. Las películas delgadas de PVDF se utilizan en algunos sensores de nuevas cámaras térmicas (Sistemas 2009).

“A diferencia de otros materiales piezoeléctricos populares, el PVDF se comprime en lugar de expandirse o viceversa cuando se expone al campo eléctrico” (Sistemas 2009).

2.8. La polianilina:

Las primeras noticias acerca de la anilina se remontan a 1826, donde algunos investigadores la aislaron del índigo, utilizando ácido sulfúrico o fosfórico (colorante vegetal), del alquitrán de hulla, mediante la reducción del nitrobenzeno y mediante un tratamiento al índigo con potasa realizada por el alemán C. J. Fritzsche quien denominó al aceite obtenido Anilin (nombre derivado del de la planta *Indigofera Anil*). Posteriormente, en 1856, William Henry Perkin sintetizó el primer colorante sintético llamado púrpura de anilina mediante la oxidación química de anilina con dicromato potásico en medio ácido, la cual hasta el momento es el método habitual para obtener polianilina. En esos mismos años Henry Letheby obtuvo polianilina (PAni) a la que describió como una sustancia oscura depositada en el ánodo durante la electrólisis de sulfato de anilina y la cual después se identificó como negro de anilina. En la segunda mitad del siglo XIX e inicios del XX, el negro de anilina se produjo en cantidades industriales como colorante en la industria textil (Arenas et al. 2010; García Gallegos 2012).

Desde los primeros estudios del negro de anilina, se dieron cuenta de que podía estar en varios estados debido a su cambio de color siguiendo tratamientos de oxidación, reducción y adición de ácidos y bases. Se les dieron nombre a estos estados diferentes como esmeraldina



(por su color verde), leucoesmeraldina (del griego leuco: claro o blanco) o negranilina (por su color oscuro, casi negro) de acuerdo a su estado de oxidación (García Gallegos 2012).

A inicios del siglo XX, después de algunos estudios donde se establecieron diferentes fórmulas moleculares del negro de anilina (se había identificado la relación C:N de 6:1), fue el de Willstätter y Moore con la fórmula $C_{48}H_{36}N_8$ el más cercano a la realidad. De hecho, esta fórmula corresponde a lo que conocemos ahora como sal de esmeraldina. A pesar de que aún no hacía su aparición el concepto de macromolécula, ellos propusieron anillos bencenoides o quinoides, enlazados por nitrógenos en posición para. En ese mismo tiempo, el grupo de Arthur G. Green propuso diversas estructuras de octámeros del negro de anilina. Después de estos trabajos, el estudio de la polianilina (PAni) fue escaso hasta llegar a la década de los 80, donde comenzó a estudiarse ampliamente. En la primera mitad de la década de los 80, algunos estudios evidenciaron que la PAni tiene dos estados de oxidación límite, el menos oxidado, de color amarillo claro y el más oxidado de color prácticamente negro. El hecho de que este cambio de estado estuviera muy relacionado con la conductividad eléctrica, hizo que se comenzara a emplear el término “dopado”. Asimismo, se estudiaron las propiedades anticorrosivas de la PAni en el hierro. En 1985 y 1986, Alan G. MacDiarmid y colaboradores reportaron sus descubrimientos sobre la estructura de la PAni, en los que se describió el dopado mediante protonación (se utilizó HCl) del polímero, observando un ascenso de la conductividad del orden de 10^{10} al variar el pH de 4 a 1. La PAni había pasado de un estado aislante a uno metálico, el cual fue el primer ejemplo de dopado no redox en los polímeros conductores. Este dopado, a diferencia de otros estados de la PAni e incluso a diferencia de estados dopados de otros polímeros conductores, es más estable (no se degrada en condiciones medioambientales). El



estado dopado de la PANi se podía obtener por dos caminos, el oxidativo y el químico (mediante ácidos próticos) (García Gallegos 2012).

MacDiarmid propuso que la estructura de la PANi podía estar formada por cualquier combinación de las unidades estructurales que aparecen en la Figura 9 (a), las cuales podían transformarse en unas y otras mediante la oxidación/reducción y protonación/desprotonación. También estableció que la PANi conformada por estas unidades estructurales se denominaría base si estuviera formada por unidades neutras, o bien por sales con unidades protonadas puesto que deberían estar acompañadas de aniones para compensar su carga positiva. La PANi base se observa en la Figura 9 (b). La PANi completamente reducida recibió el nombre de base de leucoesmeraldina. La parcialmente oxidada se denominó base de esmeraldina y a la totalmente oxidada base de pernigranilina (García Gallegos 2012).

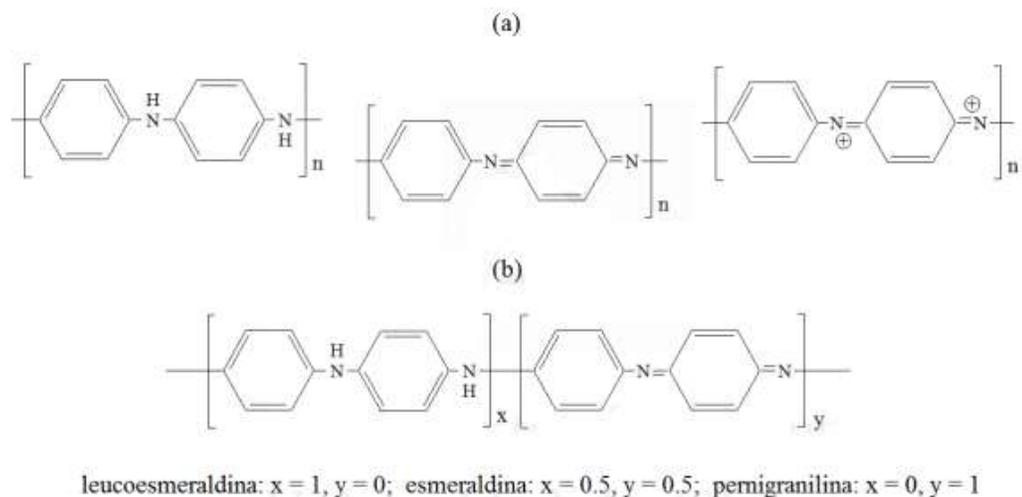


Figura 9. (a) Estructura de las unidades repetitivas de la polianilina, (b) fórmula general de la PANi (MacDiarmid).

Fuente: (Gallegos, 2012).

En la transición de esmeraldina base a la protonada, hay dos tipos de nitrógeno que pueden protonarse: los tipos amina e imina. Los nitrógenos del primer tipo podrían tener mayor

basicidad, por lo que se obtendría la estructura (a) de la Figura 10. La estructura que propuso MacDiarmid fue la mostrada en la Figura 10 (b) (con los nitrógenos tipo imina protonados). Esta estructura explica la alta conductividad de la esmeraldina protonada (sal de esmeraldina) y tiene algunas formas de resonancia donde la carga positiva puede localizarse en cualquiera de los nitrógenos, lo cual explica su estabilización energética y la deslocalización de las cargas positivas a lo largo de la cadena polimérica. En cambio, la estructura (a), no admite ningún tipo de resonancia que origine desplazamiento de la carga positiva por la presencia de nitrógenos cuaternarios (nitrógenos cuaternarios con hibridación sp^3) (García Gallegos 2012).

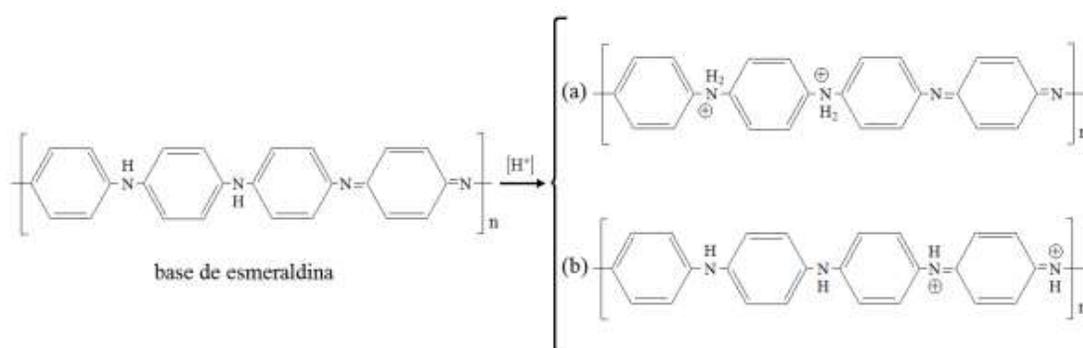


Figura 10. Productos de la protonación de la base de esmeraldina.

Fuente: (Gallegos , 2012).

La estructura de la sal de esmeraldina (Figura 10 b) puede representarse por otras formas de resonancia denominados radicales catiónicos (polarones) como la que se muestra en la Figura 11. Esto provoca una mayor movilidad de las cargas debido a que las cargas no deben estar en pareja. Se suele llamar radical semiquinona a la estructura polarónica con un número de electrones intermedio entre la estructura oxidada (quinoide) y la reducida (bencenoide), la cual es la que más se representa debido a que se ajusta más a las observaciones experimentales. La

estructura bipolarónica supone la existencia de cargas positivas en pareja (García Gallegos 2012).

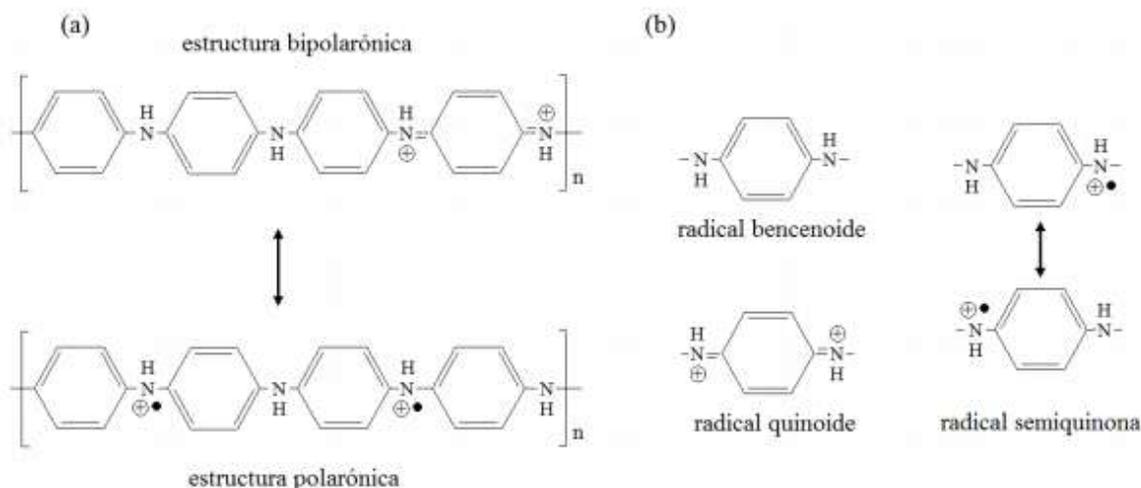


Figura 11. (a) Estructuras que representan a la sal de esmeraldina, (b) bloques repetitivos presentes en la sal de esmeraldina.

Fuente: (Gallegos, 2012).

Alan G. MacDiarmid fue galardonado con el premio Nobel de química en el año 2000 junto a Alan J. Heeger y Hideki Shirakawa por “el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores” (García Gallegos 2012).

2.8.1. Síntesis y procesado de la PANi

La PANi se sintetiza a partir del monómero de anilina o de alguna sal de anilio mediante una polimerización oxidativa, la cual puede ser electroquímica (en el ánodo de una celda electroquímica) o química (mediante un agente oxidante en una solución acuosa). La polimerización química admite una gran variedad de oxidantes. El oxidante más común es el persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS), utilizado desde los primeros trabajos de MacDiarmid. Algunos de los oxidantes alternativos al APS son el cloruro de hierro (III) (FeCl_3) , el perclorato

de cobre (II) ($\text{Cu}[\text{ClO}_4]_2$), biyodato de potasio ($\text{KH}[\text{IO}_3]_2$) y el peryodato de tetrabutilamonio ($(\text{NBu}_4)\text{IO}_4$ (el cual puede utilizarse en disolvente orgánico), entre otros. La reacción de polimerización se ve favorecida por disolventes polares (especialmente agua), aunque, como se verá más adelante, se han desarrollado métodos de síntesis de “estado sólido”. Asimismo, la polimerización de la anilina es más eficiente a pHs ácidos, ya que en pHs básicos se producen oligómeros de anilina que a su vez producen heterociclos condensados (García Gallegos 2012).

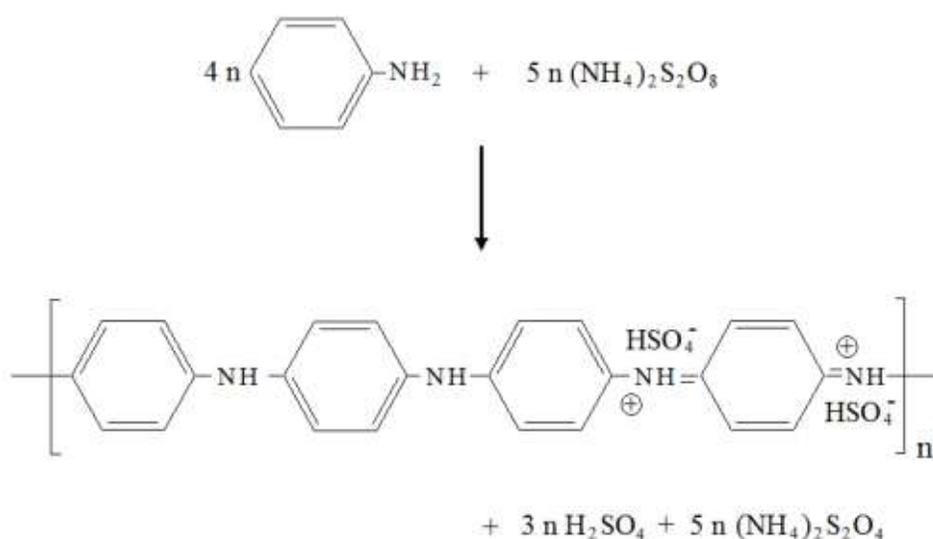


Figura 12. Estequiometría de la formación de polianilina por oxidación con persulfato de amonio (APS) en un medio ácido.

Fuente: (Gallegos, 2012).

La reacción de polimerización de la anilina en medio ácido consiste de dos fases principales: de inducción y de polimerización rápida. El primero es endotérmico y lento (se piensa que se generan oligómeros de anilina del tipo fenacina), en cambio el segundo es exotérmico, produciéndose la sal de esmeraldina. El pH del medio de reacción desciende al transcurrir la polimerización (debido a la generación de H^+ al polimerizarse la anilina). Se

podría acelerar la polimerización en presencia de algunas trazas en el medio de reacción, como oligómeros de anilina, aminas aromáticas, cationes de metales de transición o nanotubos de carbono. La sal de esmeraldina producida, suele ser muy regioregular: sólo se han observado acoplamientos monoméricos del tipo “cabeza-cola” (nitrógenos en disposición para). Durante el periodo de inducción en la reacción, se forman oligómeros de anilina que posiblemente acelerarán la polimerización, ya que son más fácilmente oxidables que los monómeros de anilina (debido a su potencial de oxidación más bajo en el medio ácido). En esa situación el crecimiento de la cadena comenzaría con la adición de anilina a los oligómeros de anilina oxidados, lo cual produce polianilina con un alto grado de oxidación (pernigranilina) hasta que se consume el oxidante disponible. Después siguen adicionándose monómeros de anilina hasta llegar al estado de oxidación de la esmeraldina, cuyo poder oxidante es ya insuficiente para adicionar más anilina a su cadena (García Gallegos 2012).

La sal de esmeraldina obtenida de la polimerización (insoluble en medio acuoso), se lava (comúnmente con metanol) y se filtra. En el caso de que el polímero se haya sintetizado electroquímicamente, éste se encontrará depositado en forma de película en el ánodo. Si se llegara a realizar la reacción a $\text{pH} > 4$, la mayor parte de la anilina se consumiría en las primeras fases de oxidación (se formarían oligómeros), por lo que se obtendría mayoritariamente oligómeros oxidados en detrimento de la polianilina. Al parecer, los oligómeros del tipo fenacina, deben estar protonados para comenzar el ciclo de oxidaciónadición de anilina que genera una cadena polimérica regular y de alto peso molecular. La PANi sintetizada en medio ácido presenta una regularidad estructural muy alta, en gran parte, los acoplamientos de la anilina son de “cabeza-cola”, por lo que podría decirse que tiene una estructura homogénea. La cadena polimérica estaría formada por anillos aromáticos alternados con nitrógenos (Figura 9)



con distintos grados de protonación y oxidación. En el caso de existir nitrógenos protonados existirán aniones (contraiones) que compensarán en desequilibrio de carga eléctrica, como ya se vio previamente al explicar el dopaje de los polímeros conductores. La síntesis clásica de la PANi (implementada por MacDiarmid) utiliza anilina, un oxidante y un ácido mineral fuerte como dopante y su morfología es granular. Mediante la polimerización interfacial (o bifásica) se ha logrado obtener PANi nanofibrilar. Este método, consta de dos soluciones inmiscibles, una orgánica que contiene al monómero, y otra acuosa en la que se ha disuelto el agente oxidante. La reacción ocurre en la superficie de contacto de ambas soluciones. J. Huang y colaboradores, obtuvieron nanofibrillas de PANi de 30-50 nm de diámetro. Utilizaron como fase orgánica varios disolventes como hexano, benceno, tolueno, xileno, entre otros. Como oxidante utilizaron persulfato de amonio (APS) disuelto en la solución ácida dopante. Los ácidos que probaron fueron: HCl, H₂SO₄, HNO₃, entre otros, y algunos ácidos orgánicos sulfónicos. Encontraron que el disolvente no afectó el tamaño y forma de las nanofibras, y el ácido que produjo fibras más delgadas fue el HCl. La morfología se verá con mayor detalle más adelante (García Gallegos 2012).

2.8.2. Cristalinidad de la PANi

La atracción entre las cadenas poliméricas de la PANi es alta, lo cual explica su baja solubilidad. Esta atracción es debido a interacciones de apilamiento π - π , puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y de dispersión de London, y en el caso de la sal de esmeraldina, interacciones coulómbicas. El estudio de difracción de rayos X (XRD) de la PANi ha revelado que tiene una estructura semicristalina, teniendo más ordenamiento el estado de sal de esmeraldina. Los factores más importantes que afectan la cristalinidad de la PANi son: temperatura de reacción (entre más baja es la temperatura, logra obtenerse un mayor



ordenamiento en las cadenas poliméricas), tipo de contraión (con el ion canforsulfónico se logra obtener cierta quiralidad en las cadenas) y su concentración, y la fuerza iónica del medio de reacción (García Gallegos 2012).

2.8.3. Propiedades eléctricas

Únicamente el estado de sal de esmeraldina de la PANi presenta una alta conductividad eléctrica. Los demás estados son aislantes. La conductividad es debida a la alta movilidad de los transportadores de carga (huecos en las cadenas poliméricas). La carga positiva de éstas se ha confirmado por evaluaciones de efecto Hall, siendo la sal de esmeraldina un semiconductor de tipo p (transportador de huecos). La sal de esmeraldina puede generarse mediante dos tipos de dopaje: el dopaje por oxidación a partir de leucoesmeraldina, o el dopaje por protonación a partir de base de esmeraldina (ver Figura 13). En el primer caso, la carga positiva sucede por la pérdida de electrones de las cadenas poliméricas y en el segundo, con la polianilina en un estado semioxidado y neutro ocurre la protonación de nitrógenos del tipo imina, lo cual genera la carga positiva. Esto último conlleva a la formación de bipolarones (cargas positivas en pareja) y polarones (radicales catiónicos) (Figura 11). En la Figura 13 se observa un esquema en donde se muestran las seis formas de la PANi: leucoesmeraldina (estado reducido), esmeraldina (estado semioxidado) y la pernigranilina (estado totalmente oxidado), donde cada una puede estar en forma de base (pH alto) o sal (pH bajo, con los contraiones insertados en las cadenas poliméricas). Las flechas indican el paso de un estado a otro en función del pH o de un potencial redox. Cada estado es reversible (García Gallegos 2012).



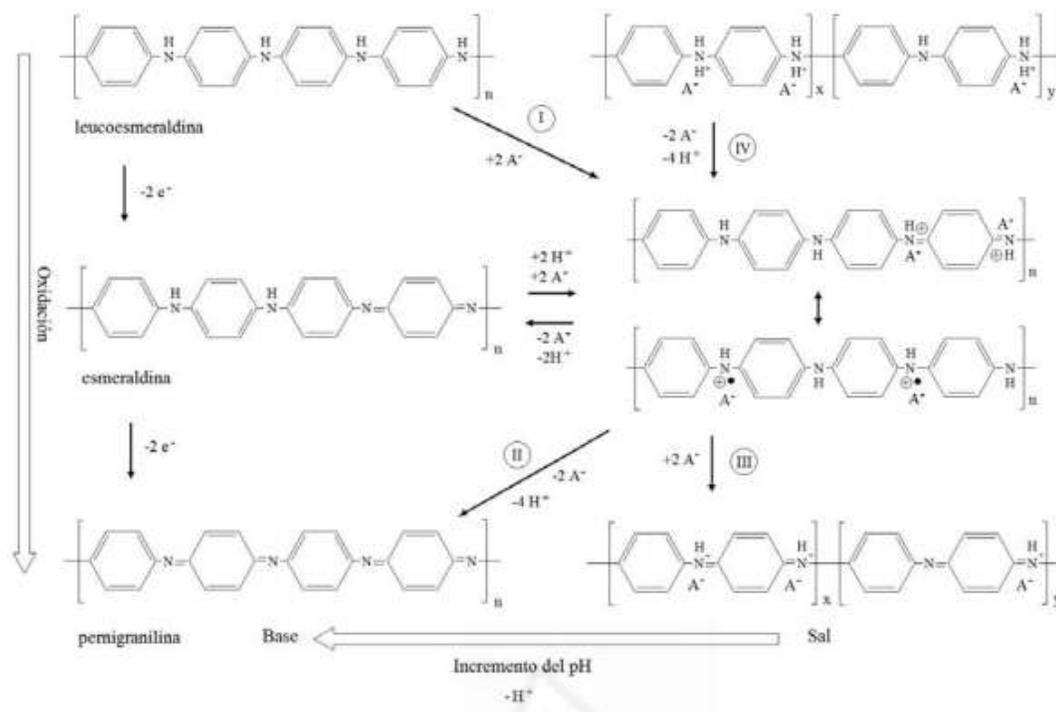


Figura 13. Estados de oxidación electroquímica de la PANi. En los estados completamente protonados (derecha) el polímero consiste solamente de unidades x, pero en muchos ácidos, las cadenas poliméricas son una mezcla de unidades x e y, la proporción dependerá del pH. Durante la oxidación electroquímica en un electrolito acuoso, la ganancia/pérdida de aniones y protones, depende del pH.

Fuente: (Gallegos, 2012).

“Los polarones y bipolarones se encuentran en un equilibrio termodinámico (en el esquema de la Figura 13, en medio a la derecha, se muestran ambos tipos de configuraciones), aún se estudia que especie es la que está más presente en las cadenas poliméricas y cuál es su función particular en la conducción de la electricidad” (García Gallegos 2012).

2.8.4. Conductividad eléctrica de la sal de esmeraldina

Se ha reportado una conductividad eléctrica de la polianilina que va desde 0.001 hasta 1000 S/cm. Esta variabilidad tan grande es debida a diferencias en la morfología, el grado de cristalinidad y el contraíón dopante. En la sal de esmeraldina hay una resistencia al paso de corriente en función del grado de granulación que presente. Cuanto más pequeños sean los

gránulos, mayor es la resistencia por contacto entre ellos, incrementándose la resistencia total. Debido a esto, en general, las conductividades más bajas se encontrarán con la polianilina nanoestructurada, las conductividades medias con la morfología granular estándar o “clásica” y las altas de polianilina procesada con algún disolvente (por ejemplo, sal de esmeraldina dopada con ácido canforsulfónico y disuelta en m-cresol). El contraíón o dopante, tiene un efecto en la conductividad eléctrica de la PAni en cuanto logra alterar la conformación y configuración electrónica de las cadenas poliméricas. Esta interacción puede modificar el equilibrio existente entre polarones y bipolarones, por ejemplo, los contraiones con dos electrones de carga tienden a incrementar la presencia de bipolarones. Como se comentará más adelante, el contraíón también influye en el tamaño y forma de partícula de la sal de esmeraldina, así como su cristalinidad. El nivel de protonación influye directamente en la conductividad de la sal de esmeraldina, puesto que la protonación es la que produce las cargas en las cadenas poliméricas. El estiramiento de PAni procesada y conformada en películas o fibras también incrementa la conductividad de la sal de esmeraldina puesto que se produce una alta anisotropía en el material (las cadenas poliméricas tienden a alinearse a la dirección de estiramiento) por lo que los valores de la conductividad eléctrica en dirección al estiramiento son varias veces superiores a la medición perpendicular (García Gallegos 2012).

2.8.5. Propiedades mecánicas

Hay pocos estudios sobre las propiedades mecánicas de la PAni pura debido a las dificultades en su procesado (fibras o probetas). El procesado en disolución presenta problemas por la baja solubilidad de la PAni. Los resultados que se han realizado para medir sus propiedades mecánicas han sido relativamente malos, por lo que se ha estudiado más en compuestos al mezclarse o dispersarse en otras matrices poliméricas. A pesar de esto, se han realizado pruebas mecánicas (o termomecánicas) a la PAni procesada con algún plastificante



como el N-metil-2-pirrolidona (NMP) o el N-N-dimetil propileno urea (DMPU) y conformada en película o fibra (García Gallegos 2012).

2.8.6. Propiedades electroquímicas

El estado redox de la PANi más estable ambientalmente es el estado semioxidado (esmeraldina) por lo que puede ser reducido a leucoesmeraldina u oxidado a pernigranilina. Sus tres estados reducción/oxidación contrastan con los dos estados típicos del resto de los polímeros conductores (oxidado y reducido) y semiconductores inorgánicos. Los potenciales redox para la PANi son bajos por lo que pueden aplicarse en disoluciones acuosas, de manera reversible y numerosas veces (la PANi suele ser estable al someterse a un número elevado de ciclos redox). La caracterización electroquímica suele realizarse mediante la Voltamperometría Cíclica (CV, por sus siglas en inglés). Mediante esta técnica, el material activo, sumergido en un electrolito se somete a un barrido de potencial controlado (utilizando un potenciostato). Generalmente los barridos son lineales entre dos niveles de potencial (realizándolos de manera alternante de mayor a menor nivel y viceversa). Los resultados se presentan en gráficos de intensidad de corriente contra potencial en donde en el barrido creciente se pueden observar picos de oxidación y en el decreciente de reducción. La PANi, en estos estudios, se encuentra fija en un electrodo (se le denomina de trabajo) sobre el que se aplica el potencial con respecto al electrodo de referencia. La corriente circula con respecto al contraelectrodo, la cual compensará la carga eléctrica en el electrodo de trabajo. Los procesos redox de la polianilina son dependientes de un valor concreto del pH de la solución (a pH básicos no hay procesos redox). En solución acuosa, la transición sal de esmeraldina-leucoesmeraldina suele ocurrir de 0 a 0.2 V. En cambio, la transición esmeraldina-pernigranilina, suele suceder en ~0.7 V. Además de los ciclos redox reversibles, la PANi puede transportar carga (huecos) de modo eficiente si se encuentra cerca del estado sal de esmeraldina (semioxidado), por lo que puede actuar como “puente redox” acumulando cierto



nivel de carga y transportándola por su volumen. Esta propiedad es una de las razones del efecto auto-catalítico de la PANi en su síntesis. Las propiedades redox de la PANi son notables en su aplicación de dispositivos de almacenamiento y conversión de energía (baterías, condensadores, celdas de combustible, músculos artificiales), como se comentará posteriormente (García Gallegos 2012).

2.8.7. Morfología de la PANi

“La PANi adquiere una morfología particular durante el proceso de síntesis ya que el polímero se genera en el medio de reacción. Por tanto, los diferentes tipos de morfología se describen a continuación” (García Gallegos 2012).

2.8.7.1. PANi granular

Como se explicó brevemente, la morfología granular de la PANi obtenida en la década de los 80 (y vigente en los 90) por MacDiarmid suele llamársele morfología clásica y consiste en gránulos de PANi, de varios μm de diámetro, unidos entre sí. Debido al empaquetamiento de los gránulos se logran tener conductividades eléctricas relativamente altas. Esta reacción de polimerización se estandarizó, aunque cualquier reacción en donde se adicione lentamente el oxidante producirá PANi de morfología granular. En el caso de la PANi sintetizada electroquímicamente, la sal de esmeraldina depositada en el ánodo suele tener una morfología granular también. La morfología de la PANi en la década pasada comenzó a obtenerse nanoestructuradamente. La polimerización clásica de la PANi lleva inicialmente a tener pocas partículas de nucleación debido a la baja cantidad de oxidante inicial (debido a su adición lenta) en las cuales crecen cadenas poliméricas, conforme se va adicionando más oxidante, se van creando nuevos puntos de nucleación sobre la superficie de las partículas de PANi (la agitación del medio de reacción también contribuye en esto), por lo que al finalizar la reacción se



obtendrían partículas de PANi relativamente grandes formadas por la unión de gránulos que crecieron unos sobre otros (García Gallegos 2012).

2.8.7.2. Nanofibras de PANi

Las nanofibras de PANi se caracterizan por tener forma elongada y un diámetro nanométrico (estructura 1D). Estas características variarán según el método de síntesis empleado. Se han obtenido nanofibras de PANi en presencia de: a) sustratos (ópalos, alúmina, membranas porosas) con poros nanométricos; b) con surfactantes; c) mediante síntesis electroquímica; d) mediante síntesis interfacial entre dos soluciones inmiscibles (una acuosa y otra orgánica); e) mediante síntesis mecanoquímica donde los reactivos cloruro de anilinio y cloruro férrico hexahidratado son molidos en estado sólido; y f) mediante síntesis por la acción de ultrasonidos. Se dice que la morfología nanofibrilar es un tipo de morfología intrínseca de la síntesis oxidativa de la PANi. En la interfase de los puntos de nucleación se produce el crecimiento de las cadenas poliméricas, durante gran parte del tiempo de reacción estos puntos de nucleación se encuentran suspendidos en el medio, y si la concentración de reactivos es baja y la acidez es alta, el tamaño de estas partículas tiende a ser nanométrico. Sobre estas partículas comenzará a crecer una cierta cantidad de cadenas poliméricas, las cuales mediante la interacción π - π tenderán a apilarse hasta constituir la fibra. De este mecanismo se infiere que cuanto más pequeña sea la partícula, más delgada será la nanofibra. La formación de nanofibras en la polimerización interfacial se podría explicar por la formación de una capa de cationes anilinio que provienen de la fase orgánica y se han protonado al estar en contacto con la fase acuosa ácida. También se formarían partículas de nucleación por la oxidación de los cationes.



En la Figura 14 se observan distintas morfologías nanofibrilares obtenidas mediante la polimerización interfacial en función del ácido utilizado en la fase acuosa (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄). La reacción se llevó a cabo en un sistema bifásico de agua/cloruro de metileno. Las fibras producidas con HCl y H₂SO₄ tuvieron ~30 nm de diámetro; con HNO₃ tuvieron ~30-50 nm; con HClO₄ las fibras tuvieron un diámetro de ~120 nm (García Gallegos 2012).

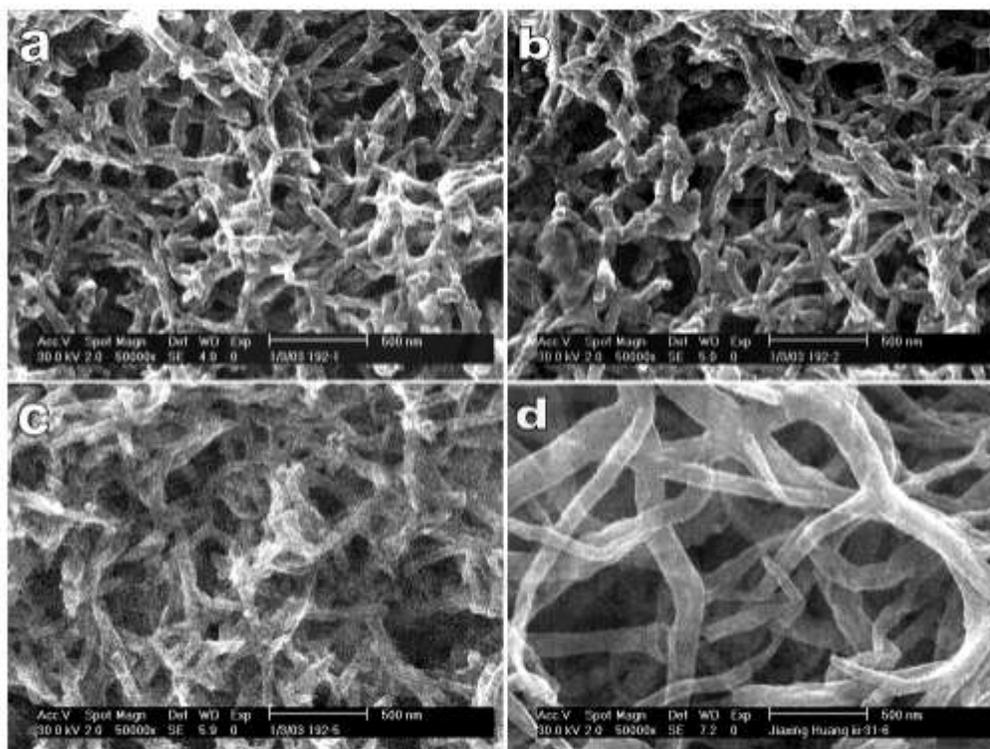


Figura 14. Micrografías SEM de nanofibras de PANi sintetizadas mediante polimerización interfacial en un sistema bifásico de agua/cloruro de metileno. Los ácidos utilizados en la fase acuosa fueron: (a) HCl, (b) H₂SO₄, (c) HNO₃, (d) HClO₄.

Fuente: (Gallegos, 2012).

“La PANi nanofibrilar destaca por su alta superficie específica que le permite actuar como sensor químico y condensador electroquímico debido a su elevada área superficial” (García Gallegos 2012).

2.8.8. Aplicaciones de la PANi

La elevada conductividad eléctrica de la PANi y su estabilidad ambiental han hecho que se aplique como material con propiedades antiestáticas en pinturas, tintas, tejidos y adhesivos. También se ha utilizado como conductor en circuitos electrónicos y Las propiedades electrocrómicas de la PANi (aprovechando la reversibilidad de sus procesos redox) podrían aplicarse en ventanas o películas transparentes puesto que en estado de leucoesmeraldina es de color claro y en pernigranilina es de color oscuro. Se han aprovechado las propiedades semiconductoras de la PANi en aplicaciones como transistor de efecto de campo y como diodos emisores de luz orgánicos (OLED, por sus siglas en inglés). En estos dispositivos las transiciones redox de la PANi implican transferencias de carga muy rápidas por lo que sólo hay cambios muy localizados del estado de oxidación del polímero. Los cambios de estado de oxidación en la PANi, que producen una deformación reversible del polímero, se han aprovechado para construir actuadores o músculos artificiales. El mecanismo de funcionamiento de estos dispositivos se verá con mayor detalle más adelante (García Gallegos 2012).

2.9. Nanocompuestos poliméricos: Los nanocompuestos poliméricos son materiales que se caracterizan por la dispersión homogénea de partículas de dimensiones nanométricas (menores de 100 nm) dentro de una matriz polimérica. En los materiales compuestos convencionales y, por tanto, con un componente, habitualmente inorgánico no nanoestructurado, 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 como acabamos de decir no se pueden conseguir a partir de los macrocompuestos. Estos sistemas han tenido, posteriormente, gran aceptación debido a las sorprendentes 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, nanodiamante), etc. (Salavagione and Martínez 2011).

2.10. Materiales del carbono: el carbono es uno de los elementos químicos más abundantes de la naturaleza y constituye uno de los pilares básicos de la química orgánica. Se conocen cerca de 16 millones de compuestos de carbono y forma parte de todos los seres vivos. Por su configuración electrónica ($1S^2 2S^2 2P^2$) tiene la capacidad de formar distintos tipos de enlace dando lugar a una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes. Los principales tipos de enlaces que puede formar el átomo de carbono se detallan a continuación (Garcia Martinez 2013):

- La combinación de átomos de carbono con la hibridación SP^1 donde participa un electrón en el orbital S^2 y un orbital en el electrón $2P$, da lugar a cadenas en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono por un enlace triple y un segundo átomo por un enlace sencillo. Este tipo de enlace lo presentan los carbinos que pueden tener una estructura lineal o cíclica (Garcia Martinez 2013).
- En la hibridación SP^2 , el orbital atómico $2S$ se combina con dos orbitales $2P$ para generar tres orbitales moleculares. En este caso, si cada átomo de carbono se une covalentemente a otros 3 átomos de carbono mediante orbitales híbridos SP^2 se forma una red plana de tipo hexagonal (Garcia Martinez 2013).



- “La hibridación de orbital 2S con los tres orbitales 2P da lugar a la hibridación SP³ que genera cuatro orbitales dispuestos en forma de tetraedro, que da lugar a solidos con estructuras tridimensionales rígidas e isotrópicas” (Garcia Martinez 2013).

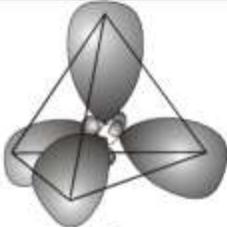
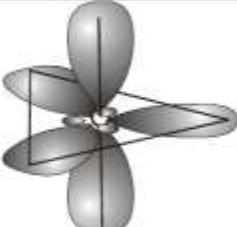
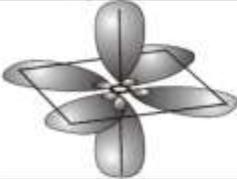
Tipo	Orbitales implicados	Geometría	Orbitales híbridos	Ángulos (suponiendo todos los enlaces iguales)	Ejemplos
sp	1 orb s + 1 orb p	Lineal (digonal)		180°	BeCl ₂ , CO, CO ₂
sp ²	1 orb s + 2 orb p	Triangular (trigonal)		120°	BF ₃ , HCHO
sp ³	1 orb s + 3 orb p	Tetraédrica (tetragonal)		109,5°	H ₂ O, NH ₃ , CH ₄ , CCl ₄
sp ³ d	1 orb s + 3 orb p + 1 orb d	Bipirámide trigonal		90°, 120°	PF ₅
sp ³ d ²	1 orb s + 3 orb p + 2 orb d	Octaédrica		90°	SF ₆

Figura 15. tipos de hibridación del carbono.

Fuente: (SANCHEZ, 2009)

Como se mencionó anteriormente el carbono según se distribuyan sus átomos, puede formar materiales con distintas características con lo son los fulerenos, nanotubos de carbono, el grafito, xerogeles de carbono, y grafeno.

2.10.1. Grafeno: “El grafeno es un material nanométrico bidimensional, consistente en una sola capa de átomos de carbono fuertemente cohesionados y dispuestos en una superficie uniforme, ligeramente ondulada, con una apariencia semejante a un panal de abejas por su configuración atómica hexagonal” (GRAPHENANO, 2012).

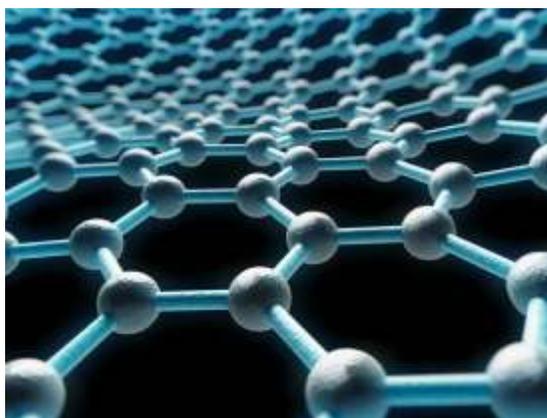


Figura 16. ESTRUCTURA DEL GRAFENO.

Fuente: (GRAPHENANO, 2012)

Es el material más fuerte jamás registrado, resistente, elástico y está dotado de la mayor conductividad eléctrica y térmica que existe. Tiene una resistencia 200 veces superior al acero y, sin embargo, es el material más fino que se conoce con un grosor de uno o dos átomos de carbono (GRAPHENANO, 2012).



“Es prácticamente transparente, tan denso que ni siquiera el helio puede atravesarlo, y presenta otras muchas cualidades, como la alta movilidad de sus electrones, propiedad que eleva su potencial uso en los veloces nanodispositivos del futuro” (GRAPHENANO, 2012).

El grafeno promete miles de aplicaciones en sectores muy dispares y se cree que sustituirá en la próxima década a materiales tan importantes como el silicio. El espectro de posibilidades de su aplicación es de una amplitud y versatilidad tal que inaugura una verdadera revolución tecnológica (GRAPHENANO, 2012).

“Su descubrimiento se le debe a los Doctores Konstantin Novoselov y Andre Geim en el año 2004, ambos ganadores del Premio Nobel de Física en 2010” (GRAPHENANO, 2012).

2.10.1.1. Propiedades electrónicas: El grafeno está formado por átomos de carbono unidos entre sí mediante enlaces covalentes basados en la hibridación sp^2 en una estructura hexagonal donde cada átomo de carbono contribuye con tres electrones a los orbitales sp^2 . El electrón de valencia restante está en un orbital atómico p_z perpendicular al plano de los orbitales sp^2 . El solapamiento de los orbitales p_z no hibridados da lugar a orbitales π en los que los electrones están deslocalizados al plano del grafeno. Estos electrones determinan en gran medida las excepcionales propiedades electrónicas del grafeno, entre ellas el hecho de ser un semiconductor de gap de banda cero y su relativamente elevada conductividad eléctrica, debido a que la deslocalización electrónica produce una elevada movilidad de carga ($20 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La



calidad estructural del grafeno afectará a la conductividad eléctrica, debido a que, en general, las impurezas y defectos estructurales actúan como centros de dispersión que inhiben la movilidad de los portadores de carga (Fernández-Merino 2013).

Otra característica especial del grafeno es que estos electrones deslocalizados se comportan como fermiones de Dirac carentes de masa, lo que se demuestra al presentar un efecto Hall cuántico anómalo. El efecto Hall es la aparición de una diferencia de potencial eléctrico (voltaje Hall) en un conductor por el que circula una corriente, en presencia de un campo magnético perpendicular al movimiento de las cargas. El campo eléctrico generado en el interior del conductor (campo Hall) es perpendicular al movimiento de las cargas y al campo magnético aplicado. El efecto Hall cuántico se produce en sistemas electrónicos bidimensionales sometidos a campos magnéticos fuertes y bajas temperaturas y consiste en la cuantización del voltaje Hall. En el caso del grafeno, si un campo electromagnético atraviesa perpendicularmente una lámina y se induce una corriente a lo largo del eje X de dicha lámina, en la dirección del eje Y aparecerá una conductividad cuantizada en semienteros, en lugar de en enteros como ocurre en el efecto Hall cuántico. Por ello, estos electrones se comportan como cuasipartículas con carga fraccionada, no entera (Fernández-Merino 2013).

El grafeno ha permitido formular la paradoja de Klein. Según la teoría clásica una partícula no puede propagarse a través de una región donde su energía potencial sea superior a su energía total: la partícula rebota contra la barrera de potencial. Los electrones, al obedecer las leyes de la mecánica cuántica, poseen una probabilidad finita de atravesar la barrera por efecto túnel y aparecer al otro lado. Pues bien, en el caso del grafeno la probabilidad de transmisión del electrón es siempre 1, independientemente de la altura y anchura de la barrera, lo cual se conoce como paradoja de Klein (Fernández-Merino 2013).



2.10.1.2. Propiedades ópticas: El grafeno absorbe un 2.3% de la luz incidente en una amplia gama de longitudes de onda. La absorbancia presenta un máximo a ~ 270 nm en la región ultravioleta, lo que se atribuye a transiciones electrónicas entre estados π y π^* y es esencialmente constante entre 300 y 2500 nm. Además, las transiciones ópticas se pueden modular considerablemente por medio del uso de la compuerta eléctrica. Dicha ajustabilidad puede servir para el desarrollo de dispositivos ópticos y optoelectrónicos basados en grafeno (Fernández-Merino 2013).

Otra propiedad destacable de determinados derivados del grafeno es la fotoluminiscencia. Es posible conseguir derivados fotoluminiscentes de grafeno mediante la inducción de un gap de banda adecuado. En el grafeno el gap de banda es cero, lo cual por un lado puede ser una propiedad interesante debido a que favorece su conductividad eléctrica en comparación con semiconductores con gap de banda finito, pero por otra parte puede ser considerado un gran inconveniente debido a la imposibilidad de interrumpirla cuando se desea, lo cual es deseable en aplicaciones del grafeno en dispositivos electrónicos. Estudios recientes han demostrado que el gap de banda cero en el grafeno es resultado del entorno idéntico que poseen las dos subredes atómicas en el grafeno. Esto sugiere que, rompiendo esta simetría lateral en el plano, bien de forma estructural o por modificaciones químicas, podría crearse un gap de banda en el grafeno. Hasta el momento, los métodos más prometedores han sido los siguientes (Fernández-Merino 2013):

- “Producción de puntos cuánticos o nanocintas de grafeno, es decir, láminas de grafeno de dimensiones laterales por debajo de ~ 20 nm, que exhiben un fuerte



confinamiento cuántico y por tanto un gap de banda finito” (Fernández-Merino 2013).

- Funcionalización covalente del grafeno. Un ejemplo extremo es el óxido de grafeno, que está formado por una lámina de grafeno decorada por grupos funcionales oxigenados, donde muchos de sus átomos de carbono han pasado de tener una hibridación sp^2 a sp^3 . En este caso, se abre un gap de banda tan grande que el material se vuelve eléctricamente aislante (Fernández-Merino 2013).

“La combinación de las propiedades ópticas y electrónicas del grafeno abre nuevas oportunidades para distintas aplicaciones en fotónica y optoelectrónica, por ejemplo, en pantallas táctiles, diodos emisores de luz, transistores de alta frecuencia, sensores químicos, etc” (Fernández-Merino 2013).

2.10.1.3. Propiedades mecánicas: Se ha predicho que las láminas de grafeno monocapa presentan propiedades mecánicas excepcionales, superiores a las de prácticamente cualquier otro material. De hecho, diversos estudios muestran valores de módulo de Young del orden de 1 TPa y resistencias a la tracción de ~ 130 GPa para deformaciones de 0.25%. Estas propiedades son de gran importancia para la fabricación de dispositivos basados en grafeno, ya que la aplicación de tensiones mecánicas no deseadas (golpes, caídas, etc.) puede afectar al rendimiento y durabilidad de estos dispositivos (Fernández-Merino 2013).

Como consecuencia de sus excelentes propiedades mecánicas se ha postulado el uso del grafeno como elemento de refuerzo en materiales compuestos, por ejemplo materiales compuestos grafeno-polímero. Aunque el grafeno prístino presenta mejores propiedades mecánicas que el óxido de grafeno reducido debido a que los defectos y grupos funcionales de



este último tiendes a degradar sus propiedades mecánicas, la presencia de dichos grupos puede ser beneficiosa, ya que puede mejorar su interacción interfacial con la matriz, facilitando la transferencia de esfuerzos de la matriz a la lámina y consiguiendo con ello buenas propiedades mecánicas en el material compuesto final.

2.10.1.4. Propiedades térmicas: Las propiedades térmicas del grafeno son un factor a tener en cuenta con vistas a su uso en dispositivos electrónicos, durante cuyo funcionamiento es necesario disipar una gran cantidad de calor. Es un hecho bien conocido que las formas del carbono basadas en la hibridación sp^2 , como el grafito o los nanotubos de carbono, poseen elevadas conductividades térmicas debido a sus fuertes enlaces covalentes y a la dispersión de fotones, alcanzándose para los nanotubos de carbono valores de $3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Recientes estudios han demostrado valores de conductividad térmica a temperatura ambiente superiores a $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en el caso de grafeno prístino y libre de defectos. Sin embargo, factores como el sustrato sobre el que se soporta el grafeno, así como la calidad estructural y el contenido de impurezas presentes en el material bidimensional, degradan significativamente estos valores (Fernández-Merino 2013).

2.10.1.5. Propiedades químicas: El grafeno prístino, al igual que otros materiales carbonosos basados en la hibridación sp^2 , es químicamente anisótropo: mientras que sus planos basales son muy inertes, sus bordes son altamente reactivos debido a la presencia de átomos de carbono con enlaces no saturados. Como la superficie del grafeno está fundamentalmente



compuesta por planos basales, se considera que, en general, el grafeno prístino posee una baja reactividad química. Sin embargo, como ocurre con los materiales gráfiticos en general, es susceptible de sufrir reacciones de oxidación (Fernández-Merino 2013).

Esto hace posible la obtención de un derivado importante del grafeno, el óxido de grafeno, habitualmente utilizado como material de partida en la producción de variantes del grafeno procesables en fase líquida. De hecho, la presencia de grupos oxigenados en el óxido de grafeno favorece su dispersabilidad coloidal en medio acuoso y orgánico, su combinación con materiales como partículas metálicas y polímeros, y su funcionalización con especies químicas adicionales. Dicha posibilidad permite a su vez su uso en materiales híbridos y compuestos para aplicaciones como catalizadores, biosensores, materiales de refuerzo estructural, etc. La reactividad química del grafeno puede variar por la presencia de impurezas o defectos; en algunos casos, las impurezas pueden tener un efecto catalítico, aumentando la reactividad (Fernández-Merino 2013).

2.10.2. Oxido de grafeno: El óxido de grafeno (GO), puede definirse como una lámina de grafeno funcionalizada con distintos grupos oxigenados. Hoy en día, no existe un consenso acerca de la estructura de este material, encontrando distintos modelos estudiados tal y como se muestra en la siguiente figura (fundacion, 2016):



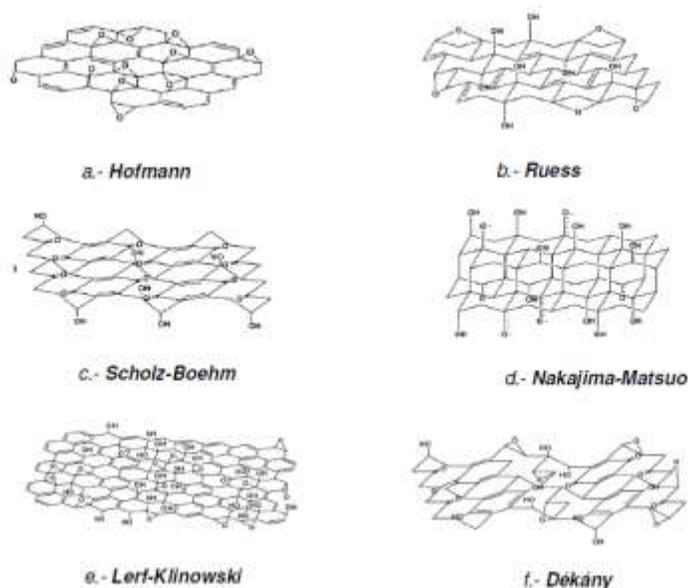


Figura 17. Modelos de las posibles estructuras del óxido de grafeno.

Fuente: (fundacion, 2016).

“Actualmente, el modelo más aceptado incluye diferentes grupos oxigenados distribuidos aleatoriamente en la lámina de óxido de grafeno. Entre estos grupos oxigenados se pueden encontrar grupos epóxido o hidroxilo” (fundacion, 2016).

El óxido de grafeno puede sintetizarse de una manera sencilla mediante un proceso de oxidación del grafito, conocido como el método de Hummers. Mediante éste método se hace reaccionar grafito con una mezcla de permanganato potásico, nitrato sódico y ácido sulfúrico concentrado (fundacion, 2016).

El interés de este material reside en que puede ser empleado como precursor para producir grafeno o como un material grafénico en sí mismo, debido al amplio rango de aplicaciones que presenta. Este amplio rango de aplicaciones está basado principalmente en sus buenas propiedades eléctricas, alta flexibilidad y alta resistencia a la rotura. Además, se ha

demostrado que las películas de GO son antibacterianas, encontrando importantes aplicaciones en el campo de la medicina o de la industria alimentaria. Otro de los usos sugeridos para este material es la eliminación del agua de contaminantes indeseables (fundacion, 2016).

Debido a que el óxido de grafeno es un material que se puede funcionalizar tanto de manera covalente como no covalente, le hace jugar un papel importante en el campo de la biomedicina para su empleo como portador de fármacos o para crear biosensores fluorescentes utilizados en biomedicina para la detección de ADN y de proteínas. Otra de las aplicaciones enmarcadas dentro del campo de la medicina en la que se podría emplear el óxido de grafeno es para lograr empastes dentales más robustos, que sean capaces de sustituir a los empleados hasta ahora basados en mezcla de metales o materiales compuestos de cerámica y vidrio en polvo, debido a la facilidad que presentan frente a la corrosión (fundacion, 2016).

2.11. Técnicas de obtención de grafeno: Para la obtención de grafeno se han estudiado diferentes técnicas, que pueden agruparse como técnicas TOP-DOWN, cuando se obtiene grafeno de espesor nanométrico a partir de un material de espesor micrométrico como el grafito, o BOTTOM-UP, cuando se obtiene la estructura de grafeno a partir de átomos de carbono generados mediante descomposición de moléculas orgánicas, como por ejemplo en un horno CVD (Chemical Vapor Deposition) (Andrea et al. 2014).

2.11.1. Métodos botton-up: Mediante estos métodos, el grafeno se obtiene a partir de átomos de carbono generados mediante la descomposición de precursores moleculares u orgánicos, generalmente a altas temperaturas, como por ejemplo en un horno CVD (Chemical Vapor



Deposition) o mediante la descomposición de un sólido (por ejemplo, carburo de silicio) (Fernández-Merino 2013).

2.11.1.1. Deposición química en fase vapor: En términos generales, el CVD consiste en la deposición de un sólido sobre un sustrato a alta temperatura usando para ello precursores moleculares que se descomponen y/o recombinan para dar lugar al material en cuestión. En el caso del grafeno, el sustrato es un metal de transición, típicamente níquel o cobre, que se calienta a alta temperatura y se expone a una atmósfera de un precursor carbonoso (hidrocarburo) que se descompone, y los átomos de carbono se unen al metal difundándose o adsorbiéndose sobre él. A continuación, el sustrato se enfría formándose la lámina de grafeno. Por último, la lámina se separa del sustrato metálico, típicamente mediante la disolución de éste. Estas láminas pueden depositarse sobre otros sustratos sin necesidad de complicados tratamientos químicos o mecánicos que perjudiquen seriamente la calidad estructural del grafeno (Fernández-Merino 2013).

Este método permite la posibilidad de dopar grafeno sustitucionalmente por medio de la introducción de otros gases durante el crecimiento, por ejemplo, NH_3 , o bien usando compuestos que contengan la especie dopante, por ejemplo, acetonitrilo. En estos ejemplos concretos, las láminas de grafeno estarán dopadas con átomos de nitrógeno, obteniéndose un material con interesantes propiedades, que resulta potencialmente útil en baterías de ión litio, supercondensadores o determinados procesos catalíticos (Fernández-Merino 2013).



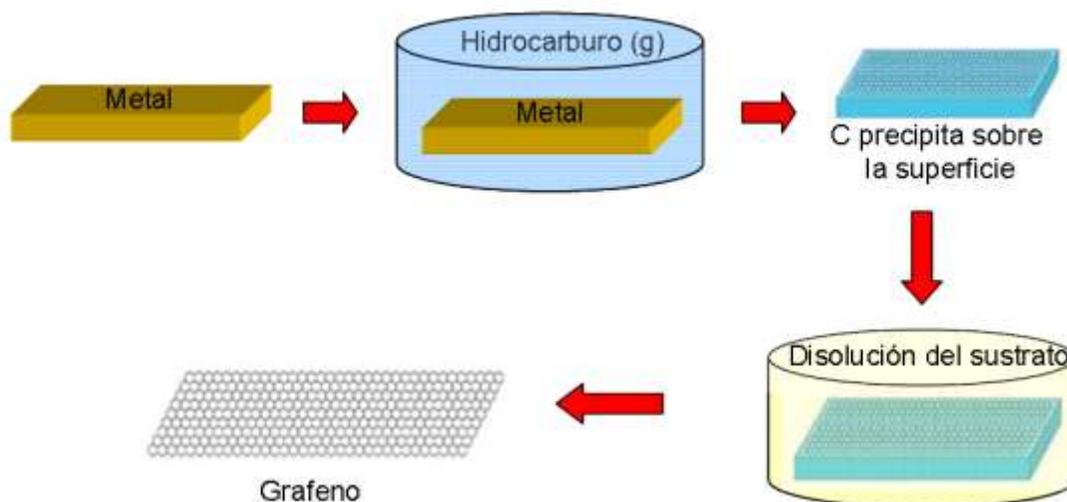


Figura 18. Esquema del proceso CVD para obtener grafeno.

Fuente: (MERINO, 2013).

“La principal ventaja del método CVD es que permite generar láminas de grafeno de grandes dimensiones y buena calidad estructural, potencialmente muy útiles para aplicaciones electrónicas. No obstante, tiene el inconveniente de requerir temperaturas moderadamente altas (800-1000 °C)” (Fernández-Merino 2013).

2.11.1.2 Crecimiento epitaxial sobre sustratos de carburo de silicio a elevada temperatura: Mediante este método, el grafeno se obtiene por calentamiento, a ultra alto vacío (UHV) o en atmósfera inerte (Ar) a presión atmosférica, de un sustrato de carburo de silicio. Dicho calentamiento (> 1300 °C) induce la sublimación de los átomos de silicio y la reorganización de los átomos de carbono, que permanecen sobre el sustrato formando láminas de grafeno de calidad estructural razonablemente buena (Fernández-Merino 2013).

“En comparación con el CVD es un método poco viable por las condiciones de operación ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) y el rendimiento relativamente bajo del método” (Fernández-Merino 2013).

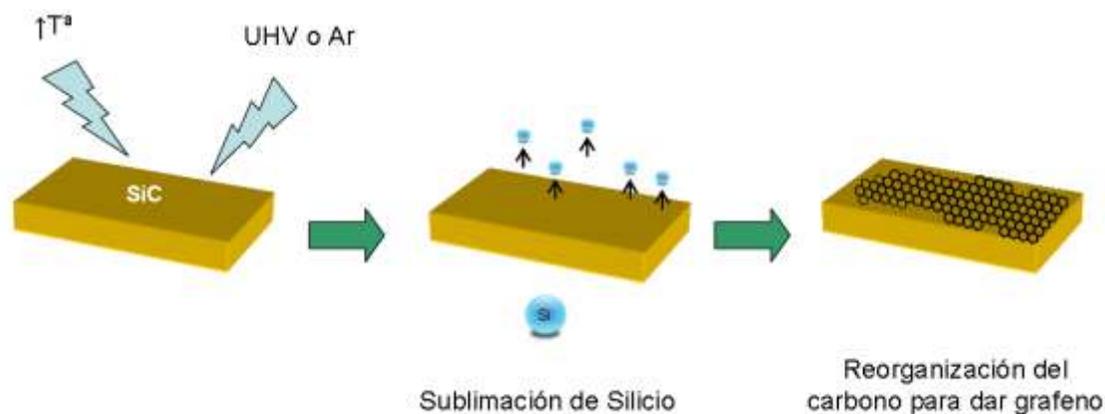


Figura 19. Esquema del crecimiento epitaxial de grafeno sobre sustrato de carburo de silicio.

Fuente: (MERINO, 2013).

2.11.2. Métodos top-down: En estos métodos el grafeno se forma mediante el procesado (mecánico, químico, etc.) de materiales carbonosos “bulk” que tienen al grafeno como su unidad estructural básica. Dichos métodos se basan fundamentalmente en el procesado de grafito, aunque también, en menor medida, de otros materiales gráfiticos, como nanofibras y nanotubos de carbono. A continuación, se describen los principales métodos top-down para la obtención de grafeno (Fernández-Merino 2013).

2.11.2.1 Procesado mecánico de materiales gráfiticos: “Consiste fundamentalmente en la exfoliación y dispersión de grafito en polvo u otros materiales gráfiticos en medio líquido por medio de ultrasonidos” (Fernández-Merino 2013).

Existen estudios sobre la exfoliación inducida por ultrasonidos de grafito en distintos disolventes orgánicos, que han permitido identificar aquellos disolventes más eficaces para la consecución de dispersiones coloidales estables de grafeno. Los resultados obtenidos se han

podido interpretar en términos de coste energético, es decir, los disolventes más efectivos para la formación de dispersiones estables de grafeno son aquellos para los cuales se minimiza el coste energético de exfoliar y dispersar (mezclar) el grafito en el disolvente. Este coste energético se estima en base a la energía cohesiva, bien por medio de los parámetros de solubilidad de Hildenbrand y Hansen, o bien por la energía superficial del disolvente y del material a dispersar. Así, se ha predicho y confirmado experimentalmente que los disolventes más efectivos son aquellos que poseen una energía superficial similar a la del material de partida; en el caso del grafito serán los disolventes con energía superficial en torno a 70-80 mJ m⁻² (tensión superficial entre 40-50 mJ m⁻²) como el bencilbenzonato o la N-metil-2 pirrolidona (Fernández-Merino 2013).

El agua no es un disolvente adecuado para la obtención de grafeno por esta vía ya que su energía superficial es muy diferente a la del grafeno. Sin embargo, es posible preparar dispersiones estables de grafeno en medio acuoso por exfoliación de grafito en presencia de estabilizadores adecuados, como surfactantes, polímeros o determinadas biomoléculas, lo cual puede facilitar el empleo de este tipo de grafeno, por ejemplo, en aplicaciones biomédicas (Fernández-Merino 2013).

Otra técnica de obtención, en este caso de nanocintas de grafeno, se basa en la apertura de nanotubos de carbono mediante oxidación, intercalación en medio ácido y exfoliación térmica, o por el paso de una corriente eléctrica a través de los mismos (Fernández-Merino 2013).

La principal ventaja de estos métodos es la posibilidad de obtener dispersiones coloidales estables de grafeno de gran calidad estructural mediante técnicas sencillas y fácilmente



escalables. El principal inconveniente es que el grafeno obtenido suele ser de varias capas y no monocapa y que presenta unas dimensiones laterales generalmente pequeñas ($< 1 \mu\text{m}$).

2.11.2.2. Procesado químico de materiales grafiticos: Este enfoque se basa en la funcionalización covalente del material grafitico con determinados grupos funcionales, dando lugar a un derivado que se puede exfoliar fácilmente y dispersar de manera estable en medio líquido. Ello es posible debido, por un lado, a la afinidad química hacia determinados disolventes que presentan los grupos moleculares injertados sobre la estructura carbonosa y, por otro lado, al debilitamiento de las fuerzas cohesivas entre láminas de grafeno vecinas debido a la presencia de dichos grupos. El ejemplo más importante y representativo de este enfoque lo constituye el óxido de grafito, que es un derivado fuertemente oxigenado del grafito preparado mediante tratamientos agresivos de oxidación en medio ácido. Aunque el óxido de grafito se conocía desde mediados del siglo XIX y en los años sesenta del siglo pasado Boehm realizó los primeros estudios sobre su exfoliación y reducción, no fue hasta 2006 cuando este material se propuso como vía para la obtención de grafeno (en forma de óxido de grafeno reducido) en grandes cantidades (Fernández-Merino 2013).

Al igual que el grafito prístino, el óxido de grafito presenta una estructura laminar. Sin embargo, en el caso del óxido, los planos de átomos de carbono están decorados covalentemente con grupos funcionales oxigenados. Su estructura química no se conoce con exactitud, debido principalmente a su carácter parcialmente amorfo. Aun así, diversos investigadores han propuesto modelos estructurales para el óxido de grafito, siendo el de Lerf y Klinowski el más aceptado. Este es un modelo no estequiométrico, en el que los planos basales de grafeno están decorados aleatoriamente con grupos hidroxilo y epoxi, mientras que en los bordes de los planos se encuentran grupos carbonilo y carboxilo. Debido a que el número de grupos oxigenados



introducidos en la estructura carbonosa es muy alto (relación atómica O/C ~ 0.4-0.5), gran parte de los átomos de carbono en el óxido de grafito adquieren hibridación sp^3 , la cual es responsable de su carácter eléctricamente aislante (Fernández-Merino 2013).

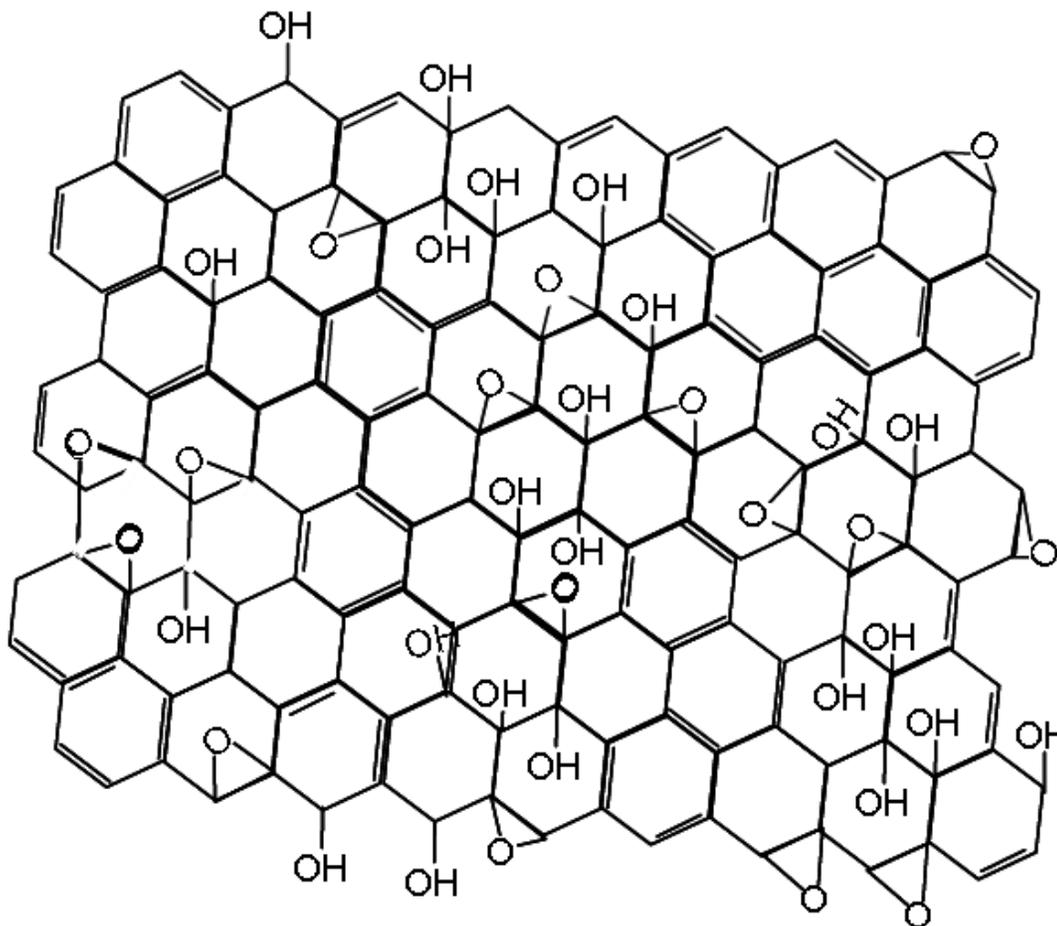


Figura 20. Representación de óxido de grafito según el modelo de Lerf-Klinowski.

Fuente: (MERINO, 2013).

Los grupos funcionales oxigenados favorecen la exfoliación del óxido de grafito, ya que no sólo inducen un aumento en su distancia interlaminar, sino que también confieren carácter hidrófilo y polar a las láminas. Ello hace posible la exfoliación de óxido de grafito en agua y algunos disolventes polares mediante ultrasonidos o agitación prolongada, dando lugar a

láminas monocapa de óxido de grafito, es decir, a láminas de óxido de grafeno en dispersión coloidal estable (Fernández-Merino 2013).

Es posible eliminar por distintos métodos gran parte de los grupos funcionales oxigenados de las láminas de óxido de grafeno y así recuperar significativamente la hibridación sp^2 original del material, obteniéndose las denominadas láminas de óxido de grafeno reducido. Sin embargo, generalmente no es posible eliminar todos los grupos oxigenados por medio de los procesos de reducción conocidos. Las láminas reducidas suelen retener una cantidad no despreciable de oxígeno residual y defectos estructurales, por lo que el material obtenido no presenta las mismas propiedades físicas que el grafeno prístino. En cualquier caso, este tipo de grafeno se puede preparar en grandes cantidades de manera relativamente sencilla y ha mostrado su utilidad con vistas a muy diversos usos prácticos. Los primeros trabajos realizados sobre reducción de óxido de grafito/grafeno se llevaron a cabo usando hidracina como agente reductor, y desde entonces, este método ha sido ampliamente adoptado en la preparación de dispersiones coloidales de grafeno a partir de óxido de grafito. Desafortunadamente, la hidracina es un reactivo químico muy peligroso, tanto para la salud humana como para el medio ambiente, por lo que se han hecho esfuerzos en la búsqueda de otras alternativas de reducción. Existen diversos estudios sobre la preparación de grafeno a partir de óxido de grafito mediante procesos respetuosos con el medioambiente y a la vez económicamente viables. Dichos estudios se pueden agrupar fundamentalmente en dos líneas cuyas ideas básicas se pueden resumir en: (i) eludir el uso de agentes reductores en la eliminación de los grupos oxigenados del óxido de grafeno, y (ii) sustitución de la hidracina por otros agentes reductores más respetuosos con el medio ambiente. A continuación, se exponen brevemente algunos de los métodos específicos (Fernández-Merino 2013).



2.12. Uso de agentes reductores: Existen determinados agentes reductores que permiten la eliminación de la mayoría de los grupos oxigenados presentes en el óxido de grafeno. Por lo general, la reacción óxido de grafeno-reductor se lleva a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas moderadas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Como ya se ha mencionado, el primer agente utilizado para reducir óxido de grafeno tanto en medio acuoso como orgánico fue la hidracina, permitiendo un grado de reducción bastante alto (relación atómica O/C ~ 0.1). Se ha demostrado que es posible reducir óxido de grafeno en medio acuoso básico en ausencia de agente reductor, sin embargo, el grado de reducción alcanzado es mucho menor que el conseguido usando hidracina, con lo que este método posee una utilidad limitada. Por otra parte, tampoco se conoce bien el mecanismo que permite dicha reducción parcial. De todas maneras, resulta conveniente trabajar en medio básico, ya que la estabilidad coloidal de las láminas de óxido de grafeno es posible debido a la repulsión electrostática entre láminas generada por grupos oxigenados desprotonables. Durante la reducción, gran parte de estos grupos se eliminan, por lo que resulta fundamental mantener desprotonados los que quedan (es decir, se necesita un medio básico) para maximizar la repulsión electrostática y con ello la estabilidad coloidal del óxido de grafeno reducido. De lo contrario (es decir, en medio neutro o ácido) las láminas de óxido de grafeno reducido tienden a aglomerarse y precipitar (Fernández-Merino 2013).

Se han identificado otros agentes reductores para la reducción de óxido de grafeno, como por ejemplo borohidruro de sodio, hidroquinona, fenilendiamina o hidroxilamina, pero no todos estos agentes reductores son tan eficaces como la hidracina, y al igual que ella, no son inocuos para la salud y el medio ambiente. Por lo tanto, se hace necesaria la búsqueda de agentes que reduzcan eficazmente el óxido de grafeno y sean claramente inocuos. Recientemente se han identificado algunos biorreductores como alcoholes, azúcares o polifenoles, pero su número es



pequeño, y algunos poseen una eficacia limitada. Claramente, se hacen necesarios estudios más exhaustivos en este ámbito (Fernández-Merino 2013).

2.12.1. Reducción térmica: La reducción térmica del óxido de grafeno consiste en someterlo a temperaturas elevadas, generalmente en atmósfera inerte, con el propósito de eliminar los grupos funcionales oxigenados lábiles o relativamente lábiles introducidos durante la oxidación y restaurar la estructura electrónica sp^2 . La eliminación de los grupos funcionales oxigenados tiene lugar principalmente con evolución a CO y CO₂, lo que implica la generación de vacantes atómicas y huecos en la estructura carbonosa. Aunque la eliminación de un grupo funcional aislado sobre grafeno (por ejemplo, un grupo epoxi eliminado en forma de CO) es energéticamente muy costosa, el proceso se ve favorecido, tanto termodinámica como cinéticamente, en presencia de más grupos funcionales oxigenados situados muy cerca de aquel que se va a eliminar. Ello es debido a que los grupos cercanos estabilizan energéticamente tanto la estructura final como los estados de transición. Esta circunstancia (alta densidad de grupos oxigenados) se da en el óxido de grafeno, lo cual permite eliminar gran parte del oxígeno presente en el mismo a temperaturas inusualmente bajas para un material carbonoso (150-250 °C). Sin embargo, una vez eliminada gran parte del oxígeno por esta vía, el oxígeno restante en la estructura carbonosa está muy probablemente en forma de grupos más o menos aislados, requiriendo por tanto temperaturas mucho más elevadas para su eliminación (Fernández-Merino 2013).

Este mecanismo general permite explicar el hecho de que el óxido de grafeno reducido térmicamente a temperaturas incluso moderadamente altas (> 1100 °C) retiene una cantidad



significativa de oxígeno residual. En la Figura se muestra la evolución de los distintos grupos oxigenados de hibridación sp^2 y la cantidad de oxígeno presente en el óxido de grafeno con la temperatura de tratamiento. Se puede observar que a temperaturas relativamente bajas se elimina la mayor cantidad de oxígeno presente en el óxido de grafeno (Fernández-Merino 2013).

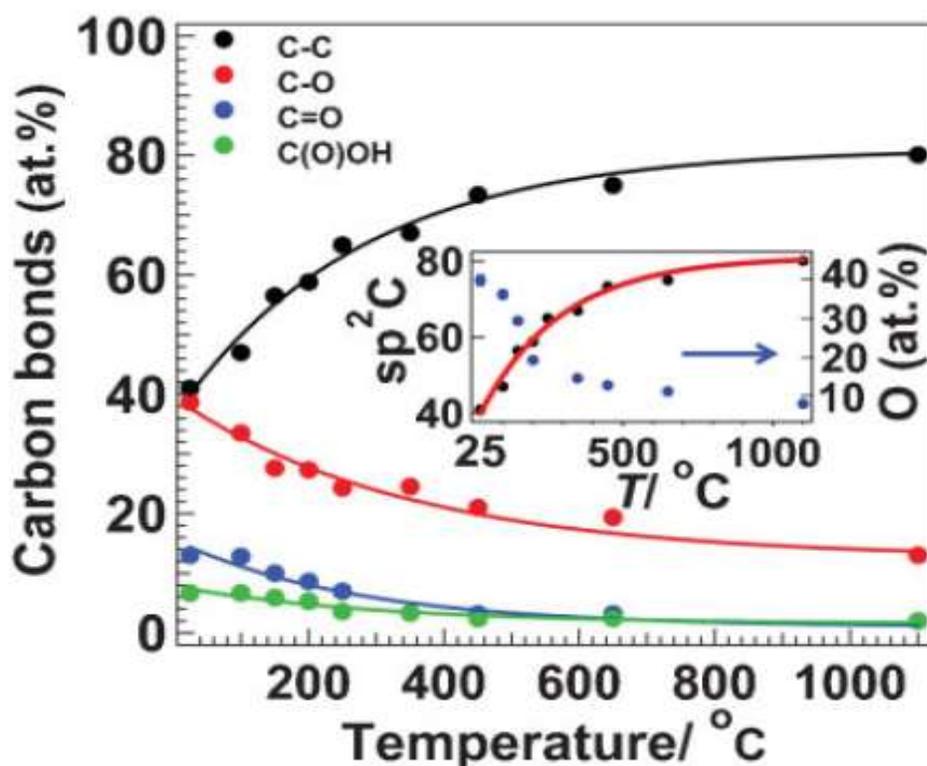


Figura 21. Evolución del grado de reducción del óxido de grafeno.

Fuente: (MERINO, 2013).

Estudios muy recientes han mostrado que son necesarias temperaturas de aproximadamente $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para eliminar completamente el oxígeno en filmes preparados a partir de láminas de óxido de grafeno, y temperaturas por encima de $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ para eliminar los defectos estructurales remanentes en dichos filmes (Fernández-Merino 2013).

La evolución de gases (CO y CO₂) en los procesos térmicos permite la posibilidad de reducir y exfoliar térmicamente óxido de grafito sin necesidad de exfoliar previamente este material por otros métodos. Cuando el óxido de grafito se calienta muy rápidamente a temperaturas de unos 1000 °C, se produce una repentina acumulación de gases en los espacios interlaminares. La elevada presión resultante separa unas láminas de otras, consiguiendo la exfoliación del material a la vez que su reducción térmica. Este proceso es el más extendido en la actualidad para producir comercialmente grafeno en grandes cantidades (Fernández-Merino 2013).

2.12.2. Reducción solvotérmica: Debido a que gran parte de los grupos funcionales oxigenados presentes en el óxido de grafeno se eliminan térmicamente a temperaturas relativamente bajas (150-250 °C), se hace posible la reducción térmica de este material directamente en dispersión coloidal en medio líquido. Esta reducción, llamada solvotérmica, se lleva a cabo en un recipiente herméticamente cerrado (autoclave) a altas presiones de vapor y altas temperaturas, en muchos casos por encima de la temperatura de ebullición del disolvente a presión atmosférica. La reducción solvotérmica del óxido de grafeno se ha llevado a cabo tanto en agua (reducción hidrotérmica), como en distintos disolventes orgánicos (Fernández-Merino 2013).

Existen disolventes orgánicos que pueden actuar por sí mismos como agentes reductores del óxido de grafeno, es decir, permiten combinar reducción térmica y química en un solo paso. Entre ellos se encuentra el etilenglicol, el etanol, el 1-butanol o la *N*-metil-2-pirrolidona. Generalmente, la reducción solvotérmica consigue un grado de reducción moderado del óxido de grafeno. Con el fin de aumentar el grado de reducción, se ha combinado la reducción



solvotérmica con el uso de agentes reductores como la hidracina. El agua por sí sola no es un buen agente reductor del óxido de grafeno, pero se ha descubierto que un tratamiento hidrotérmico de óxido de grafeno a 180 °C es equivalente o incluso superior a una reducción térmica del material a 300 °C. Esto es debido a que a temperaturas altas algunas de las propiedades del agua varían, por ejemplo, aumenta su constante de disociación, lo que puede influir en el proceso de reducción al favorecer reacciones que no tendrían lugar a temperaturas menores y que contribuyen a eliminar oxígeno del óxido de grafeno (p.e. reacciones de deshidratación) (Fernández-Merino 2013).

2.12.3. Reducción fotoinducida: Este método se basa en los procesos que ocurren como consecuencia de la absorción de radiación electromagnética, generalmente radiación ultravioleta (UV), por parte de determinadas especies químicas o materiales. Sin ir más lejos, el propio óxido de grafeno absorbe radiación UV de los rangos cercano y medio y se ha demostrado que es posible reducirlo en dispersión acuosa simplemente por medio de exposición a luz UV intensa. Para explicar dicha reducción, se ha interpretado que los electrones fotoexcitados generados en el óxido de grafeno se relajan transfiriendo parte de su energía a la red atómica de las láminas, con lo que éstas se calientan y se reducen por efecto de la alta temperatura local. Dicha reducción fototérmica se lleva a cabo en ausencia de agente reductor y con la dispersión globalmente a temperatura próxima a la ambiental (35 °C) (Fernández-Merino 2013).

El óxido de grafeno también puede ser fotorreducido mediante el uso de fotocatalizadores. Los fotocatalizadores son normalmente partículas de materiales semiconductores, como por ejemplo dióxido de titanio, óxido de zinc o vanadato de bismuto.



En este caso, la absorción de radiación UV por parte del semiconductor genera huecos electrónicos en su banda de valencia y electrones fotoexcitados en su banda de conducción. En presencia de una especie química aceptora de huecos, por ejemplo, etanol, los electrones fotoexcitados pueden ser transferidos con cierta facilidad del semiconductor al óxido de grafeno, donde son utilizados para su reducción (Fernández-Merino 2013).

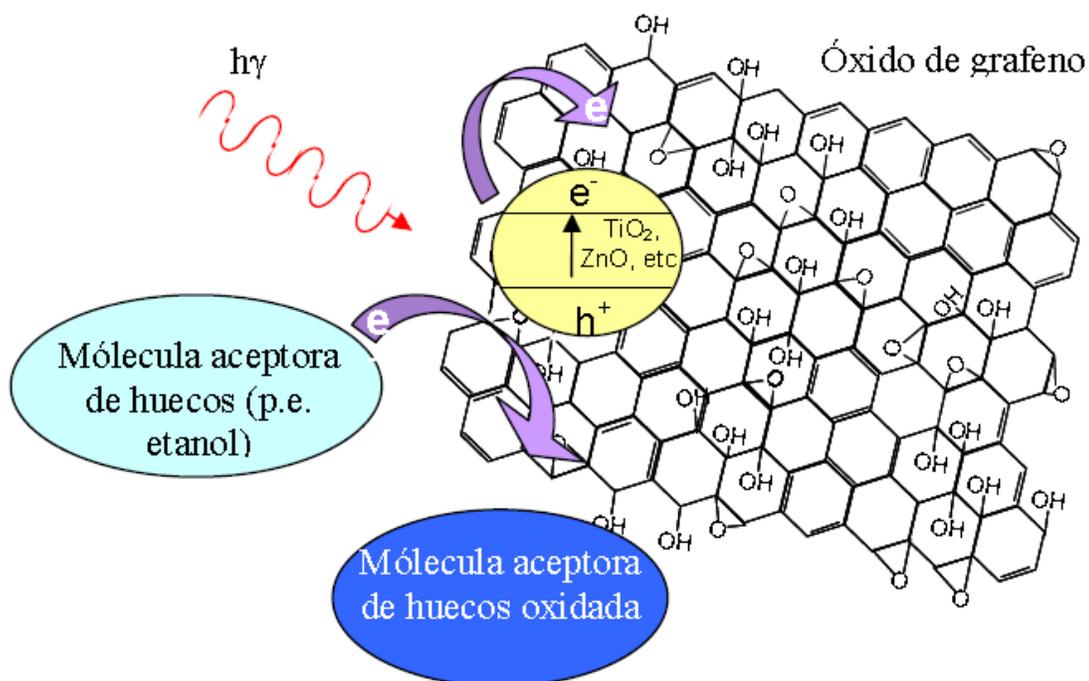


Figura 22. Esquema de reducción fotocatalítica del óxido de grafeno.

Fuente: (MERINO, 2013).

2.12.4. Reducción electroquímica: La reducción electroquímica del óxido de grafeno se basa en la transferencia de electrones que se produce al hacer pasar una corriente eléctrica a través de una celda electroquímica formada por un cátodo de óxido de grafeno y un electrodo inerte que actúa como ánodo, ambos sumergidos en un electrolito que puede ser acuoso u orgánico. El cátodo de óxido de grafeno consiste en un filme de dicho material depositado sobre un sustrato como, por ejemplo, óxido de estaño e indio, carbón vítreo u otros. El potencial de celda necesario para que se produzca la reducción depende del pH del electrolito, de forma que cuanto más bajo sea el pH, más favorable será la reacción, lo que ha llevado a algunos autores a proponer el siguiente mecanismo de reacción (Fernández-Merino 2013):



Se ha demostrado que el óxido de grafeno recupera parte de su conjugación electrónica sp^2 , aunque para que el grado de recuperación sea apreciable generalmente se eleva la temperatura de reacción o se somete a los productos a un proceso de curado térmico. Como ocurre con otros métodos de reducción, la reducción electroquímica no permite eliminar todos los grupos oxigenados del óxido de grafeno. Por ejemplo, los grupos carboxilo no se reducen electroquímicamente (Fernández-Merino 2013).

También se ha demostrado la posibilidad de obtener el grafeno a partir de grafito prístino mediante su exfoliación electroquímica. Para ello se utilizan electrodos de grafito como ánodo y cátodo, y como electrolito se utiliza una mezcla de agua y líquido iónico. Tras aplicarse el potencial necesario, del ánodo se desprenden láminas de grafeno funcionalizadas por el líquido iónico, que tras secarse pueden redispersarse en disolventes polares apróticos, como por ejemplo dimetilformamida (Fernández-Merino 2013).



2.13. técnicas de caracterización para el nanoreforzante:

2.13.1. La espectroscopia Raman: se basa en la dispersión inelástica de luz por parte de los sólidos. Cuando un haz de luz monocromática incide sobre una muestra, la mayoría de los fotones se dispersan elásticamente y por lo tanto con la misma frecuencia que la de los fotones incidentes (dispersión Rayleigh). Sin embargo, una pequeña fracción de los mismos es dispersada con frecuencias diferentes. Estos cambios de frecuencia son característicos de cada material e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

Entre los fotones dispersados a distinta frecuencia pueden darse dos situaciones:

- los fotones se dispersan a una frecuencia inferior a la de los incidentes, lo que implica que hubo una transferencia de energía de los fotones a la muestra (dispersión de Raman Stokes).
- los fotones se dispersan a una frecuencia superior a los incidentes, por lo que hay una transferencia de energía de la muestra a los fotones (dispersión de Raman anti- Stokes).

“La diferencia entre la frecuencia de los fotones incidentes y la de los fotones dispersados inelásticamente no puede ser cualquiera, sino que ha de coincidir con la frecuencia de alguno de los modos vibracionales o rotacionales del material en cuestión”.

Por ello, la espectroscopia Raman es muy utilizada en la caracterización estructural de sólidos (Marcela and Palacio n.d.).

2.13.2. Difracción de rayos x: Esta técnica permite evaluar el grado de orden estructural de los materiales de carbono. Cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra, interacciona con ella dando lugar a una dispersión de la radiación que depende de las distancias entre los distintos planos atómicos de la muestra. En la radiación electromagnética dispersada se



producen interferencias constructivas en direcciones espaciales muy definidas que cumplen la ley de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia interplanar de la familia de planos cristalográficos definida por los índices de Miller (hkl) y θ es el ángulo de dispersión de la radiación electromagnética. En condiciones ideales, la ley de Bragg predice que la difracción se produce a valores discretos del ángulo θ , pero en la práctica se produce un ensanchamiento alrededor de este ángulo debido a factores instrumentales y al tamaño finito de los cristales (Marcela and Palacio n.d.).

2.13.3. Microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM): En la microscopia electrónica de barrido un haz de electrones incide sobre la muestra e interacciona con ella, surgiendo electrones de distintos orígenes que pueden ser captados por diversos detectores, proporcionando variedad de información. Este tipo de microscopia proporciona mayor resolución que la microscopia óptica, ya que esta última está limitada por la longitud de onda de la luz visible (Marcela and Palacio n.d.).

2.13.4. Microscopia electrónica de transmisión (transmission electron microscopy, TEM): El microscopio electrónico de transmisión es un instrumento que aprovecha la Interacción entre un fino haz de electrones acelerados que incide sobre una muestra lo suficientemente delgada para que los electrones puedan atravesarla. Cuando los electrones colisionan con la muestra, parte son dispersados, otra parte son transmitidos y el resto da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos, como por ejemplo la emisión de luz. Todos estos fenómenos pueden utilizarse para obtener información sobre la naturaleza de la muestra,



pero son los transmitidos los utilizados por unas lentes para formar una imagen final de gran aumento del espécimen (Marcela and Palacio n.d.).

2.13.5. Microscopia de fuerza atómica: En el microscopio de fuerza atómica (AFM), una punta afilada situada en el extremo de una palanca flexible recorre la superficie de una muestra manteniendo constante una pequeña fuerza de interacción. El movimiento de barrido lo realiza un escáner piezo-eléctrico, y la interacción punta/muestra se monitoriza reflejando un láser en la parte trasera de la palanca, que se recoge en un detector fotodiodo. El fotodiodo está dividido en 4 segmentos, y las diferencias de voltaje entre los distintos segmentos (generalmente los 2 superiores respecto de los 2 inferiores) determinan con precisión los cambios en la inclinación o amplitud de oscilación de la punta (Marcela and Palacio n.d.).

“En el Servicio de Microscopía de la U.P.V. disponemos de los siguientes modos de trabajo”:

AFM de Contacto: “Mide la topografía deslizando la punta sobre la superficie de la muestra. Se puede realizar en aire y en medio líquido” (Marcela and Palacio n.d.).

AFM de Tapping: Mide la topografía tocando intermitentemente la superficie de la muestra con una punta oscilante. Se eliminan las fuerzas laterales y de presión que pueden dañar las muestras blandas y reducir la resolución de la imagen. Se puede realizar en aire y en medio líquido (Marcela and Palacio n.d.).

Imagen de Fase: Proporciona imágenes cuyo contraste está causado por diferencias en las propiedades de adhesión y viscoelasticidad de la superficie de la muestra. Se realiza en modo Tapping y se mide como el retraso en la fase de oscilación de la punta medido en el fotodiodo, con respecto al valor de fase de oscilación proporcionado por el piezo del soporte de la punta (Marcela and Palacio n.d.).



Microscopia de Efecto Túnel: “Mide la topografía de superficies conductoras utilizando una corriente de túnel que depende de la separación entre la punta y la superficie de la muestra” (Marcela and Palacio n.d.).

Fuerzas Magnéticas: “Mide el gradiente de distribución de fuerzas magnéticas por encima de la superficie de la muestra. Se lleva a cabo con el LiftMode para seguir la topografía de la muestra a una distancia fijada” (Marcela and Palacio n.d.).

LiftMode: Se trata de una técnica combinada de dos pasos. Por una parte, mide de forma separada, y en modo Tapping, la topografía de la muestra. Por otra parte, mide otra propiedad seleccionada (fuerzas magnéticas, eléctricas, etc.) utilizando la información topográfica para mantener la punta por encima de la superficie de la muestra a una altura constante (Marcela and Palacio n.d.).

Fuerzas Laterales: “Mide fuerzas de fricción entre la punta y la superficie de la muestra. En modo Contacto” (Marcela and Palacio n.d.).

Medidas Fuerza-Distancia: “Mide fuerzas repulsivas, de atracción y de adhesión entre punta y muestra durante el acercamiento, el contacto y la separación de ambas partes” (Marcela and Palacio n.d.).

Fuerza Volumen: “Realiza una serie de medidas puntuales de fuerza-distancia sobre un área determinada de la muestra. Con esas curvas de fuerza individuales en cada punto, muestra imágenes de variaciones de fuerza y topografía de la muestra” (Marcela and Palacio n.d.).

Electroquímica: “Mide los cambios de la superficie y las propiedades de los materiales conductores sumergidos en soluciones electrolito, al establecer gradientes o ciclos de intensidad-voltaje eléctrico” (Marcela and Palacio n.d.).



2.4 MARCO LEGAL

El desarrollo de materiales compuestos nanoreforzados es un campo de estudio relativamente nuevo el cual no tiene una normatividad estandarizada. Los textos citados y las metodologías implementadas se basan en trabajos de investigación realizados y reportados en la literatura.

Capítulo 3. Presupuesto

Tabla 4. Presupuesto.

Fuente: autores del proyecto

Capítulo 4. Metodología

La metodología se desarrolló a partir de cada objetivo específico, teniendo en cuenta los recursos y las actividades necesarias para su cumplimiento. Se desarrollo un material compuesto con propiedades piezoeléctricas basado en una matriz polimérica reforzada con grafeno, con el fin de ser utilizado como sensor o generador de energía eléctrica. Para tal fin se empleó la técnica de vaciado. El polímero utilizado se seleccionó de acuerdo a su constante piezoeléctrica.



TECNICAS DE CARACTERIZACION		HORAS	VALOR HORA	TOTAL
Análisis mediante Microscopia Raman		2	\$212.000	\$424.000
Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido SEM-EDS		2	\$200.000	\$400.000
Análisis mediante Difracción de Rayos X		Valor de la muestra	\$85.000	\$1020.000
MATERIALES E INSUMOS		CANTIDAD	VALOR	TOTAL
Grafito		10 gr	\$10.000	\$10.000
Ácido Clorhídrico		2.5 L	\$72.840	\$72.840
Ácido Nítrico		2.5 L	\$86.000	\$86.000
Ácido Sulfúrico		2.5 L	\$98.795	\$98.795
Cloruro de Fenilhidracina		500 gr	\$99.657	\$99.657
Polifluoruro de vinilideno		1 kg	\$950.000	\$950.000
Polianilina		1 kg	\$200.000	\$200.000
Persulfato de Amonio		1 kg	\$499.900	\$499.900
Dimetilformamida		1L	\$28.000	\$28.000
Pipetas de 10 ml		3	\$36.000	\$36000
Vasos de precipitado de 25 ml		2	\$18.000	\$18000
Erlenmeyer 100 ml		3	\$36.000	\$36000
Erlenmeyer 25 ml		2	\$16.000	\$16000
Papel aluminio		1	\$9.000	\$9000
Tubo de decantación		1	\$150.000	\$150000
USOS DE LOS EQUIPOS DE LABORATORIO		VALOR		TOTAL
Especie UPB	-Campana extractora de humos -cámara de vacío -Sonicador -Horno mufla -Plancha de agitación	\$2.000.000		\$2.000.000
Bibliografía		\$5.700.000		\$5.700.000
GASTOS SOSTENIMIENTO		\$8.000.000		\$8.000.000
SUMATORIA TOTAL				\$19.907.252



4.1. Síntesis del nanoreforzante mediante exfoliación por ultrasonido y reducción por el método químico del óxido de grafito

Para sintetizar el nanoreforzante pueden ser utilizados diferentes métodos los cuales fueron mencionados en el marco teórico. A continuación, se describe la ruta de preparación del nanoreforzante.



Actividad 1. Maceración del grafito: se tomaron minas de grafito (0.889 gr) y se maceraron

utilizando un mortero de porcelana hasta formar un polvillo muy fino.

Figura 23. Reactivos para la oxidación del grafito.

Fuente: Autor del proyecto.



Figura 25. Maceración del grafito.

Fuente: Autor del proyecto.

Actividad 2. Oxidación del grafito macerado: una vez macerado el grafito se depositó en una solución oxidante compuesta por: ácido sulfúrico(H_2SO_4), ácido clorhídrico (HCL) y ácido nítrico(HNO_3) en cantidades de 12 ml de H_2SO_4 , 3 ml de HCL y 1 ml de HNO_3 . Todo esto con el fin de adherir grupos OH a las capas que conforman el grafito (capas de grafeno) de forma que al separarse al ser sonicado no se volvieran a unir.



Figura 27. Solución oxidante.

Fuente: Autor del proyecto.

Actividad 3. Exfoliación del grafito oxidado: luego de tener el grafito en la solución oxidante se sonico por 15 minutos con el fin de separar las capas de grafeno utilizando la energía del sonido. (Al ser sonicado más tiempo se forma aglomeración del reforzante).



Actividad 4. Reducción del óxido de grafeno: Posterior a esto el óxido de grafeno se redujo mediante la utilización de cloruro de fenilhidracina para retirar la mayor parte de los grupos OH presentes en las láminas de grafeno y así obtener un grafeno más puro.



Figura 30. Reducción del óxido de grafeno.

Fuente: autor del proyecto.

Actividad 5. Lavado del grafeno: luego de ser reducido el grafeno es depositado en un separador para apartar el grafito que logro separarse en capas (grafeno) del que no logro separarse (grafito) en el proceso, mediante un lavado con agua destilada hasta tener un pH en el agua de 5.



Figura 31. Lavado del óxido de grafeno reducido.

Fuente: autor del proyecto.



Figura 32. Lavado del óxido de grafeno reducido.

Fuente: Autor del proyecto.

Actividad 6. Secado y recolección del grafeno: Una vez finalizado el proceso de separación el grafeno se depositó en un recipiente de vidrio y se introducido en un horno a 80 °C por 4 horas esto con el fin de eliminar la humedad presente en él, después de ser lavado. Luego este grafeno se raspo con una pala pequeña pues en el proceso de secado se adhirió a las paredes del biker y se depositó en una bolsa con sello para evitar su contaminación.



Figura 34. Secado del óxido de grafeno reducido.



Figura 33. Secado del óxido de grafeno reducido.

Actividad 7. Síntesis y mezcla de la poli anilina con el grafeno: se tomó un beaker y se agregaron 13 ml de monómero de anilina, 90 ml de HCl 1M; se tomó un segundo beaker y se agregaron 1,5 g de persulfato de amonio (APS), 60 ml de HCl 1 M y 1 g de óxido de grafeno reducido, este beaker se sometió a agitación ultrasónica para dispersar el grafeno y finalmente ambos beakers se enfriaron a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas, posteriormente se dejaron descongelar y se goteo lentamente el beaker 2 en el beaker 1 con agitación permanente a una temperatura de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. Posteriormente se hizo pasar la mezcla por papel filtro y se dejó secar. Una vez secada la mezcla se extrajo el polvillo formado.



Actividad 8. Elaboración del material compuesto mediante la técnica de vaciado: la mezcla de óxido de grafeno reducido con polianilina se dispersó en dimetilformamida solvente (DMF) (1 mg ml^{-1}) y se sonico por 4 horas a temperatura ambiente, el PVDF en polvo se disolvió en DMF (80 mg ml^{-1}) y se agito por 2 horas a una temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. entonces la mezcla de óxido de grafeno reducido con polianilina se agregó en la solución de PVDF y se dejó agitar por 30 minutos a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, posterior a esto se sonico por 10 minutos a temperatura ambiente y nuevamente se agito por 1 hora, luego se dejó en un cámara de vacío por 45 minutos para eliminar las burbujas que se formaron en el proceso de agitación, una vez eliminadas las burbujas se depositó la mezcla en unos moldes de vidrio y se dejaron en un horno por 24 horas a una temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Los films desarrollados tuvieron concentraciones de 0%, 0.1%, 0.3%, 0.5% y 0.7% del peso total del polímero.





Figura 37. Material compuesto obtenido. Fuente: autor del proyecto.

4.2 Anexos: además de la mezcla de grafeno con pani se utilizó nanotubos de carbono funcionalizados como reforzante para la elaboración de films con PVDF.

Actividad 9. Funcionalización de nanotubos de carbono para ser utilizados como refuerzo del PVDF en aras de mejorar sus propiedades piezoeléctricas:

se pesaron 500 gr de nanotubos de carbono y se depositaron en una solución oxidante compuesta de ácido nítrico (HNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) en cantidades de 25 ml para ambos ácidos, luego se dejó por 4 horas a contra flujo para evitar la evaporación del ácido. Transcurridas las 4 horas se depositaron los nanotubos en un separador para ser lavados con agua destilada con el fin de reducir la acides en la mezcla hasta obtener un PH de 5 en el agua. Se trabajaron mezclas de 0%, 0.1%, 0.3%, 0.5% y 0.7% del peso total del polímero por el mismo método mencionado en la actividad 8 de la metodología.



Figura 39. Funcionalización de los nanotubos de carbono.

Fuente: autor del proyecto



Figura 38. Funcionalización de los nanotubos de carbono.

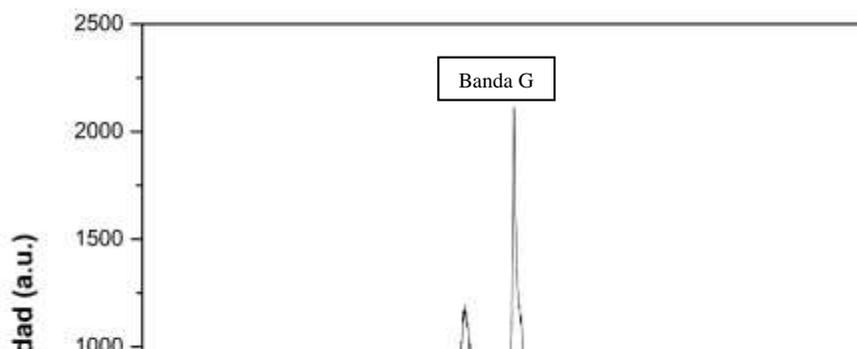
Fuente: autor del proyecto

Capítulo 5. Resultados y discusiones

5.1 Características físico-químicas del material grafénico desarrollado y de la mezcla rGO-polianilina

5.1.1 Caracterización por espectroscopia Raman

El material grafénico desarrollado y la mezcla de este con polianilina fueron caracterizados en un microscopio Raman de alta resolución HR800 Horiba - Jobin Yvon donde se obtuvieron los siguientes resultados:



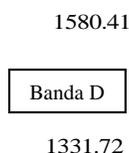


Figura 40. Espectro Raman para oxido de grafeno reducido, sintetizado por el método químico.

Fuente: autor del proyecto.

Según lo reportado en la literatura, tanto el óxido de grafeno como las nanoláminas de grafeno exhiben una banda D alrededor de 1335 cm^{-1} y una banda G alrededor de 1590 cm^{-1} , la banda D representa la banda desordenada asociada con defectos estructurales mientras que la banda G corresponde al enlace en el plano de la vibración de los pares de átomos de carbono sp^2 (García Martínez 2013). La banda G del óxido de grafeno reducido se localizó a 1580.41 cm^{-1} implicando una buena exfoliación de las capas de grafeno. El débil pico de la banda D indica una baja cantidad de estructura desordenada y defectos. La relación de intensidad de las bandas ID y IG (ID/IG) se toma comúnmente como una indicación de la calidad de materiales de carbono. La relación (ID/IG) del rGO fue 0.84 lo que sugiere que se efectuó una reducción en el óxido de grafeno, pero no en su totalidad es decir las láminas de grafeno tienen una cantidad significativa de grupos funcionales unidos a él (Xing et al. 2017).



1470.93

G
1161.5 D
1217

Figura 41. Espectro Raman para la mezcla de óxido de grafeno reducido (sintetizado por el método químico) con polianilina.

Fuente: autor del proyecto.

En el espectro Raman de la mezcla de Grafeno con Polianilina hubo cinco bandas representativas de las cuales dos de ellas revelaron la presencia de óxido de grafeno reducido, la banda D y G del grafeno a 1344.966 cm^{-1} y 1585.88 cm^{-1} respectivamente. La banda 1161.5 revela el doble anillo quinoide C-H, la banda 1217 revela las vibraciones de estiramiento C-N y la banda 1470.93 revela la vibración de estiramiento C=N según lo reportado en la literatura el espectro corresponde a la Polianilina en su fase esmeraldina que es su fase conductora (Duan et al. 2017).



5.1.2 Caracterización por rayos X

El material grafenico desarrollado y la mezcla de este con polianilina fueron caracterizados por rayos X utilizando un difractometro Rigaku MiniFlex Cu K α ($\lambda=1.542$ A) en el rango 2θ de 5° a 90° donde se obtuvieron los siguientes resultados:



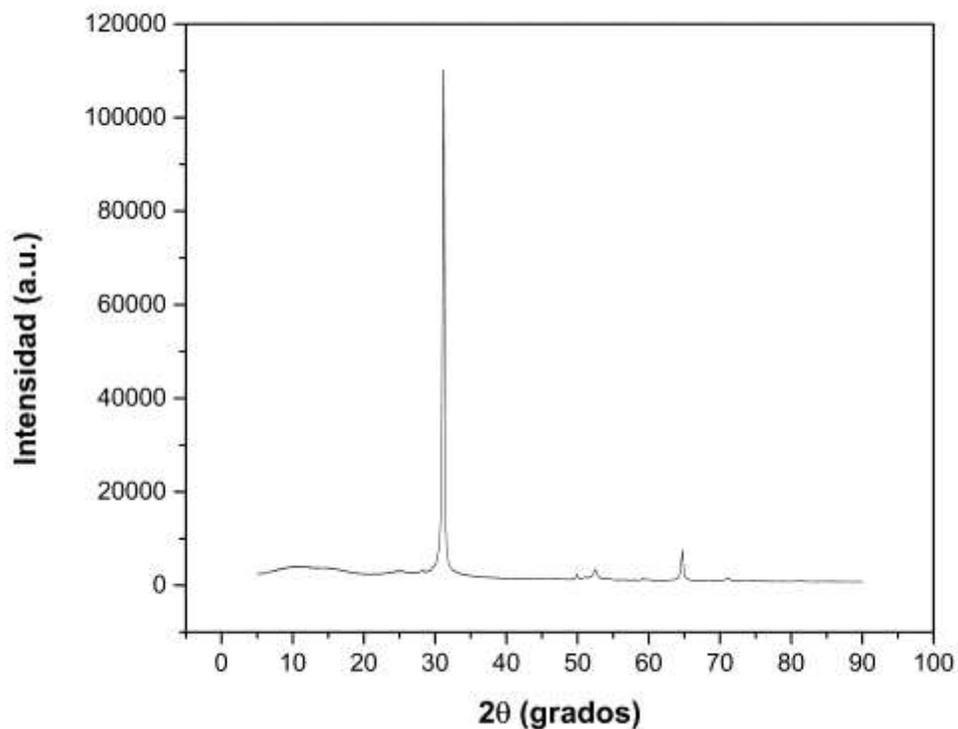


Figura 42. Patrón de difracción de RX para el grafito.

Fuente: autor del proyecto

La figura 40 muestra el patrón de difracción de rayos X del grafito y en él se observa un pico intenso con un ángulo de difracción 2θ de 28.1° el cual utilizando la ley de Bragg $n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$ nos indica que existe una separación entre planos de 3.28 \AA característica del material (Fernández-Merino 2013)(Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos 2012).

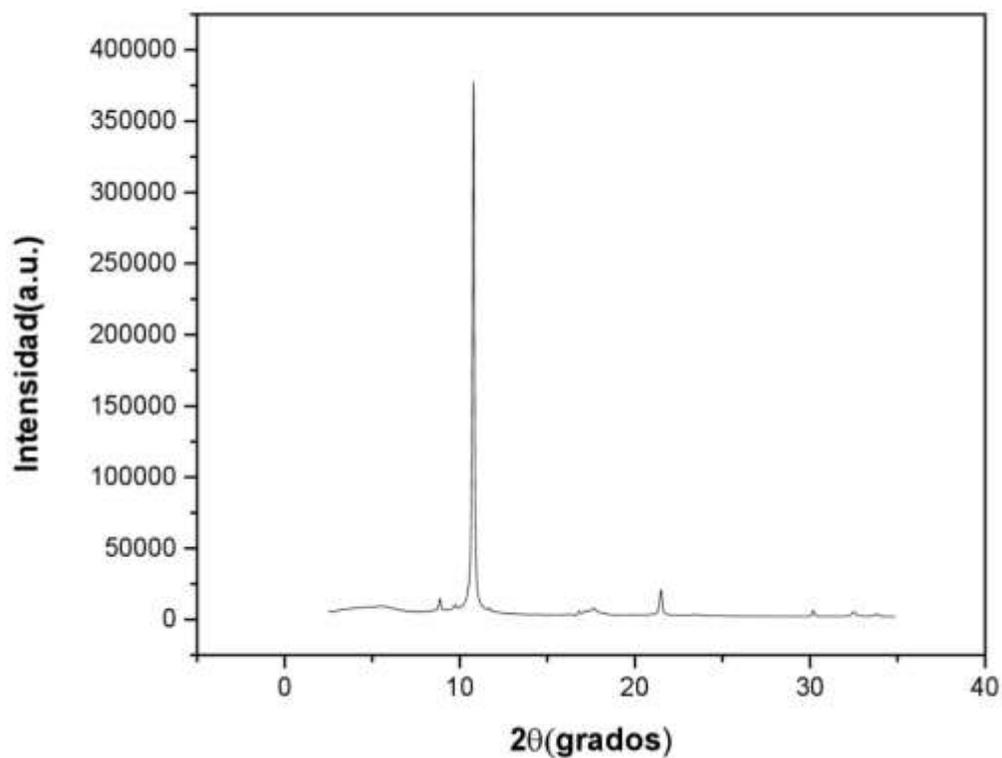


Figura 43. Patrón de difracción de RX para el óxido de grafeno reducido (sintetizado por el método químico).

Fuente: autor del proyecto.

La figura 41 muestra los patrones de difracción donde se evidencia una señal en el ángulo $2\theta=10.81^\circ$ correspondiente al plano (0 0 1) características de las muestras de óxido de grafeno sintetizadas por el método químico (Yag 2015).

5.1.3 Caracterización por SEM

El óxido de grafeno reducido desarrollado, los nanotubos de carbono, el polifluoruro de vinilideno y la mezcla del óxido de grafeno reducido con polianilina fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido utilizando un equipo JCM-6000PLUS de alto vacío con voltaje de accionamiento de 15 kv, corriente de sonda 7.475 nA, coeficiente de ajuste 0.3546 las muestras fueron colocadas en un porta muestras donde se le hizo un recubrimiento de oro para mejorar la conducción de los electrones irradiados y obtener así una mejor imagen de la muestra. De la prueba realizada se obtuvieron los siguientes resultados:

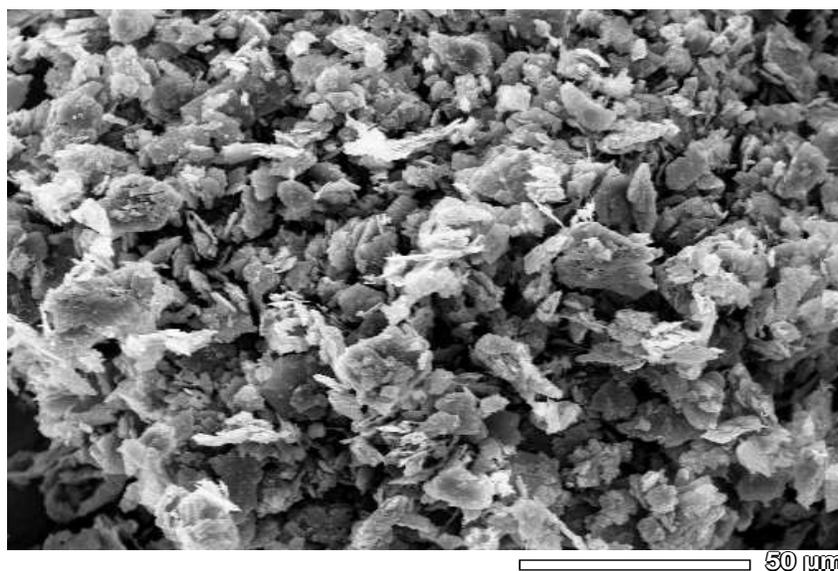


Figura 44. Imagen de SEM para el óxido de grafeno reducido. Fuente: autor del proyecto

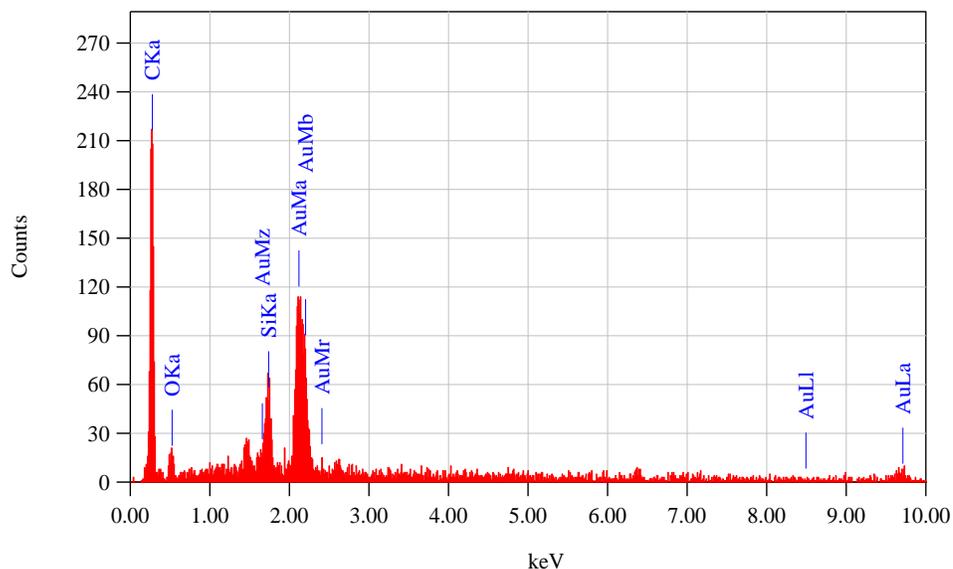


Figura 45. EDX-SEM composición química del óxido de grafeno reducido. Fuente: autor del proyecto





100 μm

Figura 46. Imagen SEM para la mezcla de óxido de grafeno reducido y polianilina.

Fuente: autor del proyecto.

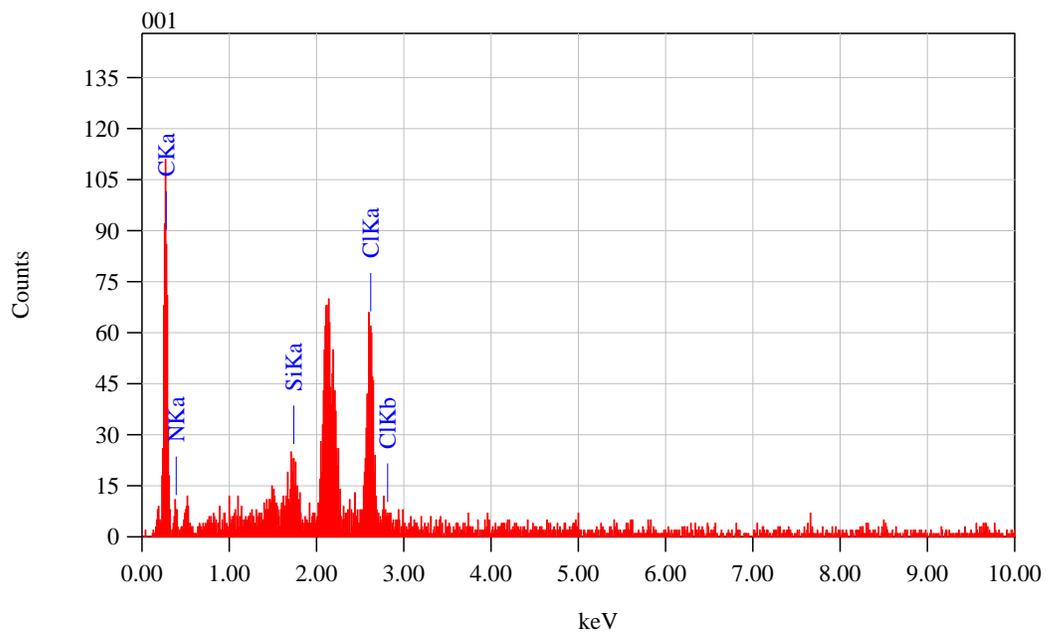


Figura 47. EDX-SEM composición química del óxido de grafeno reducido.

Fuente: autor del proyecto

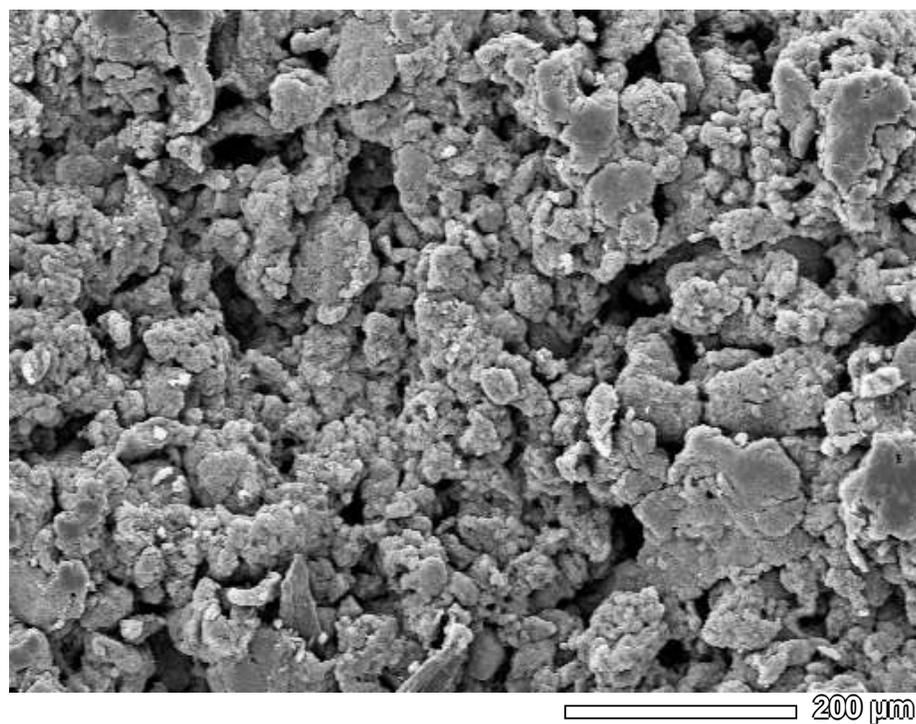


Figura 49. Imagen SEM para los nanotubos de carbono.

Fuente: autor del proyecto.

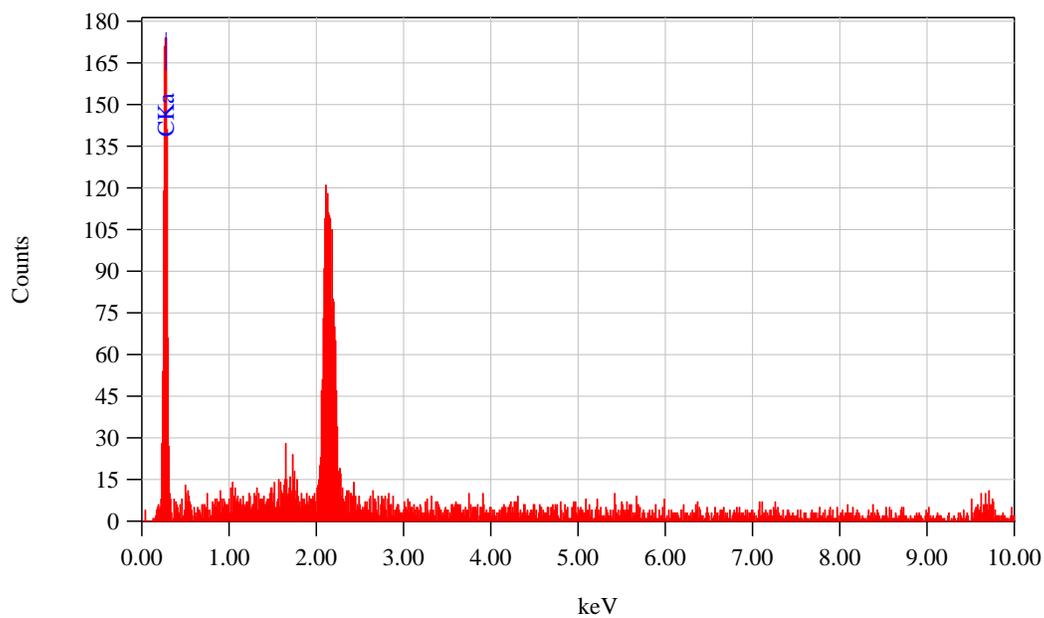


Figura 50. EDX-SEM composición química de los nanotubos de carbono funcionalizados.

Fuente: autor del proyecto

5.1.3.1 Porcentaje másico, atómico y composición química de los diferentes

nanoreforzantes utilizados

Tabla 5

Composición química del rGO

Elemento	%Masa	%Atómico
C	55,98	89,26
O	9,83	11,11
Si	2,7	1,74
Au	31,48	2,89
Total	100	100

Fuente: autor del proyecto.

Nota: C: carbono, O: oxígeno, Si: sílice, Au: oro.

Tabla 6

Composición química de la mezcla rGO-Pani

Elemento	%Masa	%Atómico
C	48,45	54,58
N	43,82	42,35
Si	1,08	0,52
Cl	6,67	2,55
Total	100	100

Fuente: autor del proyecto.

Nota: C: carbono, N: nitrógeno, Si: sílice, Cl: cloro.

Tabla 7

Composición química de los Nanotubos de carbono

Elemento	%Masa	%Atómico
C	100	100
Total	100	100

Fuente: autor del proyecto.

Nota: C: carbono.



5.2 Caracterización de compuesto mediante las siguientes técnicas:

5.2.1 Caracterización del compuesto mediante rayos X

El material compuesto desarrollado se caracterizó por rayos X utilizando un difractómetro Rigaku MiniFlex Cu $K\alpha$ ($\lambda=1542$ A) en el rango 2θ de 5° a 90° donde se obtuvieron los siguientes resultados:

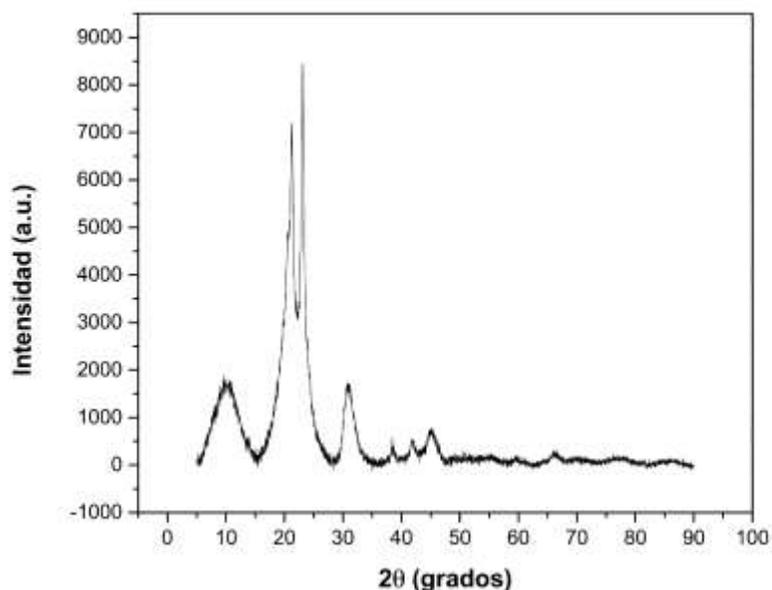


Figura 51. Patrón de difracción de RX para el PVDF en polvo.

Fuente: autor del proyecto.

La figura 48 muestra los patrones de difracción del PVDF en polvo el cual presenta unos picos de difracción en el eje de 2θ (18.27° , 20.23° , 27.87° , 38.88°). los picos difractados a 18.27° , 27.87° y 38.88° corresponden a la fase α en los planos (0 2 0), (0 2 1) y (0 0 2), respectivamente. El pico de difracción a $2\theta = 20.23^\circ$ es asignado al conjunto de plano (1 1 0) y (2 0 0) de la fase β (Arenas et al. 2010).

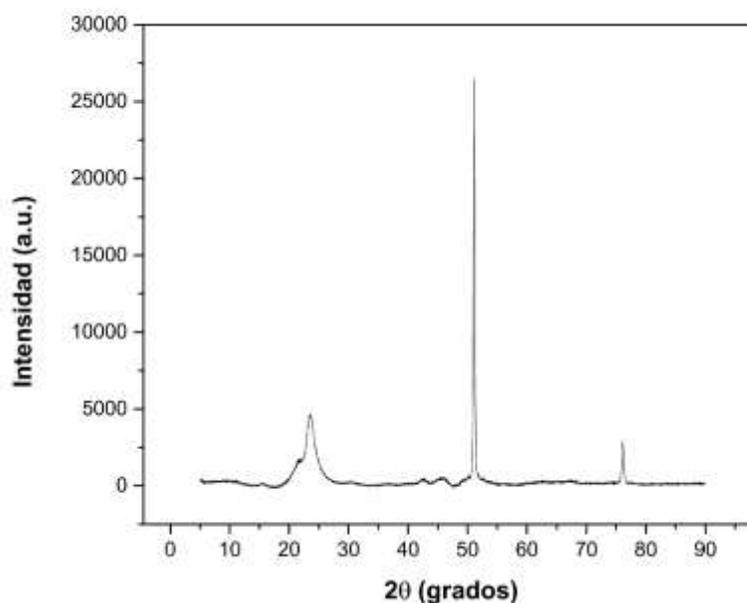


Figura 52. Patrón de difracción de RX para el PVDF a 60° en el proceso de fabricación.

Fuente: autor del proyecto.

La figura 49 muestra los patrones de difracción del PVDF precalentado a una temperatura de 60°. Tomando en cuenta la intensidad de los principales picos de difracción de las fases α , a $2\theta=18.271^\circ$ y β , a $2\theta=20.23^\circ$ del PVDF del polvo podemos determinar la relación α/β para determinar el porcentaje de la fase en la película obtenida (Arenas et al. 2010).

$$\% \text{ fase } \beta = (\alpha/\beta_{\text{PVDF polvo}} - \alpha/\beta_{\text{PVDF a } 60^\circ}) * 100$$

$$\% \text{ fase } \beta = (0.85085 - 0.3539) * 100 = 45.61\%$$

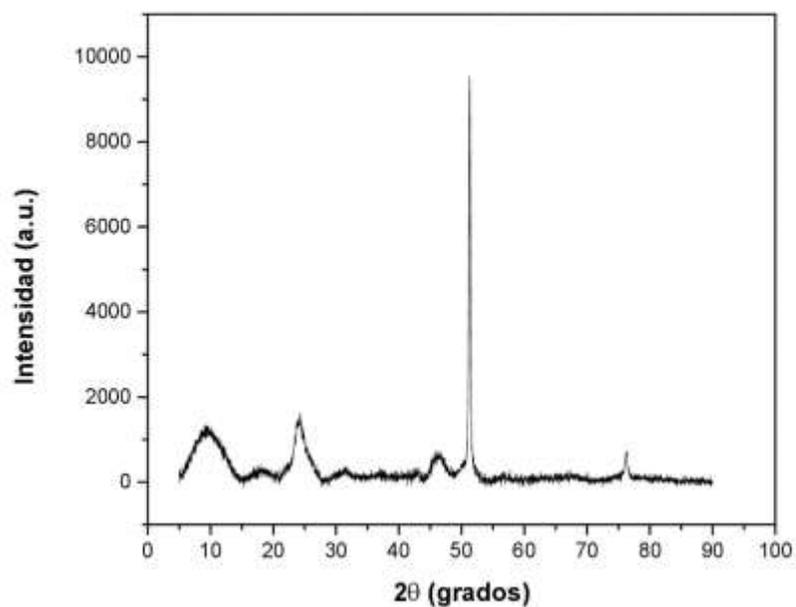


Figura 53. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Grafeno-Pani al 0.1% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

La figura 50 muestra los patrones de difracción de la mezcla de PVDF Grafeno-pani al 0.1% del wt. Tomando en cuenta la intensidad de los principales picos de difracción de las fases α , a $2\theta=18.271^\circ$ y β , a $2\theta=20.23^\circ$ del PVDF del polvo podemos determinar la relación α/β para determinar el porcentaje de la fase en la película obtenida (Arenas et al. 2010).

$$\% \text{ fase } \beta = (\alpha/\beta \text{ PVDF polvo} - \alpha/\beta \text{ PVDF Grafeno-Pani al 0.1\%}) * 100$$

$$\% \text{ fase } \beta = (0.85 - 0.30) * 100 = 55 \%$$

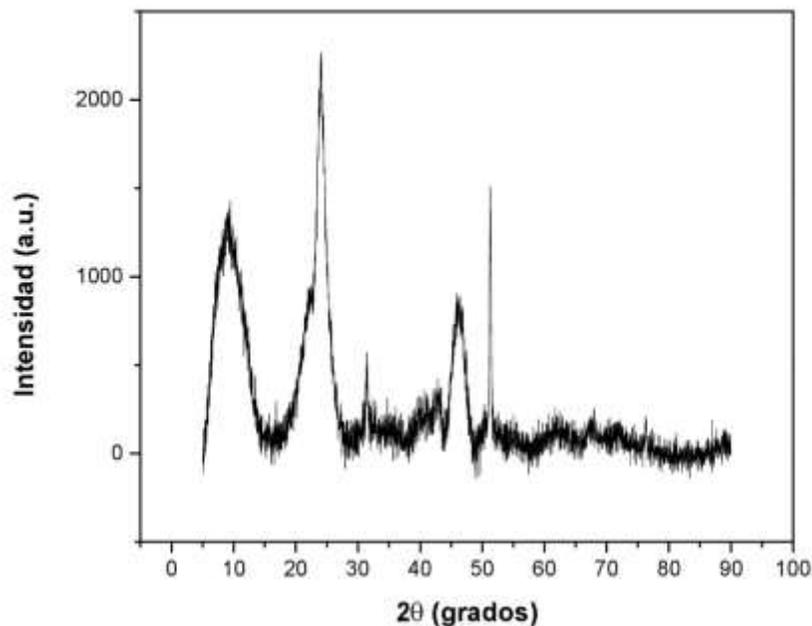


Figura 54. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Grafeno-Pani al 0.3% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

La figura 51 muestra los patrones de difracción de la mezcla de PVDF Grafeno-pani al 0.3% del wt. Tomando en cuenta la intensidad de los principales picos de difracción de las fases α , a $2\theta=18.271^\circ$ y β , a $2\theta=20.23^\circ$ del PVDF del polvo podemos determinar la relación α/β para determinar el porcentaje de la fase en la película obtenida (Arenas et al. 2010).

$$\% \text{ fase } \beta = (\alpha/\beta \text{ PVDF polvo} - \alpha/\beta \text{ PVDF Grafeno-Pani al 0.3\%}) * 100$$

$$\% \text{ fase } \beta = (0.85 - 0.4126) * 100 = 51 \%$$

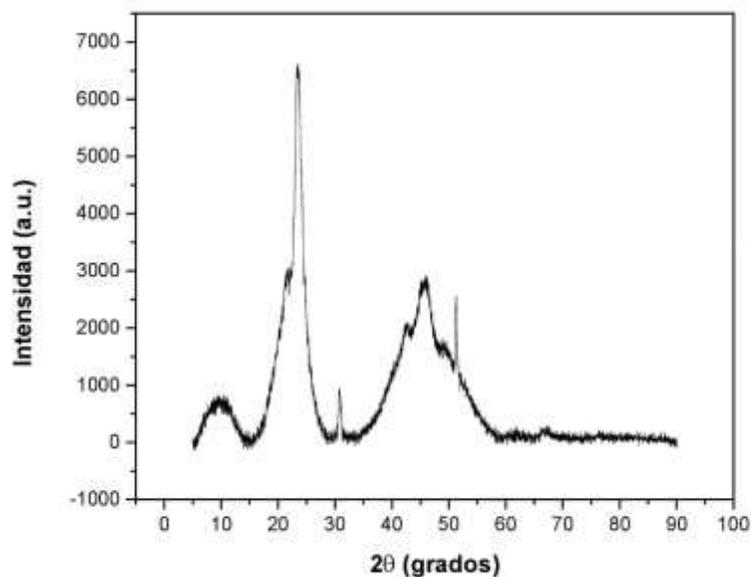


Figura 55. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Grafeno-Pani al 0.5% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

La figura 52 muestra los patrones de difracción de la mezcla de PVDF Grafeno-pani al 0.5% del wt. Tomando en cuenta la intensidad de los principales picos de difracción de las fases α , a $2\theta=18.271^\circ$ y β , a $2\theta=20.23^\circ$ del PVDF del polvo podemos determinar la relación α/β para determinar el porcentaje de la fase en la película obtenida (Arenas et al. 2010).

$$\% \text{ fase } \beta = (\alpha/\beta \text{ PVDF polvo} - \alpha/\beta \text{ PVDF Grafeno-Pani al 0.5\%}) * 100$$

$$\% \text{ fase } \beta = (0.85 - 0.4505) * 100 = 39 \%$$

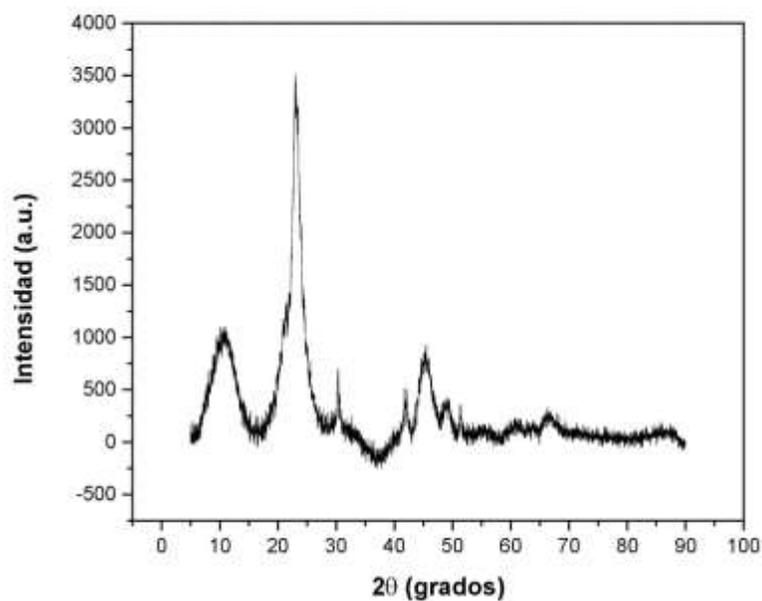


Figura 56. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Grafeno-Pani al 0.7% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

La figura 53 muestra los patrones de difracción de la mezcla de PVDF Grafeno-pani al 0.7% del wt. Tomando en cuenta la intensidad de los principales picos de difracción de las fases α , a $2\theta=18.271^\circ$ y β , a $2\theta=20.23^\circ$ del PVDF del polvo podemos determinar la relación α/β para determinar el porcentaje de la fase en la película obtenida (Arenas et al. 2010).

$$\% \text{ fase } \beta = (\alpha/\beta_{\text{PVDF polvo}} - \alpha/\beta_{\text{PVDF Grafeno-Pani al 0.7\%}}) * 100$$

$$\% \text{ fase } \beta = (0.85 - 0.45) * 100 = 37 \%$$

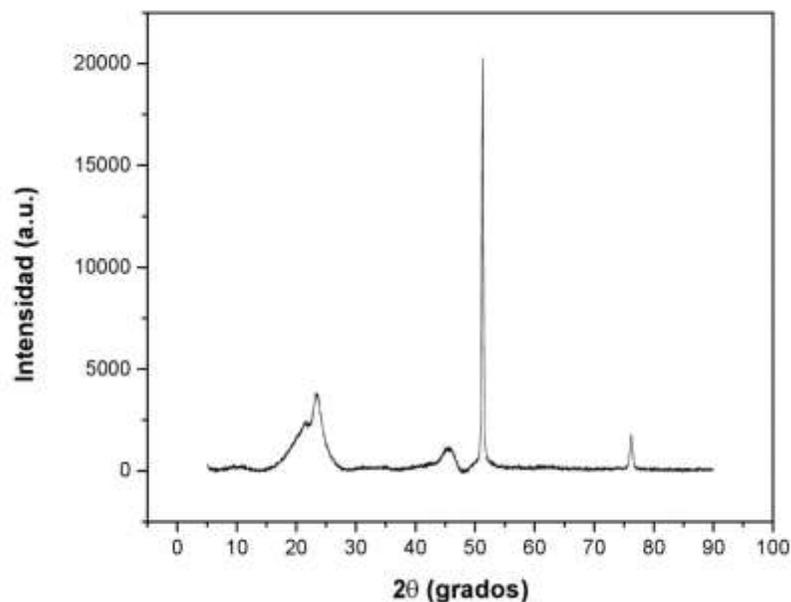


Figura 57. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Nanotubos de carbono al 0.1% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

La figura 54 muestra los patrones de difracción de la mezcla de PVDF-Nanotubos de carbono al 0.1% del wt. Tomando en cuenta la intensidad de los principales picos de difracción de las fases α , a $2\theta=18.271^\circ$ y β , a $2\theta=20.23^\circ$ del PVDF del polvo podemos determinar la relación α/β para determinar el porcentaje de la fase en la película obtenida (Arenas et al. 2010).

$$\% \text{ fase } \beta = (\alpha/\beta_{\text{PVDF polvo}} - \alpha/\beta_{\text{PVDF-Nanotubos de carbono al 0.1\%}}) * 100$$

$$\% \text{ fase } \beta = (0.85 - 0.62) * 100 = 22 \%$$

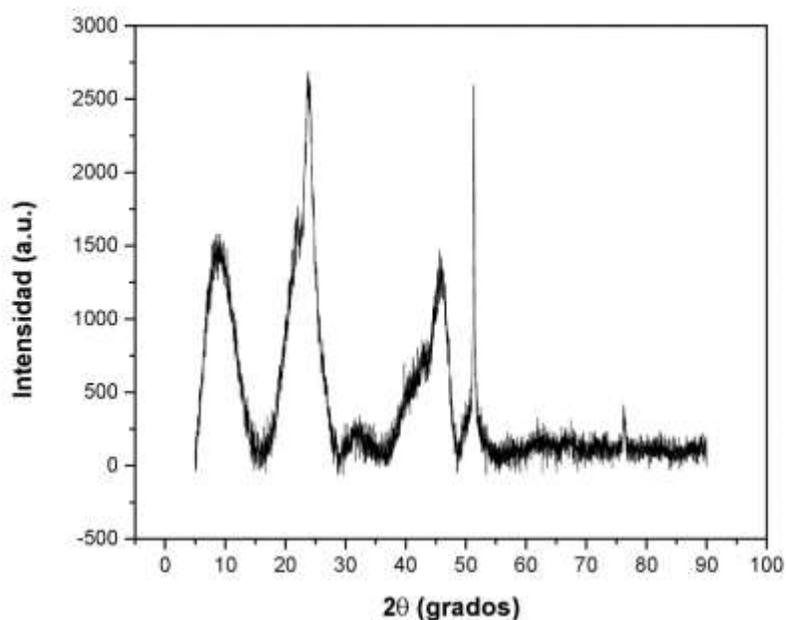


Figura 58. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Nanotubos de carbono al 0.3% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

La figura 55 muestra los patrones de difracción de la mezcla de PVDF-Nanotubos de carbono al 0.3% del wt. Tomando en cuenta la intensidad de los principales picos de difracción de las fases α , a $2\theta=18.271^\circ$ y β , a $2\theta=20.23^\circ$ del PVDF del polvo podemos determinar la relación α/β para determinar el porcentaje de la fase en la película obtenida (Arenas et al. 2010).

$$\% \text{ fase } \beta = (\alpha/\beta_{\text{PVDF polvo}} - \alpha/\beta_{\text{PVDF-Nanotubos de carbono al 0.3\%}}) * 100$$

$$\% \text{ fase } \beta = (0.85 - 0.60) * 100 = 25 \%$$

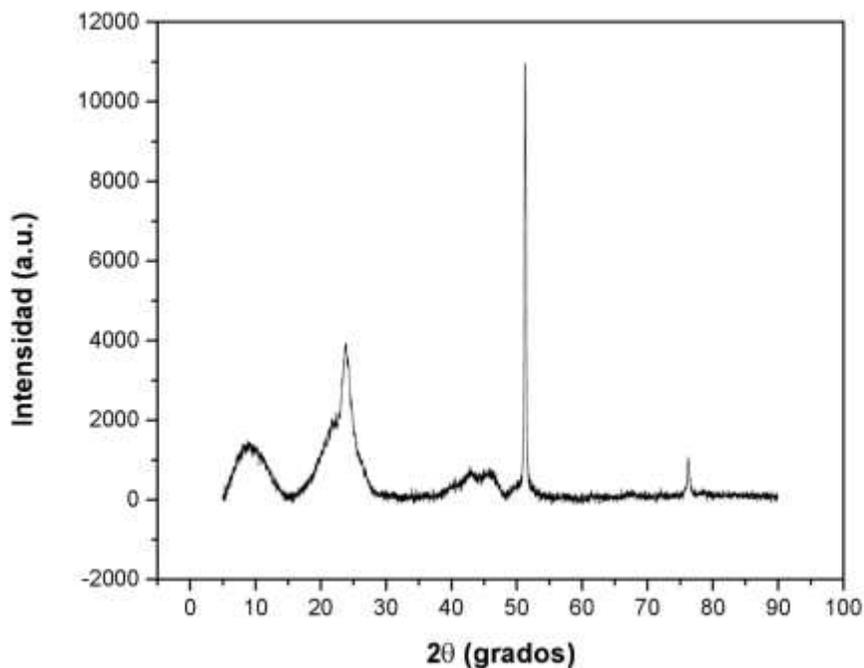


Figura 59. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Nanotubos de carbono al 0.5% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

La figura 56 muestra los patrones de difracción de la mezcla de PVDF-Nanotubos de carbono al 0.5% del wt. Tomando en cuenta la intensidad de los principales picos de difracción de las fases α , a $2\theta=18.271^\circ$ y β , a $2\theta=20.23^\circ$ del PVDF del polvo podemos determinar la relación α/β para determinar el porcentaje de la fase en la película obtenida (Arenas et al. 2010).

$$\% \text{ fase } \beta = (\alpha/\beta \text{ PVDF polvo} - \alpha/\beta \text{ PVDF-Nanotubos de carbono al 0.5\%}) * 100$$

$$\% \text{ fase } \beta = (0.85 - 0.475) * 100 = 37 \%$$

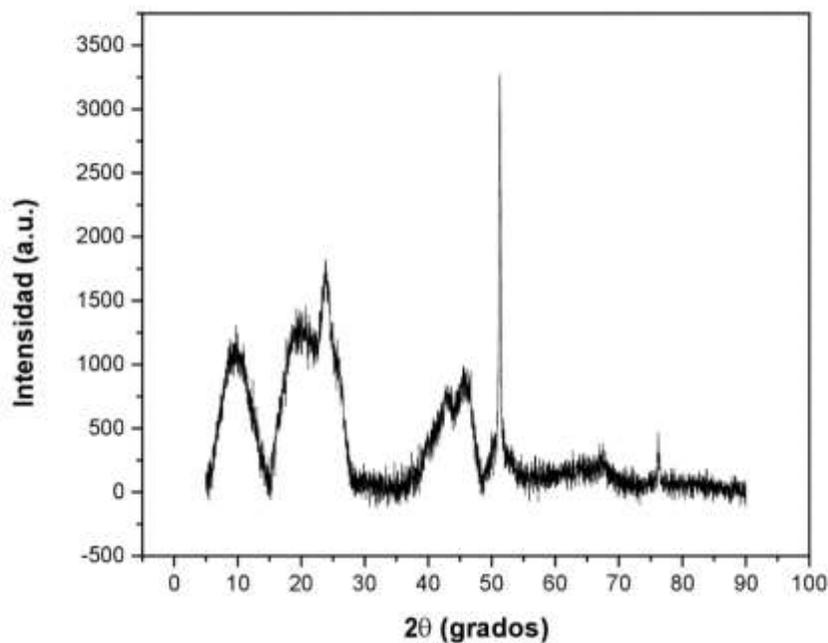


Figura 60. Patrón de difracción de RX para el compuesto de PVDF-Nanotubos de carbono al 0.7% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

La figura 57 muestra los patrones de difracción de la mezcla de PVDF-Nanotubos de carbono al 0.7% del wt. Tomando en cuenta la intensidad de los principales picos de difracción de las fases α , a $2\theta=18.271^\circ$ y β , a $2\theta=20.23^\circ$ del PVDF del polvo podemos determinar la relación α/β para determinar el porcentaje de la fase en la película obtenida (Arenas et al. 2010).

$$\% \text{ fase } \beta = (\alpha/\beta_{\text{PVDF polvo}} - \alpha/\beta_{\text{PVDF-Nanotubos de carbono al 0.7\%}}) * 100$$

$$\% \text{ fase } \beta = (0.85 - 0.68) * 100 = 16.4 \%$$

Tabla 8
Formación de la fase β

Compuesto	%fase β
PVDF precalentado a 60°	45,61
PVDF rGO-Pani 0,1%	55
PVDF rGO-Pani 0,3%	51
PVDF rGO-Pani 0,5%	39
PVDF rGO-Pani 0,7%	37
PVDF Nanotubos de carbono 0,1%	22
PVDF Nanotubos de carbono 0,3%	25
PVDF Nanotubos de carbono 0,5%	27
PVDF Nanotubos de carbono 0,7%	16,4

Fuente: autor del proyecto

Como se muestra en la tabla 8. Se presenta un mayor porcentaje en la formación de la fase β en las películas de PVDF Grafeno-Pani con respecto a las reforzadas con Nanotubos de carbono. Los films de PVDF Grafeno-Pani al 0.1% y 0.3% del wt son los que presentan una mayor formación de la fase β .



5.2.2 caracterización por SEM

El compuesto fue caracterizado por microscopia electrónica de barrido utilizando un equipo JCM-6000PLUS de alto vacío con voltaje de accionamiento de 15 kv, corriente de sonda 7.475 nA, coeficiente de ajuste 0.3546 las muestras fueron colocadas en un porta muestras donde se le hizo un recubrimiento de oro para mejorar la conducción de los electrones irradiados y obtener así una mejor imagen de la muestra. De la prueba realizada se obtuvieron los siguientes resultados:

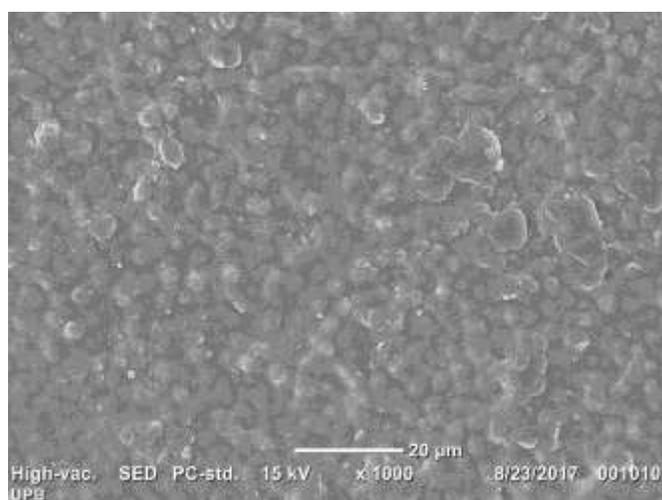


Figura 61. Imagen SEM para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.1% del wt. Fuente: autor del proyecto

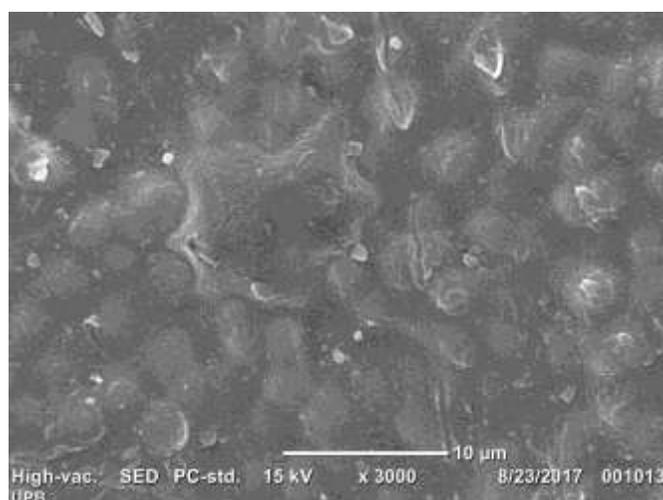


Figura 63. Imagen SEM para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.1% del wt. Fuente: autor del proyecto

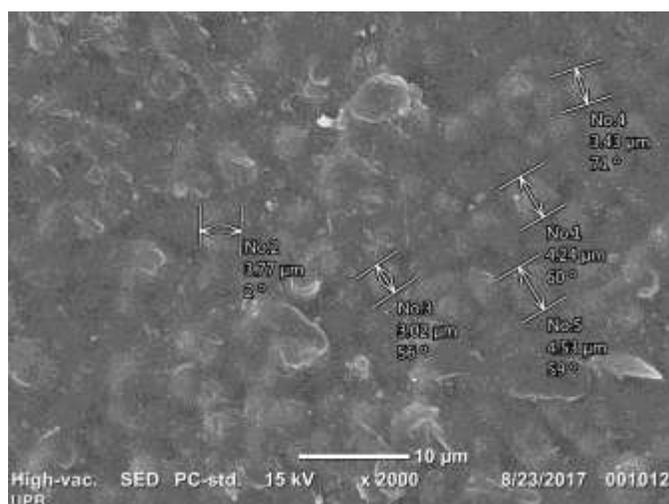


Figura 62. Imagen SEM para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.1% del wt. Fuente: autor del proyecto

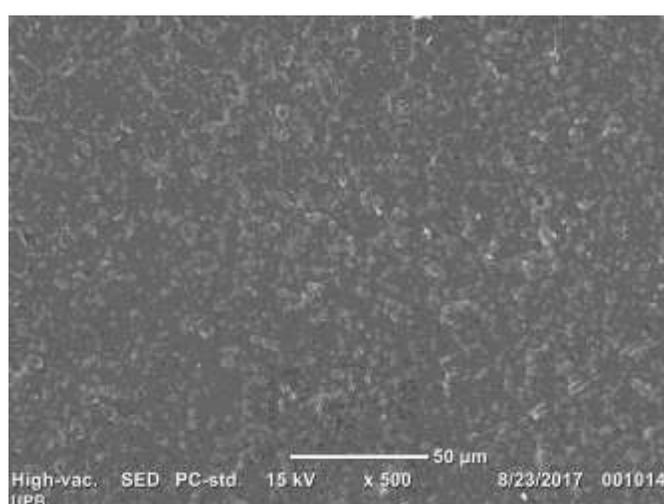


Figura 64. Imagen SEM para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.1% del wt. Fuente: autor del proyecto

5.2.2.1 Imágenes SEM PVDF-Nanotubos de carbono al 0.3% del wt.

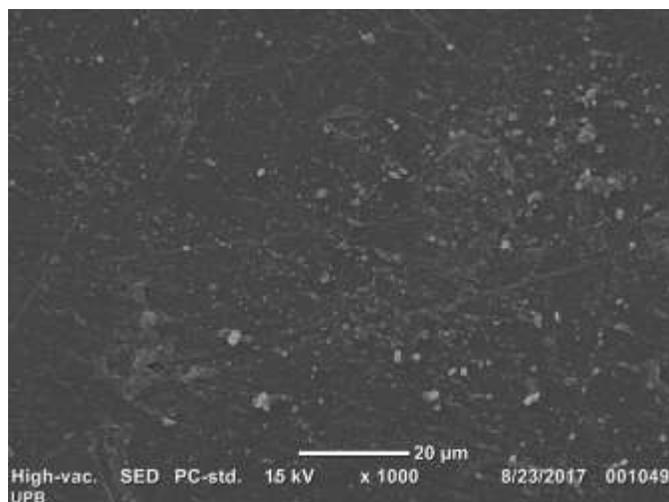


Figura 66 Imagen SEM para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.3% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

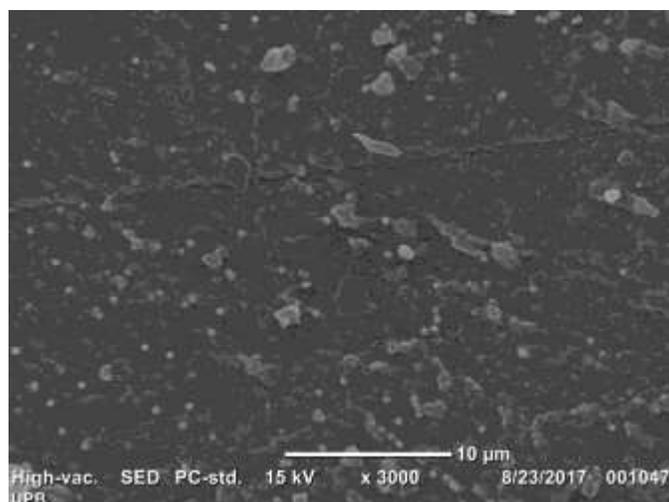


Figura 65. Imagen SEM para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.3% del wt.

Fuente: autor del proyecto

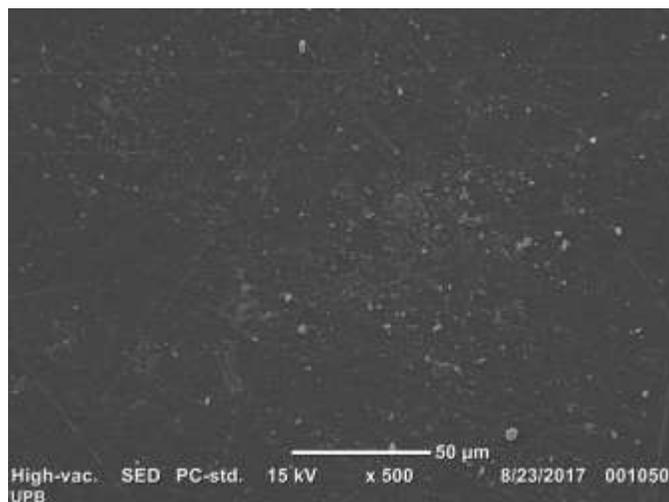


Figura 68. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.3% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

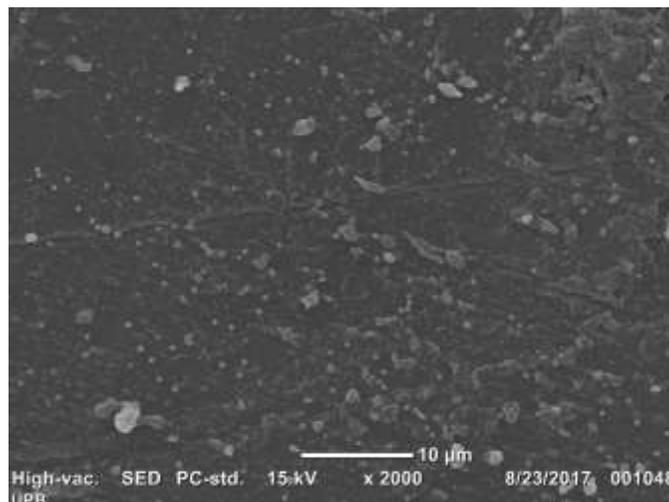


Figura 67. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.3% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

5.2.2.2 Imagen SEM PVDF-Nanotubos de carbono al 0.5% del wt

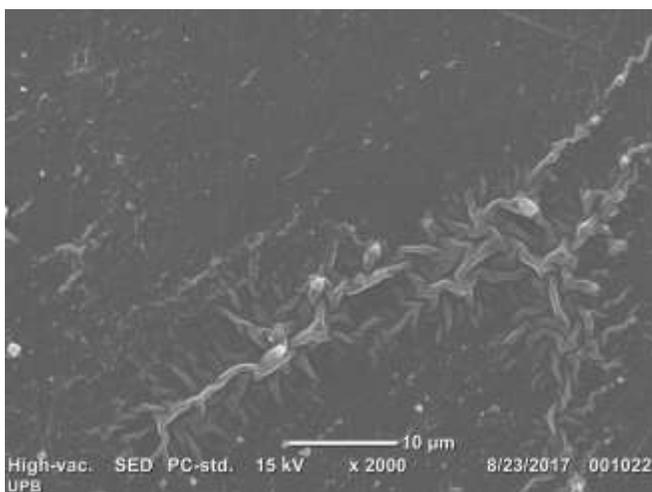


Figura 70. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.5% del wt..

Fuente: autor del proyecto.

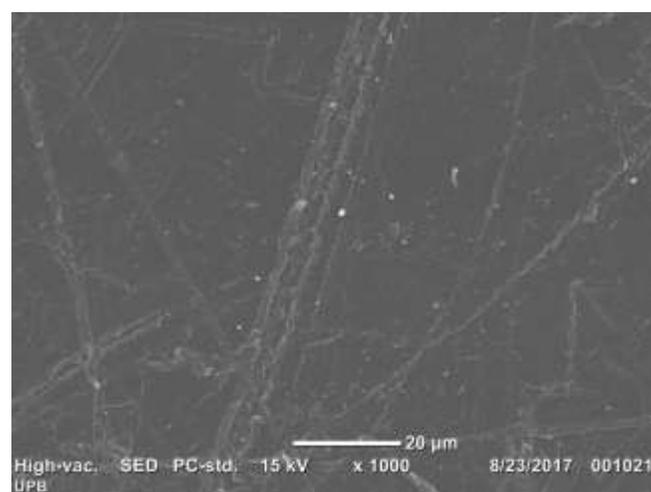


Figura 69. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.5% del wt..

Fuente: autor del proyecto.

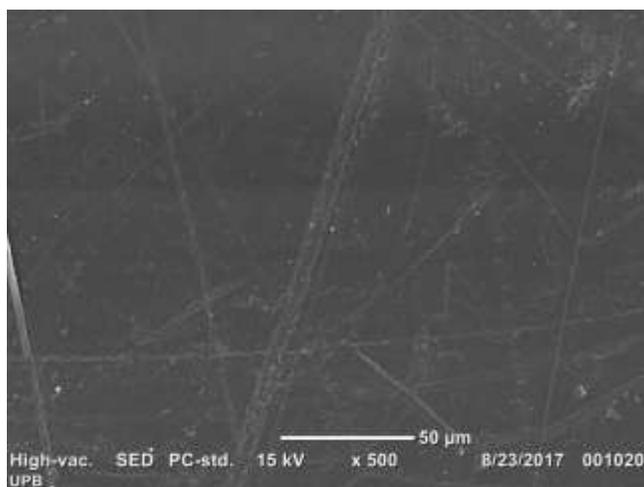


Figura 72. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.5% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

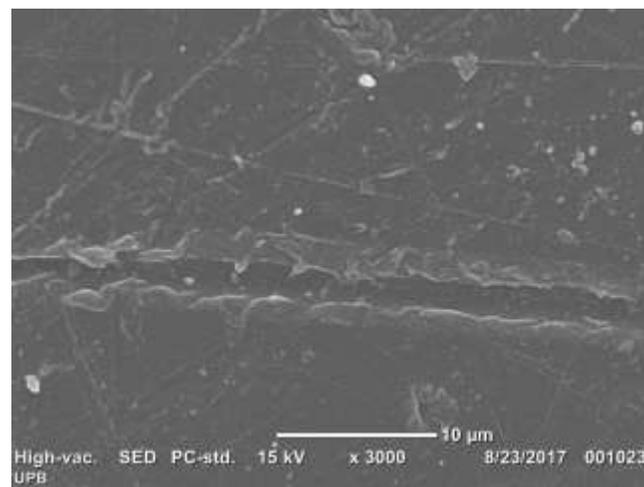


Figura 71. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.5% del wt

Fuente: autor del proyecto.

5.2.2.3 Imagen SEM PVDF-Nanotubos de carbono al 0.7% del wt

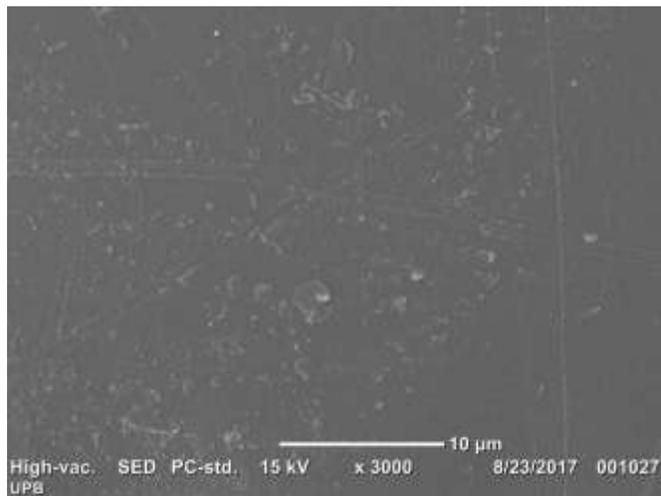


Figura 74. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.7% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

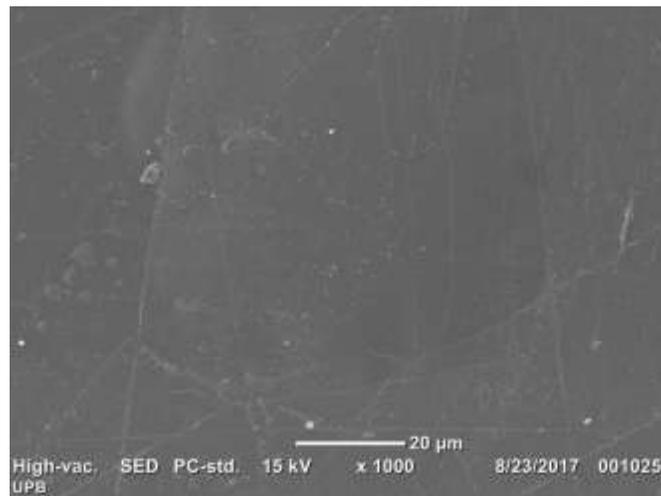


Figura 73. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.7% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

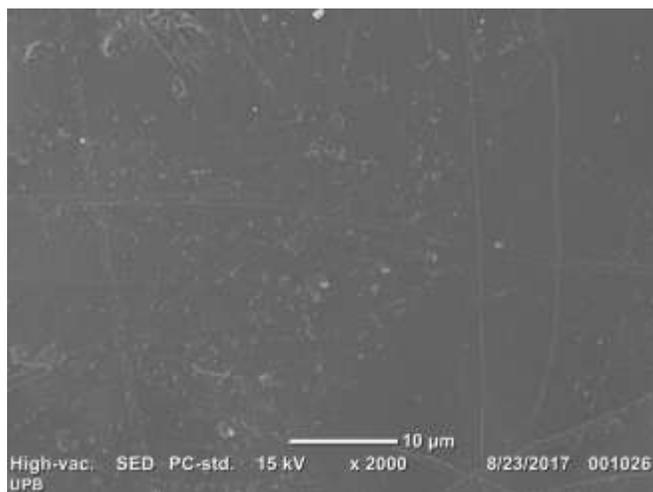


Figura 76. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.7% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

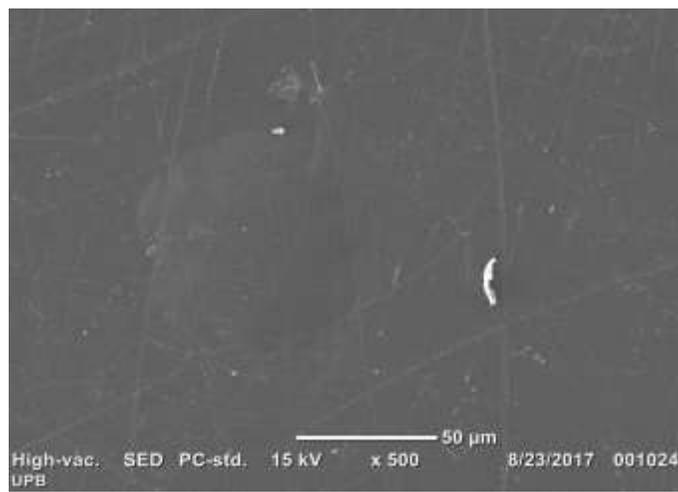


Figura 75. Imagen sem para la mezcla de PVDF y nanotubos de carbono al 0.7% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

5.2.2.4 Imagen SEM del PVDF-Grafeno-Pani al 01% del wt

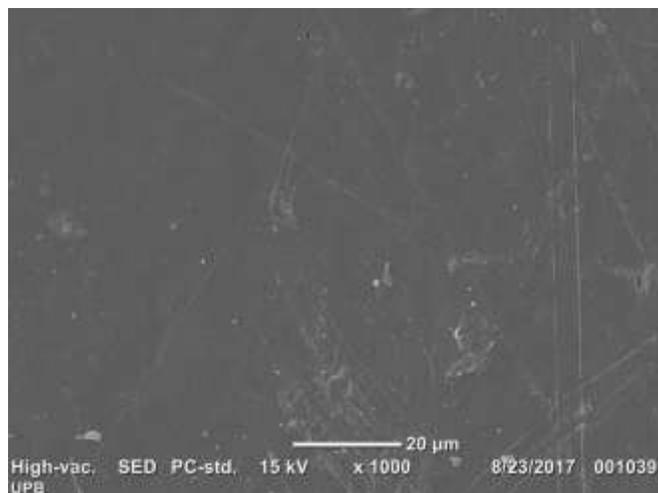


Figura 78. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.1% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

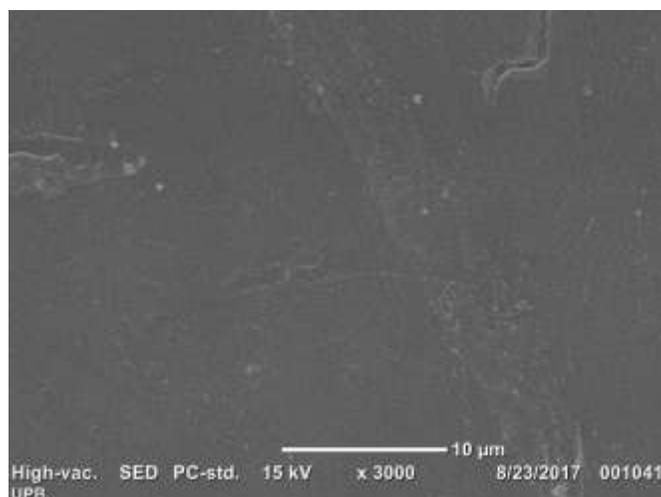


Figura 77. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.1% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

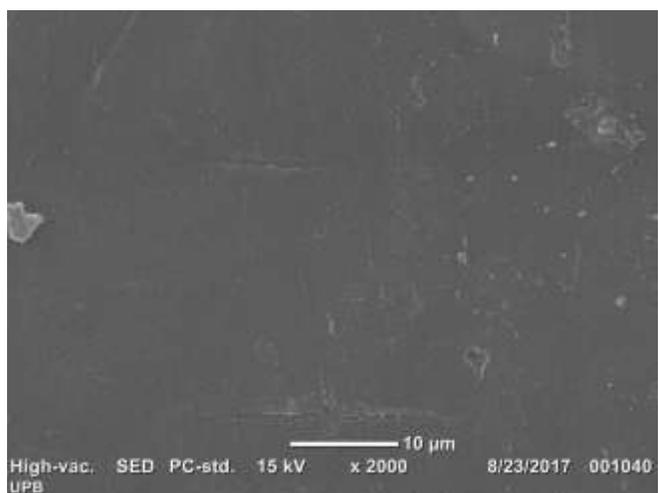


Figura 80. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.1% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

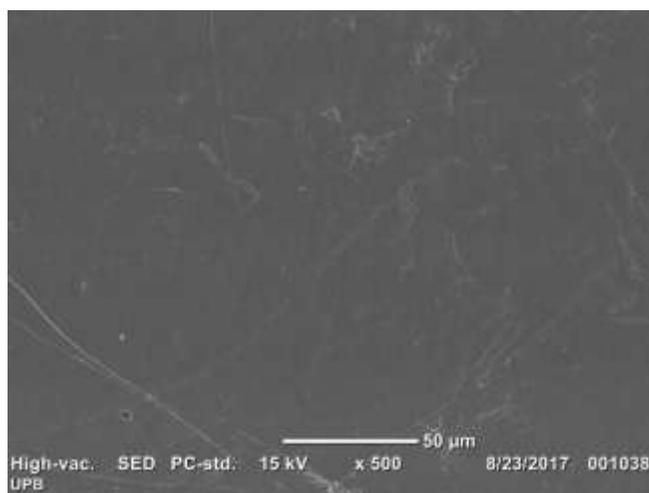


Figura 79. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.1% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

5.2.2.5 Imagen SEM del PVDF-Grafeno-Pani al 0.3% del wt

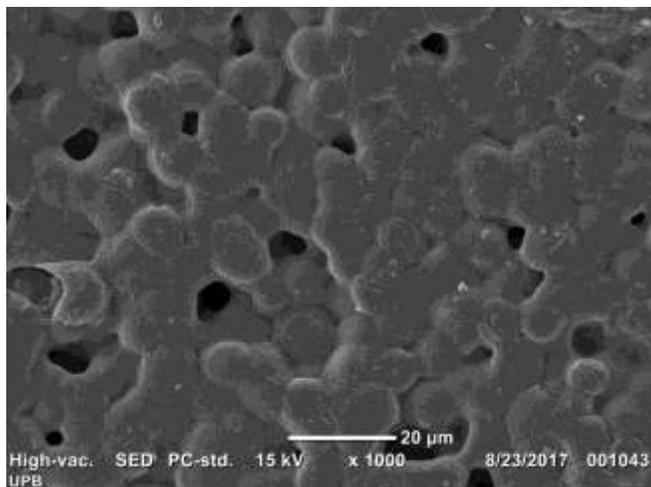


Figura 81. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.3% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

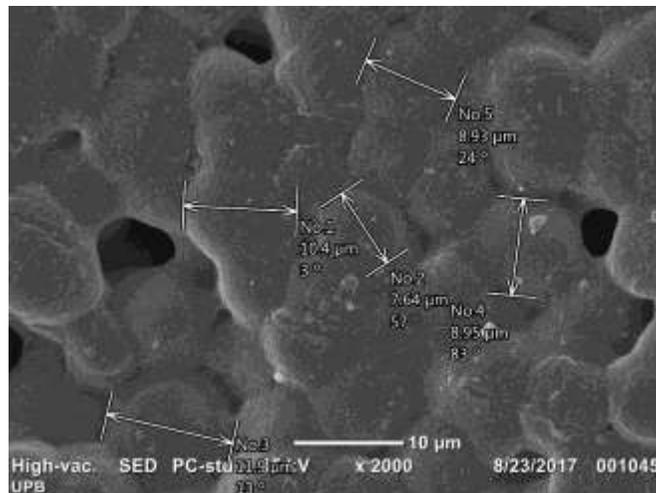


Figura 82. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.3% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

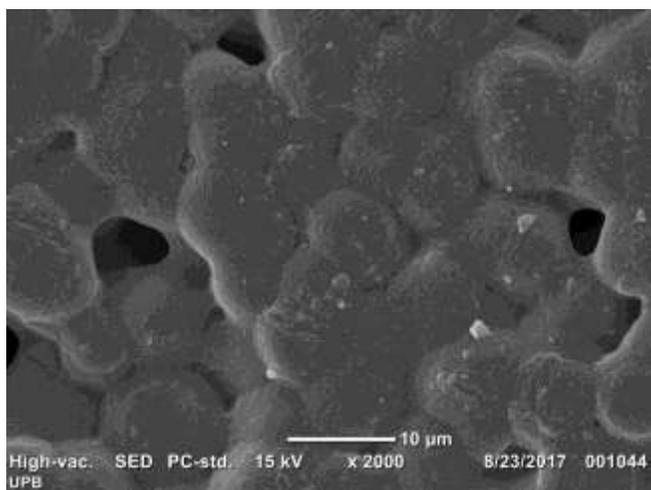


Figura 84. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.3% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

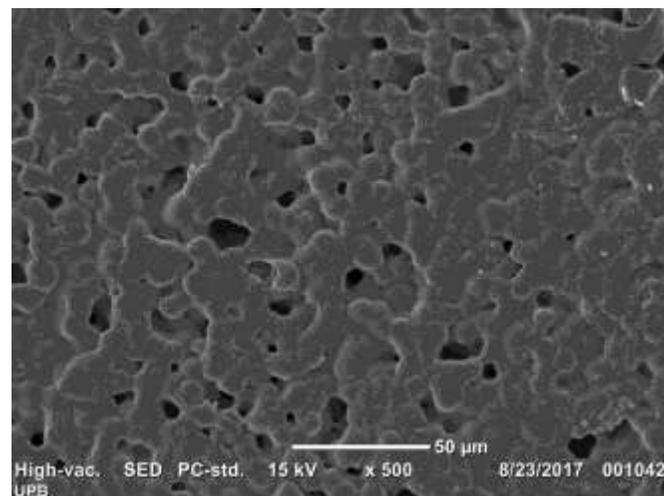


Figura 83. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.3% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

5.2.2.6 Imagen SEM del PVDF-Grafeno-Pani al 0.5% del wt

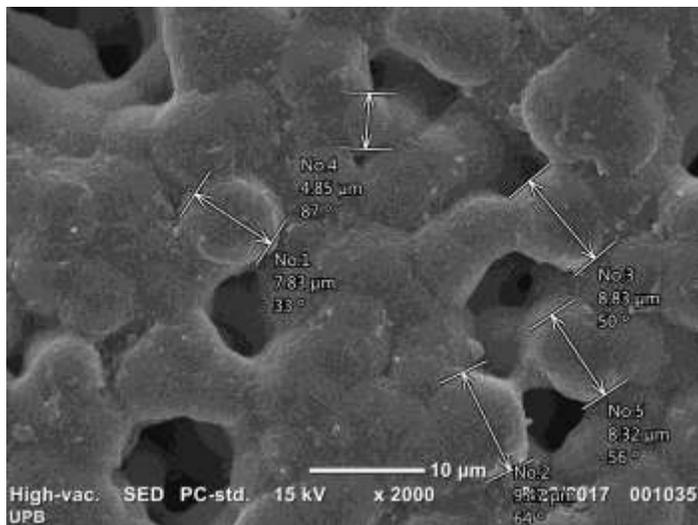


Figura 86. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.5% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

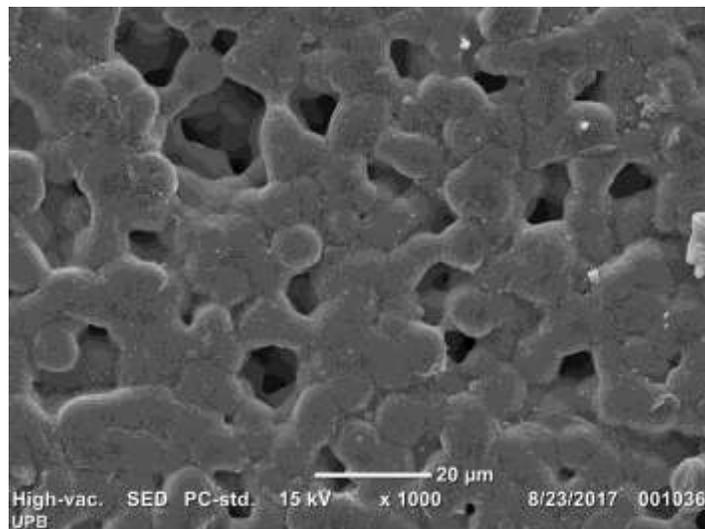


Figura 85. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.5% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

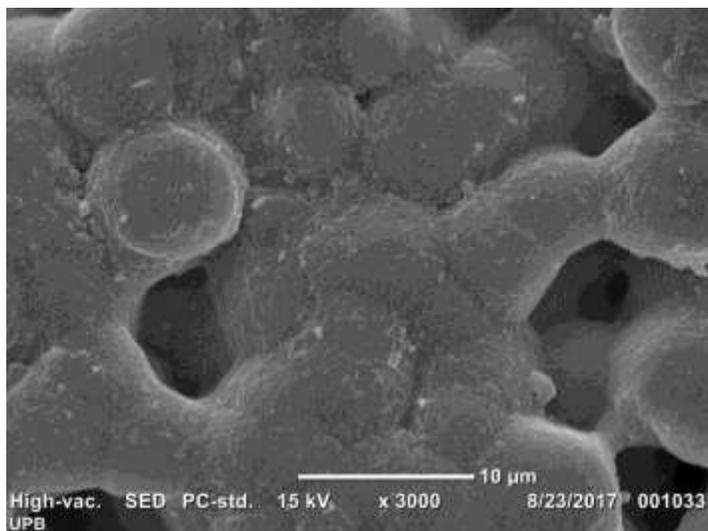


Figura 87. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.5% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

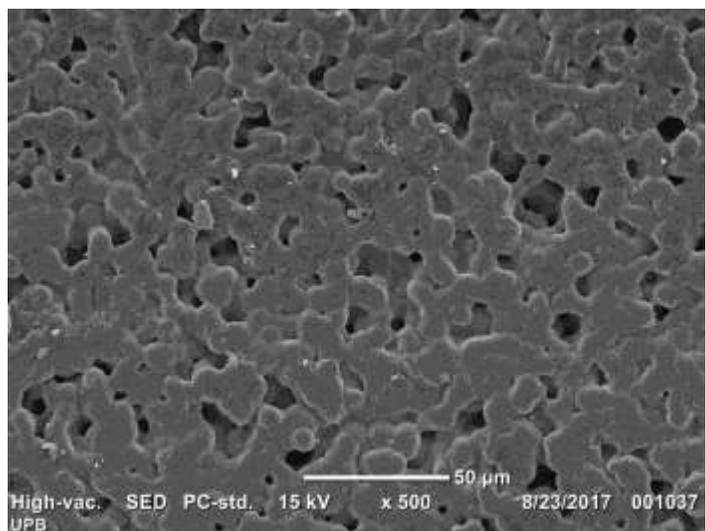


Figura 88. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.5% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

5.2.2.7 Imagen SEM del PVDF-Grafeno-Pani al 0.7% del wt

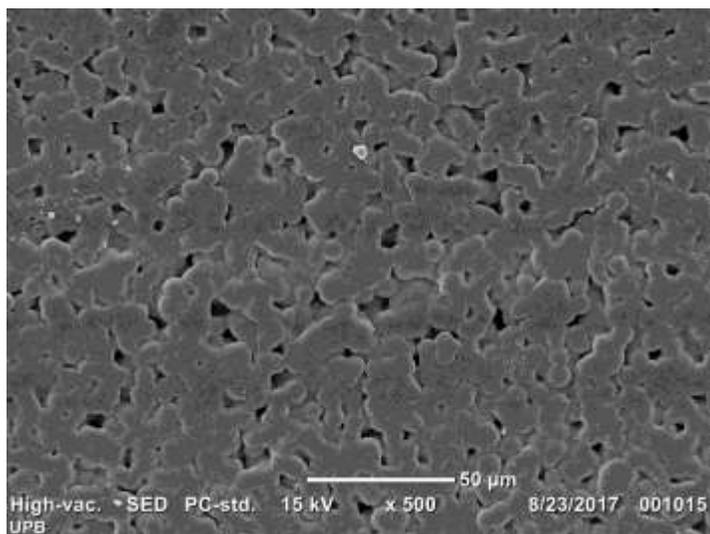


Figura 89. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.7% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

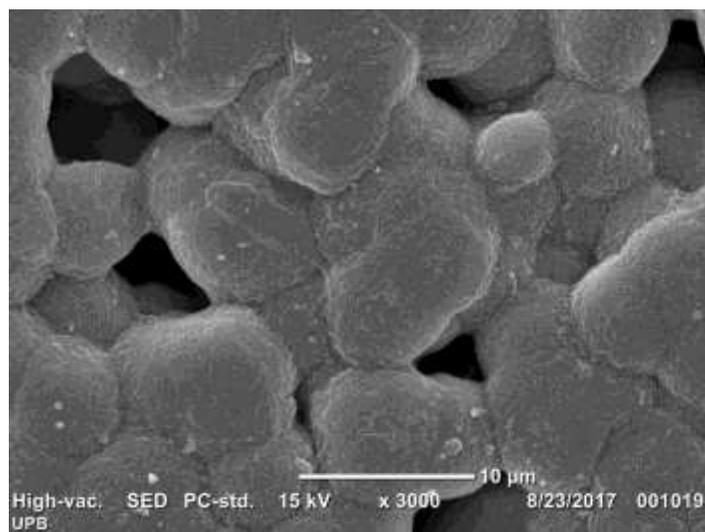


Figura 90. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.7% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

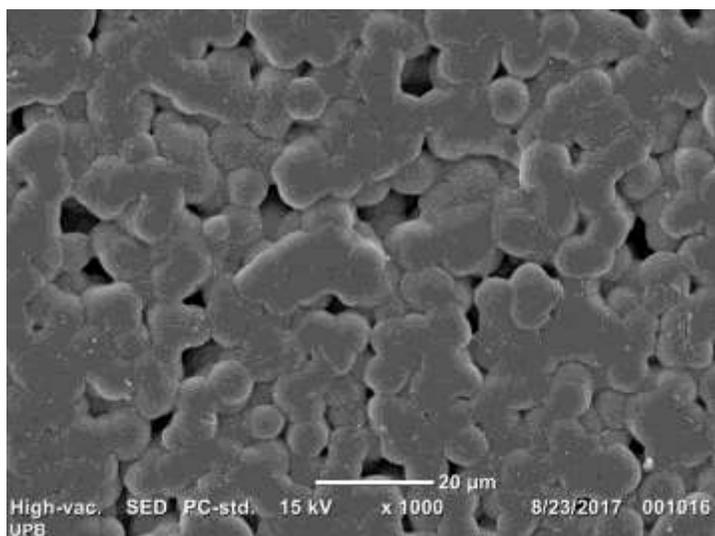


Figura 91. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.7% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

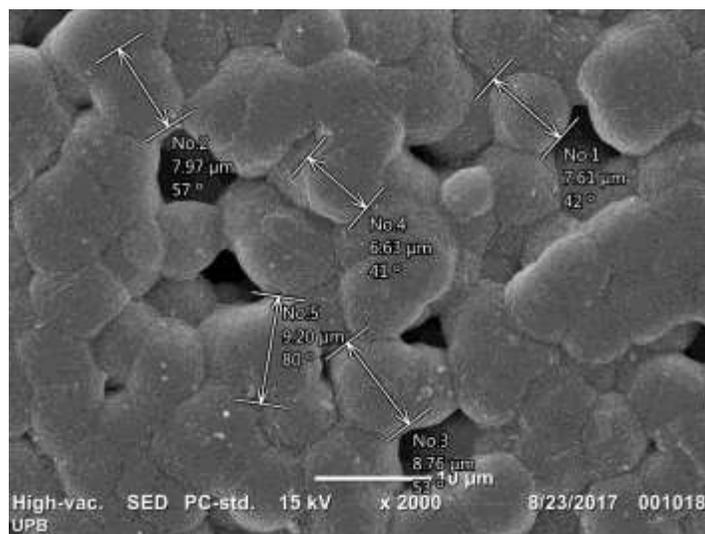


Figura 92. Imagen sem para la mezcla de PVDF Grafeno-Pani al 0.7% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

5.2.2.8 Imagen SEM del PVDF en polvo.

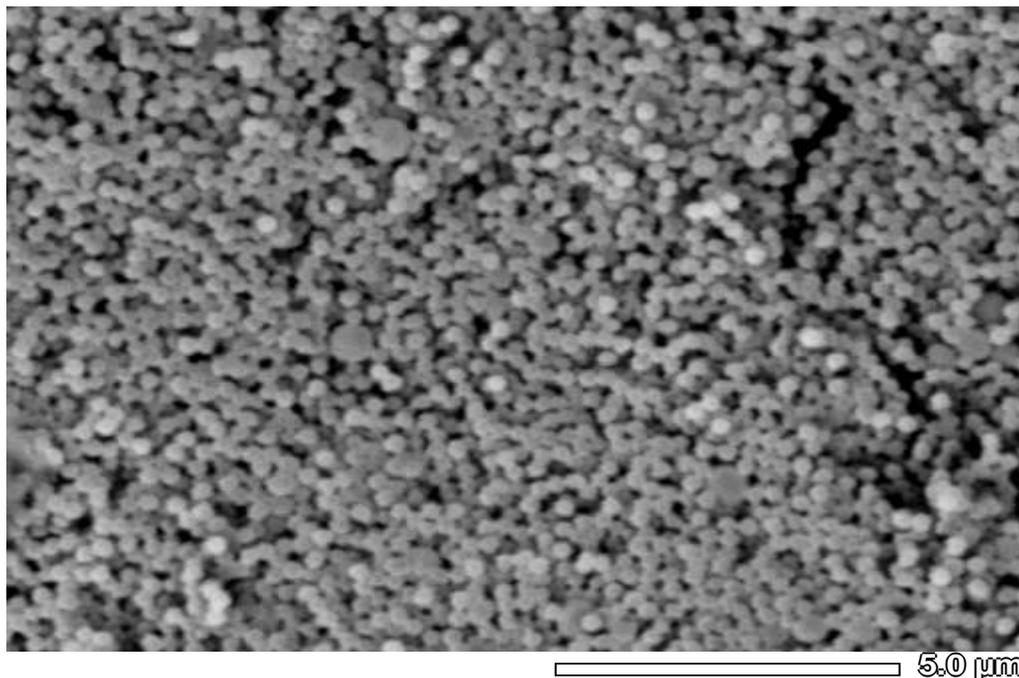


Figura 93. imagen SEM para el PVDF en polvo.

Fuente: autor del proyecto

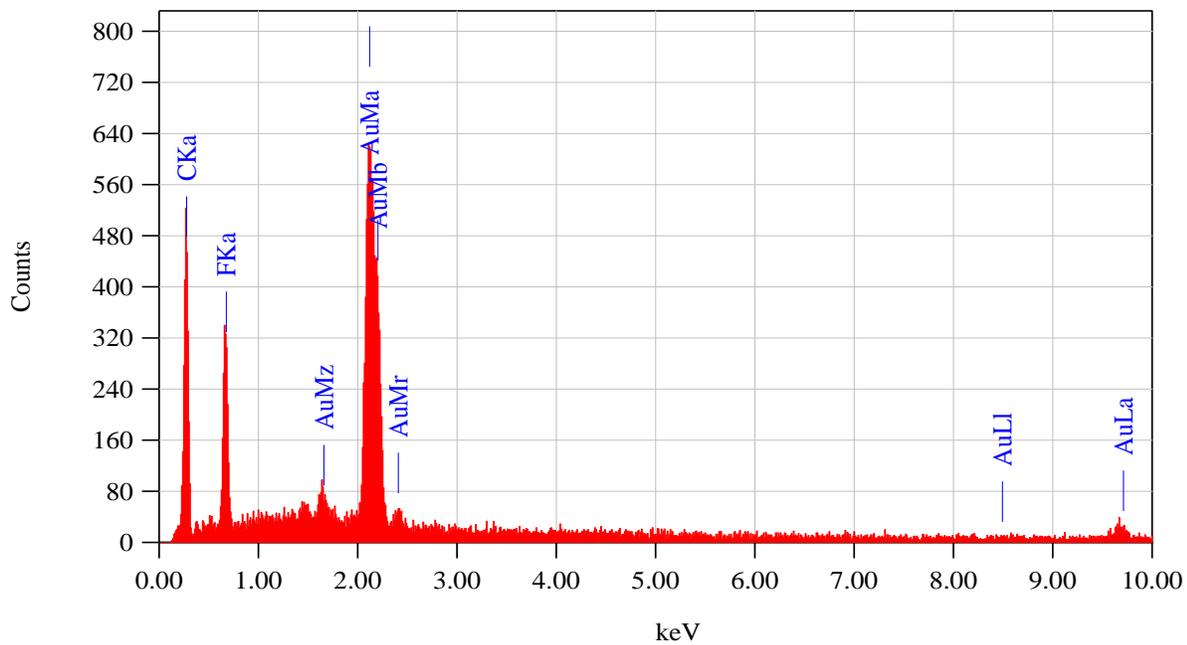


Figura 94. EDX-SEM composición química del PVDF en polvo.

Fuente: autor del proyecto.

Tabla 9
Composición química del PVDF

Elemento	%Masa	%Atómico
C	37,86	74,32
F	16,27	20,19
Au	45,85	5,49
Total	100	100

Fuente: autores del proyecto

Nota: C: carbono, F: flúor, Au: oro,



5.2.3 Caracterización eléctrica.

Se realizaron pruebas eléctricas utilizando dos láminas de cobre como electrodos y un multímetro para medir la señal de salida de las cuales se obtuvieron los siguientes resultados:



Figura 95. Caracterización eléctrica del compuesto PVDF-grafeno-pani al 0.3% del wt.

Fuente: autor del proyecto

En la figura 95 se puede observar la respuesta piezoeléctrica del compuesto PVDF-grafeno-pani al 0.3% del wt. Donde se obtuvieron valores de 256 milivoltios.

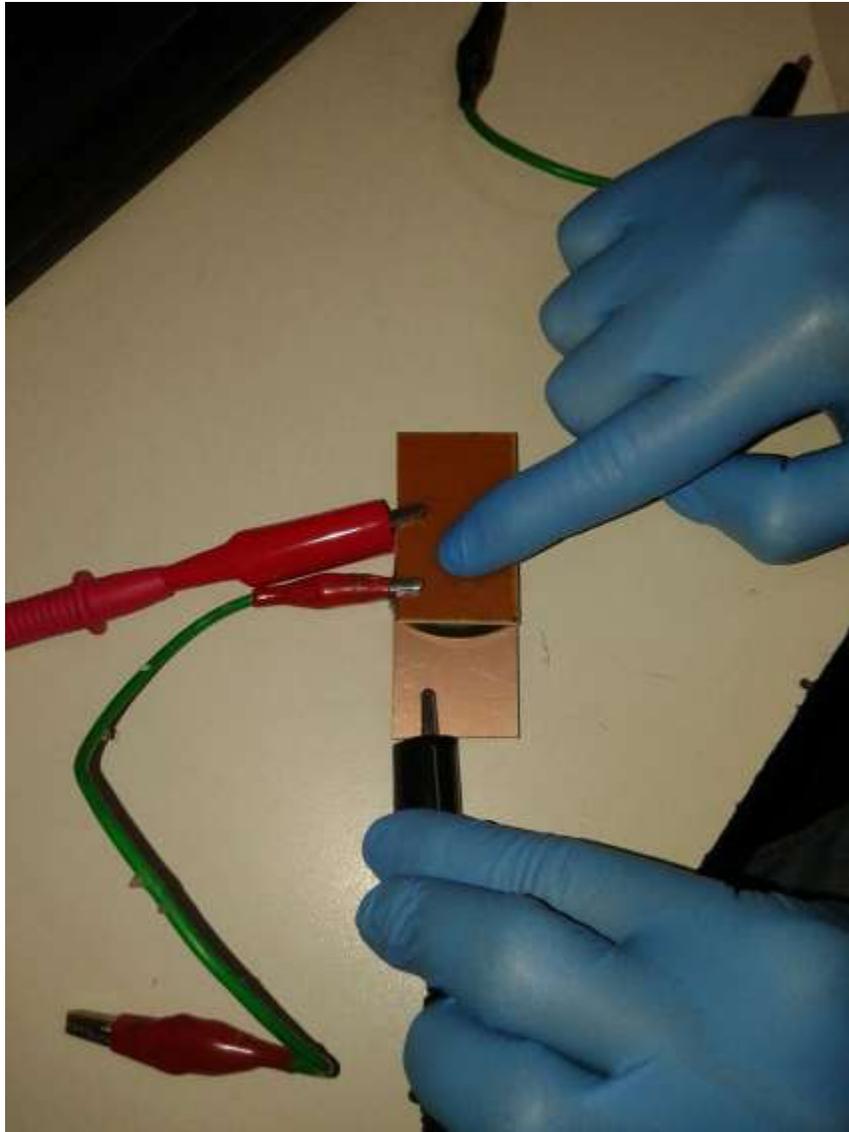


Figura 96. Caracterización eléctrica del compuesto desarrollado PVDF-grafeno-pani al 0.1% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

En la figura 96 se puede observar el circuito utilizado para la caracterización eléctrica del compuesto PVDF-grafeno-pani al 0.1% del wt. El cual consta de dos láminas de cobre utilizadas como electrodos.



Figura 97. Caracterización eléctrica del material compuesto desarrollado PVDF-grafeno-pani al 0.1% del wt.

Fuente: autor del proyecto.

La figura 97 nos muestra la respuesta piezoeléctrica del compuesto PVDF-grafeno-pani al 0.3% del wt. Donde se obtuvieron valores de 326 milivoltios.

Capítulo 6. Conclusiones

Los reactivos y las concentraciones utilizadas de los mismos descritas en la metodología para la síntesis del grafeno fueron idóneas para su obtención pues inicialmente se hicieron varios experimentos con diferentes concentraciones dando como resultado una mejor síntesis del material grafenico desarrollado en estas cantidades.

A pesar de que el método utilizada para la síntesis del grafeno no es muy eficiente pues gran parte del grafito oxidado no se alcanza a separar en láminas (grafeno) es un método que permite la obtención de grafeno a un muy bajo costo y de manera muy sencilla.

La relación (ID/IG) del espectro Raman obtenido para el rGO indico que se efectuó una reducción en el óxido de grafeno, pero no en su totalidad es decir las láminas de grafeno tienen una cantidad significativa de grupos funcionales unidos a él, lo cual es bueno para el desarrollo del compuesto pues facilita la mezcla del polímero con el grafeno debido a estos grupos funcionales.

El espectro Raman derivado de la mezcla de grafeno-pani nos muestra una formación de la fase esmeraldina para la pani la cual es la fase conductora de la misma que es lo que buscábamos inicialmente con la síntesis de esta.



Por medio de la técnica de difracción de rayos X se pudo evidenciar una mayor formación de la fase β en la mezcla de PVDF con pani-grafeno en concentraciones de 0.1% y 0.3% del wt del nanoreforzante.

Las imágenes obtenidas por medio del SEM mostraron una cristalización del material de la mezcla de PVDF con pani-grafeno pues la pani según lo reportado en la literatura tiende a cristalizar las matrices utilizadas para su refuerzo.

Se mostro una buena dispersión de la pani en pequeñas concentraciones como se evidencio en las imágenes de SEM para una cantidad de 0.1% del wt.

A pesar de que se dificulto un poco la caracterización eléctrica por el ruido del entorno pues este interfería en la medición, se logró obtener valores de 256 mv y 326 mv para concentraciones de grafeno-pani en el PVDF del 0.3% y 0.1% del wt valores los cuales coinciden con lo reportado en la literatura estando por encima del polímero solo sin ningún refuerzo que reporto valores de 120 mv aproximadamente.



5. Bibliografía

Askeland, D. (1998). *ingeniería y ciencia de los materiales*. Michigan: S.A. EDICIONES PARANINFO.

Askeland, D. (1998). *Ingeniería y ciencia de los materiales*. Michigan: S.A. EDICIONES PARANINFO.

Barbero, J. M. (23 de septiembre de 2014). *JM3 STUDIO*. Obtenido de JM3 STUDIO: <https://jm3studio.com/piezoelectricidad-que-es-eso/>

Cesar Alexander Chacon, Jose David Cortez, Diego Armando Giral, Ricardo Romero Romero. (1 de 10 de 2012). Piezoelectricidad . *Tecnura*, 1-2. Obtenido de Universidad Distrital Francisco Jose de Caldas: <http://revistas.udistrital.edu.co/ojs/index.php/Tecnura/article/view/6818/8402>

Domingo Rangel, V. M. (2010). *Sensores piezoeléctricos de fluoruro de polivinilideno modificado con nanopartículas*. MEXICO.

Escribano, C. M. (2012). *NUEVOS MATERIALES NANOCOMPUESTOS DE PVDF*.

Escribano, C. M. (5 de Marzo de 2012). *NUEVOS MATERIALES NANOCOMPUESTOS DE PVDF*. Madrid.

fundacion, T. (24 de agosto de 2016). *blog de cultura general e innovacion*. Obtenido de blog de cultura general e innovacion: <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2016/08/24/oxido-de-grafeno-el-mas-desconocido-de-la-familia-del-carbono/>

Gallegos , J. G. (2012). *SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA Y NANOESTRUCTURAS DE CARBONO*. ALICANTE.



GRAPHENANO, E. D. (2012). *Graphenano*. Obtenido de Graphenano:
<http://www.graphenano.com/es/>

LOZANO, J. F. (2000). *CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA Y PIEZOELECTRICA DE MATERIALES CERÁMICOS DEL TIPO PZT DOPADOS CON NIOBIO*. Madrid .

marquez, v. g. (s.f.). *estudio de la estabilidad del oxido de grafeno con el tiempo* . austrias .

MARTINEZ, G. (2011). NANOCOMPUESTOS POLIMERICOS DE GRAFENO. *REVISTA IBEROAMERICANA DE POLIMEROS*, 2-4.

MERINO , M. F. (2013). *GRAFENOS PREPARADOS POR MÉTODOS QUÍMICOS*. Asturias.

PALACIO, L. H. (2010). *EFECTO DE LOS CATALIZADORES HIERRO, COBALTO, NIQUEL, MOLIBDENO*. MEDELLIN.

Sánchez, C. A. (2013). *OBTENCIÓN DE GRAFENO MEDIANTE*. Madrid.

SANCHEZ, J. (2009). *el fisico*. Obtenido de el fisico:
<http://elfisicoloco.blogspot.com.co/search/label/Enlace%20Qu%C3%ADmico>

SINC. (29 de 8 de 2016). Obtenido de SINC: <http://www.agenciasinc.es/Noticias/Demuestran-que-se-puede-generar-electricidad-doblando-semiconductores>

valencia, u. p. (s.f.). *SERVICIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA*. Obtenido de *SERVICIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA*:

<http://www.upv.es/entidades/SME/info/753337normalc.html>

