

**Memoria final**  
**Ayudas a la Investigación**  
**Fundación Domingo Martínez**  
**CONVOCATORIA 2012**

***Hacia el escalado de la producción de grafeno conductor por REI  
(reducción/expansión térmica/injerto directo) fácilmente dispersable en  
filmes transparentes***

Directora del trabajo: Dra. Fabienne Barroso-Bujans

Equipo de trabajo: Lic. M<sup>a</sup> Isabel Asenjo, Dr. José A. Pomposo, Dra. Virginie Boucher, Dr. Angel  
Alegría y Dr. Juan Colmenero

Institución: Centro de Física de Materiales (CSIC-UPV/EHU)

## **1. INTRODUCCIÓN**

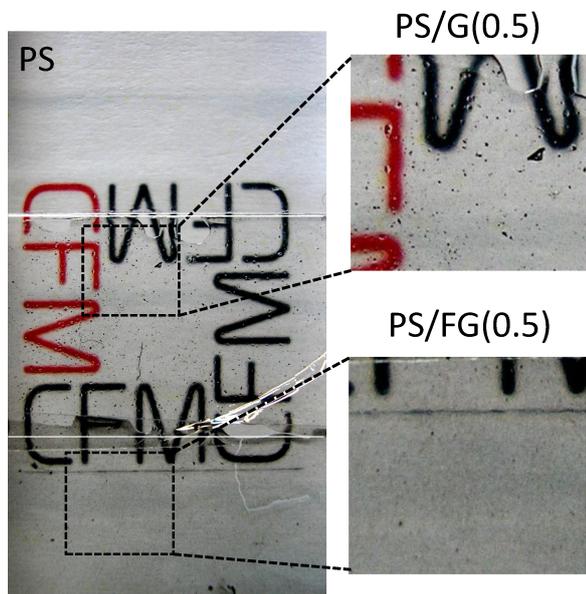
El grafeno constituye actualmente uno de los materiales más estudiados y potencialmente útil para un gran número de aplicaciones. De hecho, ya han aparecido algunos productos a nivel comercial, si bien para que su despliegue en el mercado sea posible, es necesario escalar la producción de grafeno a niveles industriales utilizando métodos viables y que, además, sean respetuosos con el medio ambiente.

En nuestro grupo de trabajo “Polymer and Soft Matter” del Centro de Física de Materiales, CSIC-UPV/EHU, hemos implementado varias técnicas altamente eficientes para la obtención de grafenos, y composites poliméricos basados en grafeno. Nuestro trabajo publicado en la revista *Chemical Communications* [1] describe un método innovador y altamente eficiente para dispersar láminas de grafeno conductor en films transparentes por “**REI-reducción/expansión térmica/injerto directo**”. Films de poliestireno preparados por este método con únicamente un 0.5% en peso de grafeno -funcionalizado por injerto directo con cadenas de poli(glicidil éter)- tienen la peculiaridad de presentar una alta transparencia, elevada conductividad eléctrica y alcanzar las propiedades finales de equilibrio mucho antes que el material original (de meses a días, y de horas a minutos dependiendo de la temperatura de “annealing”) debido a la excelente dispersión del grafeno preparado por REI (ver **Figura 1**). Esto tiene una importante implicación, ya que permite alcanzar de una forma mucho más rápida los valores límites de propiedades termodinámicas en estos films. Ello es clave de cara a evitar problemas tecnológicos “clásicos” provenientes de los cambios en las propiedades de los materiales durante su tiempo de vida, como son la caída de la resistencia al impacto, cambios dimensionales a la temperatura de servicio, empeoramiento en las propiedades de transporte/barrera o de la apariencia óptica con el tiempo, etc.

La funcionalización del grafeno por injerto directo se realiza a través del acoplamiento de una cadena de polímero aniónica “viva” sobre los defectos (sitios electrofílicos) del grafeno. Las ventajas de esta novedosa técnica son:

i) se aprovechan los defectos del grafeno para acoplar cadenas de polímero sin necesidad de modificar los anillos aromáticos del mismo lo que no afecta negativamente a su conductividad eléctrica, y

ii) la técnica es transferible a otros tipos de polímeros, lo que tiene amplias ventajas, ya que si somos capaces de acoplar al grafeno un polímero “a la carta”, o sea, con características químicas que sean compatibles con la matriz de polímero base donde se quiere dispersar el grafeno, seremos capaces de preparar una amplia gama de materiales reforzados con grafeno.



**Figura 1.** Imágenes ópticas de filmes de poliestireno de 2.4 micras de espesor de: PS puro (PS), PS con grafeno tradicional (PS/G) y PS con grafeno funcionalizado (PS/FG) según el método REI (reducción / expansión térmica / injerto directo) conteniendo una composición de 0.5 % en peso de grafeno (G) o grafeno funcionalizado (FG).

La Figura muestra que el grafeno no funcionalizado (G) se dispersa mal en la matriz de PS, pero que cuando éste se prepara por el método REI (reducción / expansión térmica / injerto directo) dando lugar a grafeno funcionalizado (FG) su dispersión mejora considerablemente manteniendo un alto nivel de transparencia, similar al del PS puro. En paralelo la conductividad del film alcanza valores aptos para su uso en aplicaciones de disipación electrostática (ESD) para la industria microelectrónica. Obviamente, la conductividad puede ser controlada a voluntad en función del porcentaje de FG en el film.

El óxido de grafito, precursor del grafeno, se viene produciendo fundamentalmente mediante tres técnicas de síntesis, las así llamadas por el nombre de los autores que primero lo fabricaron: Brodie (en el año 1859), Staudenmaier (en 1898), y Hummers-Offeman (en 1958). En nuestro Grupo hemos estudiado los óxidos de grafito obtenidos a partir de los tres métodos antes mencionados y hemos comprobado que el mecanismo de reducción térmica de estos óxidos de grafito que da lugar a la producción del grafeno, a partir de grafitos de diversas fuentes, y/o con diferentes grados de oxidación no es el mismo. Este resultado es de vital importancia para entender los mecanismos de reducción/exfoliación del óxido de grafito y nos está sirviendo para establecer un protocolo adecuado para la obtención de grafenos.

## 2. OBJETIVO

El objetivo principal del presente proyecto ha sido avanzar hacia el escalado de la obtención de grafenos mediante Reducción de óxido de grafito / Exfoliación térmica bajo atmósferas reductoras / funcionalización por Injerto directo de polímeros funcionales (método REI), que da lugar a grafenos conductores, de fácil dispersión en matrices poliméricas, y películas con alta conductividad eléctrica y transparentes, para diversas aplicaciones finales.

Para el desarrollo del proyecto se plantearon varios objetivos específicos desarrollados en las siguientes fases: 1) optimización de las propiedades del óxido de grafito precursor para el proceso REI, 2) obtención de grafenos por reducción/exfoliación térmica, 3) Funcionalización de los grafenos por injerto directo, 4) preparación de materiales basados en grafeno preparado por el proceso REI, 5) determinación de las propiedades de los materiales basados en grafeno preparado por el proceso REI.

### 3. AVANCE DEL PROYECTO POR FASES

#### *Fase 1: Optimización de las propiedades del óxido de grafito precursor para el proceso REI*

El grafito se oxidó mediante los métodos de Brodie y de Hummers-Offeman [2,3] cambiando las condiciones de reacción como la temperatura y el tiempo de reacción. Como resultado se obtuvo óxidos de grafito con distinto grado de oxidación, como se muestra en la **Tabla 1**.

Los datos de DRX muestran que si bien los GOs obtenidos mediante el método de Brodie tienen un interespaciado muy similar a pesar de su diferente grado de oxidación, el interespaciado del GO obtenido mediante el método de Hummers se aleja notablemente de los observados mediante el método de Brodie. En principio, este mayor interespaciado facilita que la exfoliación ocurra con un menor gasto de energía como se corrobora en su inestabilidad térmica, siendo el producto que descompone a más baja temperatura de toda la serie. Además, los datos de TGA muestran una notable variación en la temperatura de descomposición de los diferentes GOs y de la cantidad de masa que pierden durante este proceso, ambas características ampliamente relacionadas con el grado de oxidación de estos materiales. A mayor grado de oxidación, los GOs experimentan una mayor pérdida de masa. Sin embargo, aunque se esperaría que a mayor oxidación se observe una menor temperatura de oxidación para GOs obtenidos a partir del mismo método de oxidación, esto no ocurre así. La diferencia más notable se aprecia en la temperatura de comienzo de pérdida de masa. Esto se podría deber a una diferencia en los mecanismos de descomposición térmica para los diferentes materiales, donde se observa que los GOs de menor grado de oxidación están dominados por la difusión de los gases en la primera etapa de descomposición [4] y en un rango de pérdidas de masa mucho mayores (que se inician a temperaturas más bajas) que los GO de alto nivel de oxidación, tal como se mostró en la Figura 2b de la memoria del proyecto presentada. Este resultado está intrínsecamente relacionado con la estructura laminar más compacta de los GOs de menor grado de oxidación (menores interespaciados, 5.6 Å).

**Tabla 1.** Grado de oxidación de los diferentes GO obtenidos mediante análisis elemental (AE) y espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). Se especifican las condiciones de reacción.

Método	Nomenclatura	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Grado de oxidación	
				Relación atómica oxígeno/carbono (O/C)	
				AE	XPS
Brodie	GO-2-0	2	0	0.286	0.338
	GO-5-0	5	0	0.303	0.321
	GO-21-0	21	0	0.340	0.364
	GO-21-25	21	25	0.386	0.363
	GO-40-25	40	25	0.403	0.374
Hummers	H-GO	2	35	0.700	0.495

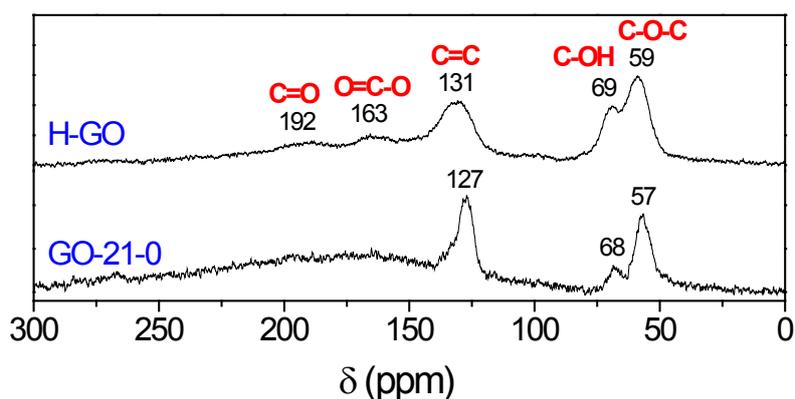
Además, mediante la utilización de las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), RMN de C<sup>13</sup> en estado sólido, TGA, SEM y FTIR se completó la caracterización de estos GOs. Estos datos fueron de gran utilidad para la selección adecuada de los GOs para la preparación de grafenos de alta calidad. En la **Tabla 2** se resumen los

datos obtenidos mediante DRX y TGA y en la **Figura 2** se muestran los resultados obtenidos por RMN de  $C^{13}$  de algunas muestras representativas.

**Tabla 2.** Interespaciado de los diferentes GOs obtenido mediante DRX y caracterización térmica de estos materiales mediante análisis termogravimétrico (TGA). Con este último método se determinó la temperatura de comienzo de pérdida de masa, la temperatura del máximo del pico a través de la primera derivada de la curva, y la pérdida de masa.

Método	Interespaciado (Å)		TGA		
			Temperatura "onset" (°C)	Temperatura "peak maxima of DTG" (°C)	Pérdida de masa a 800 °C (wt%)
Brodie	GO-2-0	5.6	146	238	28
	GO-5-0	5.6	153	243	31
	GO-21-0	5.7	170	243	34
	GO-21-25	5.8	171	248	37
	GO-40-25	5.8	175	252	37
Hummers	H-GO	7.9	130	153	60

Los datos de RMN de  $C^{13}$  de dos muestras representativas de GOs muestran la presencia de grupos funcionales en éstos sólidos tales como éteres tipo epoxi, hidroxilos, dobles enlaces C=C, y sólo en el caso del H-GO se detectan grupos carbonilo y carboxilo. Estos últimos grupos se conoce que se encuentran principalmente en los bordes de las láminas de GO y su única aparición en el H-GO demuestra que el método de Hummers-Offeman es mucho más oxidante que el método de Brodie. Estos resultados, junto con los obtenidos mediante TGA limitan el empleo del GO obtenido mediante el método de Hummers-Offeman para la obtención de grafenos de alta calidad.



**Figura 2.** RMN de  $C^{13}$  de dos muestras de GO representativas, una obtenida mediante el método de Brodie (GO-21-0) y otra obtenida mediante el método de Hummers-Offeman (H-GO) según se indica en la **Tabla 1**.

Así como conclusión en esta fase del estudio, nuestra hipótesis para obtener grafenos de calidad a partir de GOs de bajo nivel de oxidación se sustenta en los resultados anteriores donde se observa que a menor grado de oxidación, las pérdidas de masa son menores y por tanto se podrá recuperar una mayor cantidad de

grafeno que en el caso de utilizar GOs de alto grado de oxidación, como es el caso del H-GO. Además, se espera que los grupos funcionales remanentes en el grafeno tras la reducción térmica sean menores partiendo de GOs de bajo grado de oxidación que de aquellos con alto grado de oxidación. Esta hipótesis se ha contrastado en la fase 2 de este proyecto que se describe a continuación.

### **Fase 2: Obtención de grafenos por reducción/exfoliación térmica**

Para este estudio se seleccionaron a modo de comparación el GO-2-0 y el GO-40-25, o sea, el de más bajo nivel de oxidación y el de nivel más alto de los obtenidos por el método de Brodie. Para la exfoliación térmica de los distintos GOs se utilizó el protocolo mostrado en la **Tabla 3**. El grado de oxidación de los grafenos se determinó mediante XPS y análisis elemental. En la **Figura 3** se muestran además los perfiles de C1s obtenidos mediante XPS de las cuatro muestras de grafeno obtenidas a partir del GO-2-0.

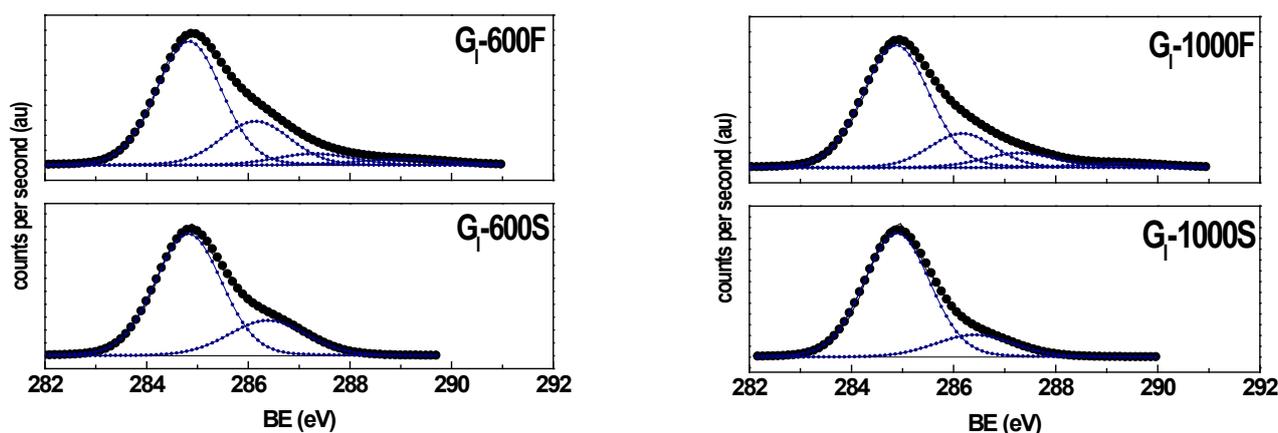
**Tabla 3.** Protocolo seguido para obtener grafenos a partir de dos tipos de GOs en atmósfera de argón. La “S” y la “F” en la nomenclatura de los grafenos indica que la reducción fue lenta (*S*low) o rápida (*F*ast). La “l” y la “h” indican que el grafeno se obtuvo a partir de GO de bajo nivel de oxidación (*l*ow) o alto (*h*igh), medido como la relación O/C obtenida por XPS y AE.

Fuente	Nomenclatura	Temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento	Grado de oxidación	
				Relación atómica oxígeno/carbono (O/C)	
				AE	XPS
GO-2-0	G <sub>l</sub> -600S	600	1°C/min	0.068	0.098
	G <sub>l</sub> -600F	600	Ultra rápida*	0.075	0.109
	G <sub>l</sub> -1000S	1000	1°C/min	0.056	0.041
	G <sub>l</sub> -1000F	1000	Ultra rápida*	0.059	0.071
GO-40-25	G <sub>h</sub> -1000F	1000	Ultra rápida*	0.068	0.104

\* El GO se introdujo en una mufla precalentada a 1000°C subiéndola así la temperatura desde ambiente a 1000°C, donde se mantuvo el producto durante 1 min inmediatamente después de ocurrida la exfoliación.

Los resultados de XPS y análisis elemental muestran que los productos obtenidos a 1000 °C tienen menor cantidad de oxígeno que los obtenidos a 600 °C y que aquellos obtenidos mediante exfoliación lenta también presentan menor cantidad de oxígeno remanente. Además, los espectros de XPS de los grafenos obtenidos mediante una exfoliación rápida a 600 °C y a 1000 °C (**Figura 3**) muestran una cola asimétrica a altas energías de ligadura que no muestran los grafenos obtenidos mediante exfoliación lenta. Esta cola asimétrica se debe a la presencia de grupos C=O y COO. Estos resultados confirman que la velocidad de calentamiento afecta notablemente la composición del producto reducido térmicamente y que el procedimiento óptimo para obtener grafenos de bajo contenido de oxígeno es aquel realizado a 1000 °C mediante un calentamiento lento a 1 °C/min. Este procedimiento es, sin embargo, mucho más caro que cualquiera de los otros procedimientos ya que conlleva un gasto de energía mucho mayor que en el resto de tratamientos térmicos.

Las medidas de fisiorción de nitrógeno para los grafenos obtenidos mediante la exfoliación de diferentes GOs (ver nomenclatura en **Tabla 3**) se muestran en la **Tabla 4**. Los datos muestran que el grafeno obtenido a partir del óxido de grafito con alto grado de oxidación (GO-40-25) presenta un área BET aproximadamente 1.5 veces mayor que el grafeno obtenido a partir del óxido de grafito de menor grado de oxidación (GO-2-0). El área del microporo es muy pequeña para todas las muestras ( $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ), y por tanto la mayor área disponible para el nitrógeno adsorbido se encuentra en lo que se denomina área externa. El volumen del mesoporo en todas las muestras es grande, siendo mayor para la muestra  $G_{\text{h}}$ -1000F. Los diámetros de poros, aunque son grandes, fueron obtenidos de una distribución de poros muy ancha. Estos resultados son consistentes con la presencia de capas exfoliadas de grafeno que muestran una textura del tipo aerogel.



**Figura 3.** Espectros XPS del C1s “core-level” para muestras de grafeno obtenidas a 600 y 1000 °C mediante un proceso de exfoliación lento (S) y rápido (F).

**Tabla 4.** Área BET ( $A_{\text{BET}}$ ), área externa ( $A_{\text{ext}}$ ), área del microporo ( $A_{\text{mic}}$ ), volumen del micro ( $V_{\text{mic}}$ ) y mesoporo ( $V_{\text{mes}}$ ) y diámetro de poro promedio  $\langle d \rangle_{\text{ads}}$  y  $\langle d \rangle_{\text{des}}$  obtenidos mediante la adsorción y desorción de nitrógeno, respectivamente.

Muestra	$A_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$A_{\text{ext}} (\text{m}^2/\text{g})$	$A_{\text{mic}} (\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{mic}} (\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{meso}} (\text{cm}^3/\text{g})$	$\langle d \rangle_{\text{ads}} (\text{nm})$	$\langle d \rangle_{\text{des}} (\text{nm})$
$G_{\text{h}}$ -1000F	632	577	55	0,041	3,61	23,2	7,5
$G_{\text{l}}$ -1000F	422	373	49	0,037	2,29	21,7	10,3
$G_{\text{l}}$ -1000S	389	346	43	0,035	2,10	22,6	9,6

Los resultados de RMN de  $\text{C}^{13}$  en estado sólido del  $G_{\text{l}}$ -1000F mostraron la presencia de un pico único centrado en 120 ppm correspondiente a enlaces dobles C=C. Esta información es relevante para su comparación con el grafeno funcionalizado con polímero en la fase 3 del proyecto.

### **Fase 3: Funcionalización de los grafenos por injerto directo**

Se exploró la síntesis de otros monómeros diferentes al glicidil fenil éter, mediante la polimerización aniónica de apertura de anillo. Para esto se utilizaron las mismas condiciones de reacción que en la referencia [1], donde se empleó tetrabutyl ammonium fluoride (TBAF) como iniciador. Además, durante el

desarrollo de un trabajo de investigación paralelo en nuestro laboratorio financiado por el proyecto UNINAP (SAIOTEK-PE11UN009), descubrimos un nuevo iniciador tipo ácido de Lewis, derivado del boro. Hemos encontrado que este iniciador inicia la polimerización catiónica de diferentes monómeros glicídicos, además del THF. Esto nos ha permitido ampliar el rango de polímeros que podemos anclar al grafeno, utilizando el método REI. La **Tabla 5** muestra una serie de monómeros que hemos polimerizado utilizando ambos iniciadores y de las masas moleculares obtenidas ( $M_n$ ) y su índice de polidispersidad (PDI). La síntesis de estos polímeros se estudió de forma sistemática, pudiendo establecer las condiciones de reacción óptimas para ser utilizadas en el anclaje directo al grafeno.

**Tabla 5.** Comparación de la reacción de polimerización por vía aniónica y catiónica de diferentes monómeros, utilizando como iniciador TBAF [1] y un derivado del boro, respectivamente.

Monómero	Aniónica			Catiónica		
	Rendimiento (%)	$M_n$ (g/mol)	PDI	Rendimiento (%)	$M_n$ (g/mol)	PDI
Glycidyl isopropyl ether	15	1200	1.3	84	1700	1.8
Glycidyl hexadecyl ether	-	-	-	89	3600	1.3
Allyl glycidyl ether	33	1200	1.4	29	1800	1.3
Glycidyl octafluoropentyl ether	-	-	-	78	4000	2
Glycidyl methacrylate	-	-	-	100	1500	1.3
Glycidol	98	-*	-*	100	-*	-*
98 mol% de THF + 2 mol % de glycidyl phenylether	-	-	-	60	$1.9 \times 10^5$	1.6

\*Soluble en agua. No tenemos datos aún de la masa molecular.

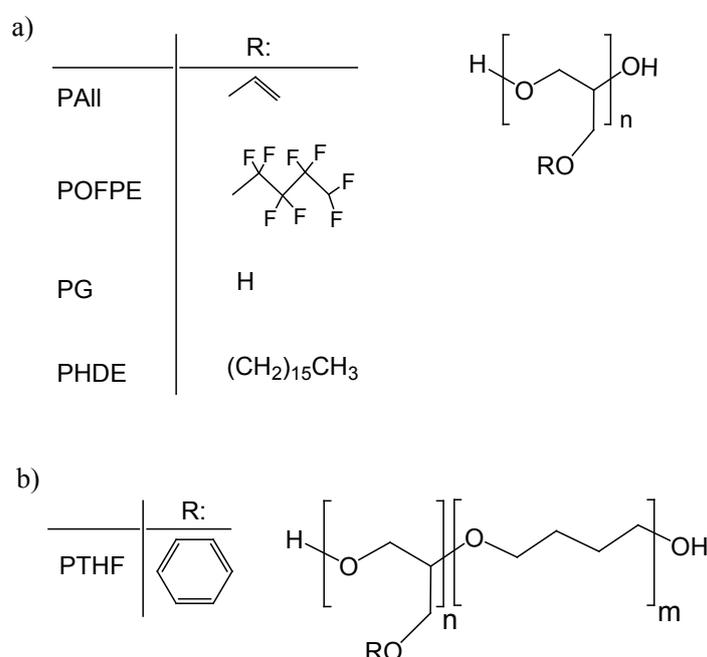
Posteriormente a este estudio, se procedió al anclaje del poly(allyl glycidyl ether) (PAll), poly(THF) (PTHF), poly(glycidyl octafluoropentyl ether) (POFPE), poly(glycidol) (PG) y poly(glycidyl hexadecyl ether) (PHDE) al grafeno mediante el anclaje directo de las cadenas de polímero viviente a los defectos del grafeno. Una vez completada la reacción de funcionalización, el grafeno se lavó mediante extracción con disolventes apropiados en un Soxhlet. La **Tabla 6** resume los polímeros utilizados y la **Figura 4** muestra un esquema de la estructura de estos polímeros. La cantidad de polímero anclado al grafeno se determinó mediante TGA (última columna) y además, mediante DSC, se observó que el polímero injertado no mostraba ninguna transición térmica ( $T_g$ ,  $T_m$ ) típicas del polímero “bulk”. Estos resultados indican que el exceso de polímero libre fue exitosamente removido mediante los procesos de lavados.

Los espectros de RMN de  $C^{13}$  en estado sólido del grafeno funcionalizado se muestran en la **Figura 5**, así como su comparación con los espectros de los polímeros “bulk” correspondientes, obtenidos en solución. Cabe que resaltar que los espectros registrados en estado sólido muestran bandas muy anchas y falta de resolución espectral, debido a características propias de la técnica. Además, todos los espectros de los grafenos funcionalizados muestran una banda muy ancha centrada en 120 ppm, que proviene de los carbonos  $sp^2$  del grafeno. Por el contrario, los espectros registrados en solución muestran señales estrechas

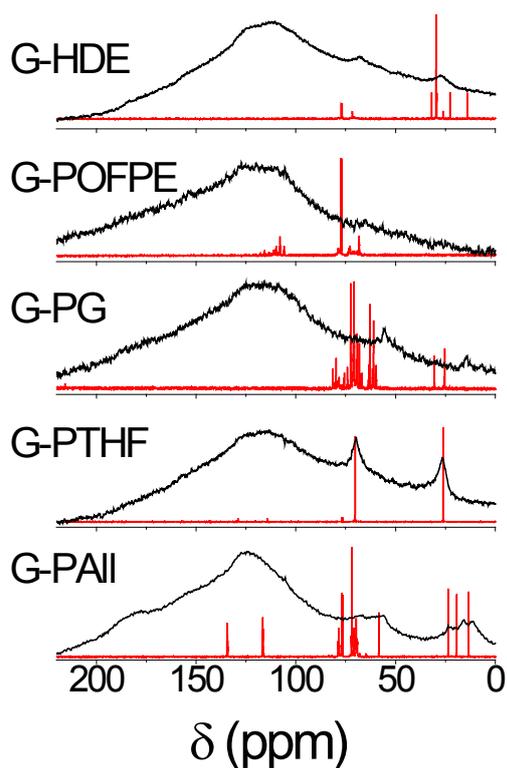
y bien resueltas. La identificación de las señales de polímero en los grafenos se corresponde por tanto a la presencia de bandas muy anchas que coinciden en posición con señales o grupos de señales correspondientes al polímero “bulk”. En el caso específico del G-PG, el espectro del PG se observa un desplazamiento de las señales a mayores ppm respecto a las bandas que aparecen en el grafeno funcionalizado. Hay que destacar también que en el caso del G-PAll, las bandas en 0-25 ppm corresponden a impurezas de TBAF, muy difíciles de eliminar mediante lavados para esta muestra concreta. Como ventaja de utilizar el iniciador del tipo borano en la polimerización catiónica de los monómeros mostrados en la **Tabla 6**, está que no se observan impurezas del iniciador en ninguno de los dos productos, el grafeno funcionalizado ni en el polímero “bulk”.

**Tabla 6.** Funcionalización del grafeno con los polímeros indicados en la primera columna, acrónimos, tipo de polimerización utilizada y cantidad de polímero injertado obtenido por TGA.

Polímero	Acrónimos		Tipo de polimerización	Cantidad de polímero anclado (% en peso)
	Polímero	Grafeno funcionalizado		
poly(allyl glycidyl ether)	PAll	G-PAll	Aniónica	20
poly(THF)	PTHF	G-PTHF	Catiónica	22
poly(glycidyl octafluoropentyl ether)	POFPE	G- POFPE	Catiónica	16
poly(glycidol)	PG	G-PG	Catiónica	12
poly(glycidyl hexadecyl ether)	PHDE	G-HDE	Catiónica	19



**Figura 4.** Esquema de los polímeros sintetizados para anclar al grafeno. a) Homopolímeros obtenidos mediante la apertura del anillo de monómeros glicídicos. b) Copolímero del THF (98 mol%) y del glycidil phenyl ether (2 mol%).



**Figura 5.** Línea negra: RMN de  $C^{13}$  en estado sólido de los diferentes grafenos funcionalizados. Línea roja: RMN de  $C^{13}$  en  $CDCl_3$  ( $D_2O$  para el caso del pG) de los correspondientes polímeros “bulk”.

**Fase 5: Materiales basados en grafeno conductor preparado por el proceso REI: preparación**

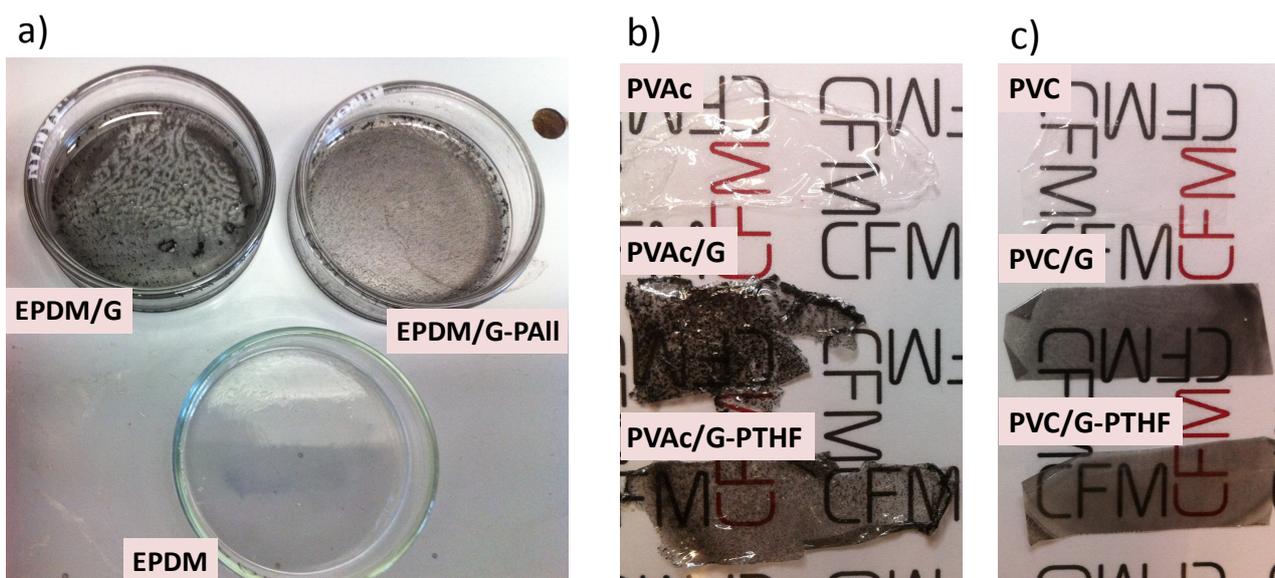
Se prepararon filmes transparentes a partir de mezclas de polímeros comerciales y 0.5 % en peso de grafeno funcionalizado. En la **Tabla 7** se resumen los materiales compuestos preparados, así como el disolvente utilizado en cada caso. El grado de dispersión del grafeno funcionalizado en la matriz de polímero se comparó con el material compuesto conteniendo grafeno sin funcionalizar. La matriz de polímero se escogió según el tipo de funcionalización realizada al grafeno, de cara a optimizar la compatibilidad entre el grafeno y la matriz, demostrando que es posible preparar grafenos “a la carta” por el método REI.

**Tabla 7.** Guía para preparar los materiales compuestos según el tipo de grupo funcional presente en los grafenos funcionalizados y en las matrices poliméricas comerciales. Disolventes utilizados en la preparación de los materiales compuestos.

Grafeno funcionalizado	Grupo funcional	Matriz de polímero	Grupo funcional	Disolvente
G-PAII	éter, alilo	Caucho de EPDM	C=CH acoplado a norborneno	tolueno
G-PTHF	éter	Poly(vinyl chloride) (PVC )	cloro	THF
		Poly(vinyl acetate) (PVAc)	acetato	tolueno, THF
G- POFPE	éter, fluor	Teflón	fluor	-
G-PG	éter, hidroxilo	Poly(vinyl alcohol) (PVA)	hidroxilo	Agua
G-HDE	éter, cadena alifática saturada	Polyethylene (PE), Polypropylene (PP)	-	-

Los filmes se prepararon mediante la dispersión del grafeno (G) o del grafeno funcionalizado en una disolución de polímero previamente preparada, seguido de la evaporación rápida del disolvente. La **Figura 6a** muestra un ejemplo de la preparación de estos filmes de espesor de 10  $\mu\text{m}$  en cristalizadoras Petri de 5 cm de diámetro. En la figura se observa además, que el grafeno sin funcionalizar tiende a formar agregados en la matriz del EPDM (EPDM/G) y por tanto, su grado de dispersión es muy reducido. Sin embargo, en el caso del grafeno funcionalizado (EPDM/G-PAll), el color es mucho más homogéneo debido a una mejor dispersión de las partículas.

Las **Figuras 6 b y c** muestran los filmes obtenidos de PVAc y PVC, respectivamente, utilizando en ambos casos el mismo tipo de grafeno funcionalizado (el G-PTHF). En el caso del PVAc se observa que el grafeno sin funcionalizar forma agregados, y que sin embargo, el grafeno funcionalizado se dispersa mejor en la matriz de polímero, aunque esta dispersión no es del todo homogénea. En el caso del PVC, se observa que ambos filmes, el PVC/G y PVC/G-PTHF son bastante homogéneos, no observándose grandes diferencias entre ambas muestras. Una posible explicación es la propia baja transmitancia del PVC puro (45%) -atribuible a una posible cristalización del material-.



**Figura 6.** Imágenes ópticas de filmes de 10  $\mu\text{m}$  preparados mediante la dispersión del grafeno funcionalizado y sin funcionalizar en diferentes matrices de polímeros. a) ejemplo de preparación de filmes de EPDM (en tolueno), b) filmes de PVAc (obtenidos en tolueno) y c) filmes de PVC (obtenidos en THF).

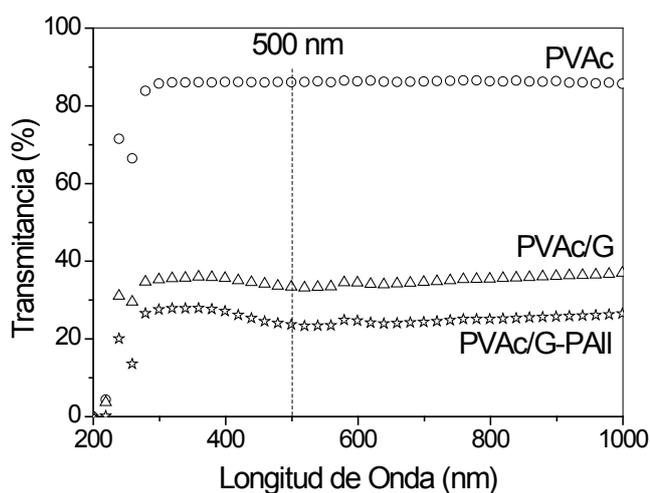
#### ***Fase 6: Materiales basados en grafeno conductor preparado por el proceso REI: propiedades***

Se midió la transparencia de los filmes mediante medidas de transmitancia en el rango UV-Visible. La **Figura 7** muestra un ejemplo de estas medidas con los filmes de PVAc y la **Tabla 8** muestra los valores obtenidos de transmitancia a  $\lambda=500$  nm para algunos de los filmes preparados en tolueno y THF. Hay que añadir que la transparencia de estos materiales se puede controlar, ya sea aumentar o disminuir, mediante el control del espesor de los filmes y de la cantidad de grafeno añadido al polímero. Conocemos por nuestro trabajo anterior [1] que la transmitancia disminuye notablemente a mayor espesor de muestra, y que los filmes de

poliestireno con espesores por debajo de 400 nm, no muestran diferencias significativas en la transparencia de los filmes que contienen grafeno sin funcionalizar y funcionalizado. Es por eso, que para hacer resaltar las diferencias entre la transparencia de estos filmes, nos hemos ido a espesores mayores ( $> 1 \mu\text{m}$ ). Además, en todos los casos hemos utilizado una composición de grafeno del 0.5 % en peso.

En la **Figura 7** se observa que el PVAc presenta una transmitancia del 86 %. Cuando se le añade grafeno, la transmitancia disminuye debido a que las láminas de grafeno, cuya área es de algunas  $\mu\text{m}^2$ , impiden el paso de la luz UV-Visible a través de los filmes. Si la dispersión es mala, o sea, que hay zonas de agregados de grafeno y zonas libres de grafeno, el paso de la luz se favorece a través de esas zonas libres de grafeno y por tanto, la transmitancia es mayor que cuando el grafeno se dispersa homogéneamente. Por lo tanto, los resultados observados para el PVAc/G y PVAc/G-PTHF, en el cual los valores de transmitancia son 33 y 24 %, respectivamente, están de acuerdo con la idea anteriormente explicada.

En el caso del PVC, observamos en primer lugar que el polímero puro tiene una transmitancia de por sí baja (45 %) -atribuible a una posible cristalización del material- y que cuando se le añade el grafeno funcionalizado y el grafeno sin funcionalizar, la transmitancia disminuye a valores cercanos al 10 % en ambos casos (dentro del error experimental).



**Tabla 8.** Medidas de transmitancia a  $\lambda=500 \text{ nm}$  de los filmes poliméricos de  $10 \mu\text{m}$ .

	Transmitancia a 500 nm (%)	
PVAc	86 <sup>a</sup>	77 <sup>b</sup>
PVAc/G	33 <sup>a</sup>	56 <sup>b</sup>
PVAc/G-PTHF	24 <sup>a</sup>	34 <sup>b</sup>
PVC		45 <sup>b</sup>
PVC/G		10 <sup>b</sup>
PVC/G-PTHF		14 <sup>b</sup>
EPDM	80 <sup>a</sup>	
EPDM/G	50 <sup>a</sup>	
EPDM/G-PAII	38 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup>preparados en tolueno y en <sup>b</sup>THF

**Figura 7.** Medidas de transmitancia de los filmes de PVAc.

### Fase 7: Valoración final de los resultados

Durante este año de proyecto se ha realizado un gran esfuerzo en la ejecución del proyecto de investigación aquí descrito. Desgraciadamente hemos tenido la baja del grupo de la Dra. Boucher, especializada en el tema de nanocompuestos poliméricos, espectroscopia dieléctrica y envejecimiento físico, lo que nos ha retrasado las últimas fases del proyecto.

Entre los avances más significativos alcanzados tenemos que destacar, junto a la optimización de la síntesis de grafenos con altas áreas BET y bajo grado de oxidación, la síntesis “a la carta” de grafenos funcionalizados, optimizables para ser utilizados en una gran variedad de matrices poliméricas. Así, en la actualidad disponemos de métodos versátiles para preparar grafenos funcionalizados que pueden ser incorporados en una gran variedad de filmes poliméricos, manteniendo su transparencia y aportando las propiedades conductoras del grafeno y otras ventajas ya descritas [1]. Además, hemos demostrando que el

injerto directo de cadenas poliméricas es posible no solo a través de la polimerización aniónica viva (por unión a defectos electrofílicos) sino también a través de polimerización catiónica viva (a través de unión a sitios nucleofílicos).

Los resultados obtenidos en este proyecto de investigación están en vía de ser publicados en revistas internacionales de reconocido prestigio. Los siguientes artículos se encuentran en preparación:

-Fabienne Barroso-Bujans, Angel Alegría, José A. Pomposo, Juan Colmenero. **Optimization of Graphene Synthesis via Graphite Oxide Route.** *Carbon*, En preparación.

-Fabienne Barroso-Bujans, José I. Miranda, Angel Alegría, José A. Pomposo. **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> as Catalyst for the Ring-Opening Polymerization of Glycidyl Phenyl Ether, Tetrahydrofuran and 1,4-Dioxane.** *Polymer Chemistry*, En preparación.

-Isabel Asenjo, Fabienne Barroso-Bujans, Juan Colmenero, José A. Pomposo. **Polymer Grafting to Graphene via Cationic Living Polymerization.** *Chem. Commun.* En preparación.

## Bibliografía

[1] Barroso-Bujans, F.; Boucher, V. M.; Pomposo, J. A.; Buruaga, L.; Alegria, A.; Colmenero, J. *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 2618.

[2] Brodie, B. C. *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **1859**, *149*, 249.

[3] Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.

[4] Barroso-Bujans, F.; Alegría, A.; Colmenero, J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21645.

## Agradecimientos

Agradecer sinceramente a la Fundación Domingo Martínez la financiación recibida, que ha permitido la realización de este proyecto.