

# Nanocompuestos poliméricos a partir de grafeno

**Gerardo Martínez, Horacio Salavagione**

## Resumen

Las láminas de grafeno tienen, en la actualidad, un gran interés como posible carga barata que sustituya a los nanotubos de carbono en nanocompuestos, como consecuencia de las excelentes propiedades mecánicas, estructurales, térmicas y eléctricas del grafito. Además, estudios recientes demuestran que las láminas individuales de grafeno presentan extraordinarias propiedades de transporte electrónico. La exfoliación del óxido de grafito representa un método atractivo para conseguir grafeno funcionalizado como nanomaterial de carbono en 2D y preparar una amplia variedad de nanocompuestos poliméricos. Este trabajo ofrece una visión general de los métodos de preparación de nanocompuestos polímero/grafeno a partir de la exfoliación completa del grafito y la dispersión molecular de los grafenos individuales o grafenos modificados, dentro de la matriz polimérica.

## Abstract

Graphene sheets have recently attracted considerable attention as a viable and inexpensive filler substitute for carbon nanotubes in nanocomposites, given the predicted excellent in-plane mechanical, structural, thermal, and electrical properties of graphite. Recent studies have shown that individual graphene sheets have extraordinary electronic transport properties. Exfoliation of graphite oxide represents an attractive route to functionalized graphene as versatile 2D carbon nanomaterials and components of a variety of polymer nanocomposites. This review presents a general approach for preparing polymer/graphene composites via complete exfoliation of graphite and molecular-level dispersion of individual, chemically modified graphene sheets within polymer hosts.

*\* Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, E-mail: [gmart@ictp.csic.es](mailto:gmart@ictp.csic.es); [horacio@ictp.csic.es](mailto:horacio@ictp.csic.es)*

## Introducción

Los polímeros se vienen utilizando en electrónica, fundamentalmente como materiales aislantes y como dieléctricos en la fabricación de circuitos integrados. Sin embargo, en las matrices poliméricas se pueden incorporar cargas conductoras como una segunda fase, con lo que, dependiendo del contenido de la carga, se consigue conductividad eléctrica en los materiales compuestos resultantes. El llamado umbral de percolación es el valor crítico en el que se produce una transición brusca en la conductividad con un ligero aumento del contenido de la carga conductora<sup>1</sup>. Este valor varía según los sistemas conductores y depende, tanto de las propiedades de las cargas, como de las matrices poliméricas, de la dispersión de esas cargas dentro de las matrices y de los métodos de procesado. En los macrocompuestos se requieren cantidades relativamente altas de carga para alcanzar el valor crítico<sup>2</sup>, lo que conduce a una densidad elevada en detrimento de las propiedades mecánicas del material compuesto. En consecuencia, en la actualidad se intenta reducir drásticamente su cantidad<sup>3</sup>, dando lugar a la aparición de los nanocompuestos, que ofrecen una mejora de las propiedades de las matrices poliméricas, al tiempo que surgen otras nuevas, imposibles de conseguir a partir de macrocompuestos<sup>4-5</sup>.

Como los silicatos, el grafito es un material en láminas con buena conductividad eléctrica, aproximadamente  $10^4$  S/m a temperatura ambiente. Debido a las fuerzas débiles de Van der Waals entre las láminas gráficas, se pueden preparar distintos compuestos de intercalación de grafito (GICs) entre las capas de grafeno<sup>6</sup>. Es bien sabido que el grafito expandido (EG) se puede formar cuando los GICs se someten a un choque térmico. Durante el proceso, los intercalados se volatilizan y separan las láminas, dando lugar a una extensión en la dirección del eje *c* y resultando un material con una densidad muy baja<sup>6,7</sup>. Las estructuras de las láminas de grafito inicial se mantienen en el EG, mientras que el coeficiente de extensión de volumen resultante de EG suele alcanzar valores tan altos como 200-300. Por lo tanto, los nanocompuestos poliméricos a partir de grafito se pueden sintetizar usando diversos métodos de intercalación, como la polimerización *in-situ*<sup>8,9</sup>, la intercalación a partir del polímero fundido<sup>10</sup> y la disolución directa o la intercalación adsorción-exfoliación.

La conductividad de los nanocompuestos poliméricos a partir de grafito ha sido muy estudiada durante los últimos años, debido a su potencial uso en tecnologías avanzadas como recubrimientos antiestáticos, dispositivos electroquímicos, sensores,

catalizadores, condensadores redox, escudos electromagnéticos y baterías<sup>11,12</sup>. Por su importancia científica e industrial, este trabajo intenta analizar las características del grafito natural, la obtención de GICs, EG y grafeno, así como la preparación, propiedades y usos de nanocompuestos polímero/grafito.

## 2. Características del grafito

El grafito es el alótropo más estable del carbón en condiciones estándar de presión y temperatura (condiciones STP). Su estructura está formada por una enorme pila de láminas de grafeno superpuestas una a continuación de otra, dentro de las cuales los átomos forman células hexagonales a través de enlaces covalentes de 1.42 Å. A lo largo del *eje c* de la estructura, las fuerzas de Van-der-Waals mantienen las hojas de carbono a una distancia de 3.35 Å. Por todo ello, la fuerza de enlace es mucho más alta dentro de las capas que en dirección perpendicular. Este hecho explica las características anisótropas del grafito, su carácter blando y la morfología típica de sus partículas, constituidas principalmente por escamas o láminas grafíticas. También explica la fácil inserción de átomos y moléculas entre las láminas de carbono.

Como ya hemos señalado, la preparación de GICs es de gran importancia para la obtención de nanocompuestos polímero/grafito. Existen distintos métodos de síntesis de GICs:

- a) Transporte en fase de vapor: Se pueden preparar GICs-metal mediante calentamiento de metales alcalinos, haciendo pasar el metal fundido a través de un tubo para que se intercale entre las galerías de grafito<sup>13</sup>.
- b) Intercalado líquido, en fundido y disolución: Se sumerge el grafito en cloruros metálicos en fundido o en bromo líquido<sup>14</sup>.
- c) Intercalado por técnica electroquímica: Se intercala ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico o metales alcalinos o cloruros metálicos entre las láminas de grafito. La fuerza que interviene en la intercalación es un flujo de corriente eléctrica, estando controlados los niveles de GICs por la concentración de la disolución<sup>15, 16</sup>.
- d) Co-intercalado: Para salvar la dificultad de penetración que tienen los átomos o moléculas de mayor tamaño en las galerías de grafito, se suele usar hidrógeno y potasio como cointercalantes<sup>17</sup>.

La característica más representativa de un GIC es el número de láminas de carbono implicadas entre dos capas sucesivas del intercalado. De forma similar a otros sólidos laminados, como los silicatos naturales, el grafito se puede exfoliar. La exfoliación consiste en la separación de las láminas individuales de una manera más o menos regular, siendo suficiente eliminar toda la interacción interplanar<sup>18</sup>, para lo que se requiere la presencia de un agente de intercalación. Un choque térmico de alrededor de 900°C durante unos segundos provoca la volatilización repentina del intercalado, por lo que se produce una extensión unidireccional enorme de las láminas iniciales, obteniéndose una especie de gusano altamente poroso. Dependiendo del tiempo de calefacción y de la temperatura máxima alcanzada, la exfoliación puede ser reversible o irreversible<sup>19</sup>. La exfoliación irreversible, conduce a extensiones volumétricas del orden de 300 veces<sup>6,20</sup>. El resultado es una sustancia de baja densidad, que se denomina EG. La irradiación por microondas es otra forma de conseguir EG<sup>21</sup> siendo el volumen de exfoliación proporcional al tiempo de tratamiento. Igualmente, se pueden obtener nanoláminas de grafito mediante el tratamiento con ultrasonidos de EG.

El óxido de grafito (GO) es un compuesto obtenido por oxidación de grafito y cuyas láminas consisten en un esqueleto carbonoso de dos-dimensiones, formado por un gran número de carbonos sp<sup>3</sup> y un pequeño número de carbonos sp<sup>2</sup>. La preparación de GO implica la oxidación de grafito mediante un oxidante fuerte y en presencia de ácido nítrico. Durante la oxidación la estructura grafitica se mantiene aunque el carácter aromático se pierde parcialmente. La estructura contiene diferentes cantidades de grupos hidroxilo, éter, grupos carboxílicos y grupos cetona y la fórmula propuesta para este compuesto es C<sub>7</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. El GO tiene carácter hidrofílico y permite la intercalación de sales de alquil amonio y de polímeros. El GO presenta una interesante química de intercalación y ofrece muchas posibilidades para obtener diferentes nanocompuestos.

### **3. Estructura de los nanocompuestos polímero/grafeno**

Dependiendo de la naturaleza de los componentes utilizados (grafito en escamas, grafito expandible, grafito expandido, óxido de grafito, nanoláminas de grafito y matriz polimérica) y el método de preparación, surgen tres tipos de compuestos polímero/grafeno a partir de un derivado de grafito y un monómero (Fig. 1). Cuando el polímero es incapaz de intercalarse entre las láminas de grafito, se obtiene una separación de fases cuyas características son similares a la de los tradicionales

macrocompuestos. Los otros dos posibles tipos de nanocompuestos se producen cuando una o más cadenas de polímero se pueden intercalar entre las galerías del grafito, dando lugar a una morfología multicapa donde se alternan capas de polímero y de grafito. Cuando las láminas de grafito están completamente y uniformemente distribuidas en la matriz polimérica, se consigue una nanoestructura exfoliada y deslaminada. No obstante, la estructura de EG solamente está parcialmente exfoliada si lo comparamos con los nanocompuestos polímero/arcilla, puesto que las láminas de grafito están interconectadas unas a otras. Tan solo cuando las láminas de grafito están completamente exfoliadas en la matriz polimérica se puede denominar nanocompuesto deslaminado, aunque en este contexto, deslaminado, tampoco significa que se trata de una única lámina de grafeno, sino de láminas de grafito separadas. La caracterización de las anteriores estructuras se efectúa mediante dos técnicas fundamentalmente. La difracción de Rayos X (XRD) permite determinar el interespaciado de las nanoestructuras. El intercalado de cadenas poliméricas en el material laminado, habitualmente aumenta el espaciado en comparación con el de la carga original, conduciendo a un desplazamiento del pico de difracción a menor ángulo. El ángulo y los valores del interespaciado están relacionados mediante la relación de Bragg  $\lambda=2d \sin \theta$  (donde  $\lambda$  corresponde a la longitud de la radiación de Rayos X utilizada en el experimento de difracción,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión). Para nanoestructuras exfoliadas no se observa ningún pico de difracción en los difractogramas de XRD, ya que el espaciado entre las láminas de la carga excede de 8 nm. En este último caso se suele utilizar la microscopía de transmisión electrónica (TEM)<sup>22</sup>. La Figura 2 representa una imagen del nanocompuesto poliestireno/grafeno donde se aprecian las reflexiones de las láminas de grafeno.

#### **4. Preparación de nanocompuestos polímero/grafeno**

La preparación de nanocompuestos poliméricos utiliza diversas estrategias, entre las que destacamos:

a) Polimerización *in-situ* por intercalación o exfoliación: el monómero se intercala entre las nanoláminas gráficas una vez que se ha producido su exfoliación. La polimerización se puede iniciar mediante calor, radiación o un iniciador adecuado. Evidentemente se pueden emplear diferentes tipos de iniciador y distintos tipos de sistemas de polimerización.

Uno de los métodos utilizados para la polimerización *in situ* es usar directamente un monómero con un iniciador tipo radical, como en el caso del estireno con peróxido de benzoilo<sup>23</sup> o mediante la intercalación previa de potasio<sup>24</sup> para, después de su polimerización, obtener nanocompuestos poliestireno/grafito con buenas propiedades eléctricas. Otro ejemplo es el llevado a cabo por Xiao y col.<sup>25</sup> mediante la polimerización de estireno con el sistema en disolución potasio-tetrahidrofurano-GIC siguiendo un mecanismo aniónico. Como consecuencia de la interacción interfacial entre las nanoláminas gráficas y el polímero, el nanocompuesto presenta una temperatura de transición ( $T_g$ ) 5°C mayor y una mayor estabilidad térmica respecto al poliestireno. El punto de percolación del nanocompuesto es menor del 8,2 % en peso y se pueden alcanzar valores de constante dieléctrica 48 veces mayor que la del poliestireno.

Existen diversos ejemplos de nanocompuestos a base de polímeros<sup>26</sup> y copolímeros<sup>27-29</sup> sintetizados por intercalación de GE y posterior polimerización *in situ* mediante iniciación radical, o en el caso de la polimerización de la anilina mediante el sistema persulfato amónico y HCl como agente de oxidación<sup>30</sup>. En todos los casos se consiguen nanocompuestos con propiedades conductoras, que dependen de las condiciones de oxidación del grafito.

Se han preparado nanocompuestos poliamida-6/grafito<sup>31,32</sup> con valores del umbral de percolación considerablemente bajos mediante policondensación. A partir de resultados de TEM se ha encontrado que el espesor del EG incorporado en la matriz polimérica variaba entre 10-50 nm y que la relación de aspecto (diámetro/espesor) era entre 100-300. La incorporación de EG en la poliamida-6 ponía de manifiesto que existía un efecto de nucleación y mejoraba la estabilidad térmica de los nanocompuestos, mientras que la velocidad de cristalización y la cristalinidad del polímero disminuían.

Algunos polímeros como las poliimidias y polímeros conjugados son insolubles en disolventes orgánicos por lo que solamente es posible obtener nanocompuestos a partir de precursores que puedan intercalarse entre las láminas de grafito. Meng y col.<sup>33</sup> sintetizaron nanocompuestos de poliarileno disulfuro/grafito a partir de la completa exfoliación del grafito mediante microondas y ultrasonidos. Una vez conseguida la adsorción del oligómero, tenía lugar la polimerización por apertura de ciclo.

Nanocompuestos de polimetacrilato de metilo (PMMA)/EG se han sintetizado mediante la polimerización por emulsión de metacrilato de metilo en presencia de GO<sup>34</sup>.

A partir de TEM se aprecia que las partículas de GO están homogéneamente distribuidas en el nanocompuesto. El fenómeno de percolación tiene lugar alrededor del 2 % en peso de GO.

b) Intercalación en fundido: cuando el EG y la matriz polimérica se mezclan en el fundido. Como consecuencia de la naturaleza inerte del grafito, el polímero debe difundirse entre los espacios interlaminares del EG, dando lugar a un nanocompuesto de intercalación. Este sistema tiene la ventaja de no usar disolvente y, por tanto, ser de bajo coste. Generalmente, para la preparación de nanocompuestos en fundido, el proceso se efectúa mediante mezcladora o por extrusión. Fawn y col.<sup>35</sup> prepararon nanocompuestos de poliamida-6 mezclando el polímero con diferentes tipos de grafito. A partir del análisis por difracción de XRD y TEM, confirmaron la estructura de intercalación/exfoliación de los nanocompuestos. El sistema mejora la estabilidad térmica, sin modificar las propiedades mecánicas que no son tan interesantes como cuando se utilizan nanoarcillas, debido a la existencia, en este último caso, de enlaces de hidrógeno entre la poliamida y los silicatos. Igualmente, se pueden usar poliolefinas no polares y de baja energía superficial como matrices para obtener nanocompuestos. Kalaitzidou y col.<sup>36</sup> señalaron la posibilidad de obtener compuestos multifuncionales a partir de polipropileno (PP) y la exfoliación de laminillas (nanoplatelets) de grafito como reforzante. Sintetizaron los nanocompuestos mediante extrusora de doble usillo, seguido de inyectora y estudiaron sus propiedades térmicas, viscoelásticas y propiedades barrera, en función de la concentración del grafito y la relación de aspecto. Los resultados indicaron que cuando se producía buena orientación, el sistema no solo era más rígido, sino que el nanocompuesto tenía un menor coeficiente de expansión térmica en las dos direcciones, a diferencia de lo que ocurre con los compuestos de fibra alineada. Además, la gran relación de aspecto de las laminillas, aumentaba la barrera del oxígeno del PP de forma similar a cuando se usan nanoarcillas, aumentando la conductividad térmica de la matriz polimérica.

c) Adsorción-Exfoliación: El EG se exfolia dando lugar a nanoláminas de grafeno mediante un disolvente en el que el polímero (prepolímero en el caso de la poliimida) es soluble. En este caso, y debido a las fuerzas débiles que enlazan las capas de grafeno, el EG se puede dispersar fácilmente. Mientras tanto, el polímero disuelto se fija por adsorción sobre las hojas de grafeno. Cuando el disolvente se evapora o la mezcla se precipita, las capas del grafeno se vuelven a autoasociar, intercalando las cadenas del polímero para formar un nanoestructura multicapa. Hay que destacar que se

necesita una agitación intensa (ultrasonidos) para conseguir que las cadenas del polímero se intercalen entre las distintas láminas de grafeno y den lugar a un adecuado nanocompuesto polimérico. Con esta técnica se pueden utilizar polímeros solubles en agua o en disolventes orgánicos, dando lugar a nanocompuestos mediante intercalación/exfoliación. Algunos ejemplos son los siguientes: PP injertado con anhídrido maleico (PP-g-MAH)<sup>37</sup>, PMMA<sup>38</sup>, poliacrilonitrilo (PAN)<sup>39</sup> y polialcohol vinílico (PVA)<sup>40, 41</sup> con diferentes derivados de grafito (GO, EG, etc.).

Shanks y col.<sup>37</sup> sintetizaron nanocompuestos de PP-g-MAH y GO exfoliado a partir de mezclas en disolución y estudiaron la influencia del método de mezcla en las propiedades térmicas y mecánicas del nanocompuesto. Hay que destacar el efecto del tipo de mezcla en los fenómenos de cristalización y de estabilidad térmica, así como el aumento del módulo de almacenamiento.

Brinson y col.<sup>38</sup> prepararon nanocompuestos de PMMA y EG a partir de dispersiones de EG y de disoluciones del polímero en tetrahidrofurano y mediante una mezcladora de cizalla a 600 rpm durante 60 min. Los nanocompuestos resultantes tenían menor tamaño de partícula, alta área superficial y el aumento de la rugosidad superficial alteraba significativamente la interfase, al tiempo que mejoraban las propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas de la matriz polimérica.

Se han estudiado nanocompuestos de PAN y nanoláminas de grafito<sup>39</sup> siguiendo esta técnica. La primera etapa era la obtención del intercalado a partir de grafito y potasio a vacío y 200°C (Fig. 3). Posteriormente la exfoliación en disolución acuosa, permitía obtener nanoláminas de  $40 \pm 15$  capas de espesor. La formación de nanoláminas de grafito y PAN se llevaron a cabo mediante electroestirado.

Hu y col.<sup>40</sup> obtuvieron mediante esta técnica nanocompuestos de PVA y GO en disolución acuosa. Imágenes de alta resolución indicaron que el GO estaba completamente exfoliado y que los espacios interlaminares de GO eran mayores de 5 nm. En un trabajo reciente, Salvagione y col.<sup>41</sup> demostraron que para nanocompuestos PVA-GO reducido, el PVA presenta mayor  $T_g$  y mayor estabilidad térmica, al tiempo que el nanocompuesto posee buena conductividad eléctrica (Fig. 4).

## **5. Propiedades de nanocompuestos polímero/grafeno**

La dispersión de láminas de grafito en los polímeros producen, de forma similar a lo que ocurre con los silicatos, una marcada mejora en sus propiedades. Entre estas



propiedades, cabe destacar de forma especial el considerable aumento de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos a partir de grafito. Otras propiedades de estos nanocompuestos son las buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica y retardo al fuego, así como las propiedades barrera.

### ***Propiedades de conducción eléctrica***

Se han estudiado distintos compuestos de polímeros conductores con grafito por su potencial aplicación en dispositivos de emisión de luz, baterías, escudos electromagnéticos y recubrimientos antiestáticos y resistentes a la corrosión<sup>42</sup>. El principal objetivo en la preparación de nanocompuestos de polímeros conductores, desde el punto de vista económico y de procesado, es minimizar la concentración de carga. Las escamas de grafito natural tienen buena conductividad eléctrica ( $10^4$  S/cm a temperatura ambiente) y baja constante dieléctrica (3 a temperatura ambiente y a frecuencia de 1 Hz). La conductividad eléctrica, en la mayoría de los compuestos conductores, aumenta con el incremento del contenido de la carga. En la mayor parte de los casos la incorporación de muy pequeñas cantidades de grafito (<1,0 % en peso) en el polímero lleva consigo el paso de aislante a tener una conducción de alrededor de  $10^{-4}$  S/cm. Sin embargo, la alta concentración de carga conductora produce un deterioro de las propiedades mecánicas<sup>41</sup>. En general, en el caso de polímeros con partículas conductoras, esta transición está afectada por la agregación, estructura, tamaño promedio y distribución de tamaño de los grafitos dispersados. Celzard y col.<sup>43</sup> pusieron de manifiesto que el umbral de percolación en el compuesto epoxy/EG era de 1,3 % en volumen. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se comprobó que el espesor de EG era de 100 nm. Igualmente otros autores han señalado que se necesita una fracción de volumen muy bajo de EG para conseguir el umbral de percolación de conductividad en distintos polímeros como poliamida-6/EG<sup>31</sup> y PVA<sup>41</sup>. Más recientemente Meng y col.<sup>44</sup> han indicado la posibilidad preparar nanocompuestos de poliarileno disulfuro/grafito con conductancias mayores de 100 S/cm para contenidos de 40 % en peso de EG (Fig. 5). Estos compuestos pueden utilizarse como material para fabricar placas bipolares para membranas de intercambio de protones de células de combustible.

Los mecanismos de conducción eléctrica en compuestos poliméricos están asociados con la morfología de la dispersión, la microestructura de las cargas

conductoras y la naturaleza de las matrices poliméricas, lo cual depende de la geometría, naturaleza de la carga, la formulación, los métodos de preparación y las condiciones de procesamiento. Para nanocompuestos preparados por intercalación en disolución y polimerización *in situ*, las partículas de grafito forman una red conductora con contenidos bajos de carga y se consiguen umbrales de percolación bajos. Por el contrario, para los nanocompuestos obtenidos mediante fundido, las partículas de grafito se rompen durante el procesamiento y sus tamaños y la relación superficie/volumen disminuye drásticamente y solo a contenidos de EG altos se puede conseguir contactos y formar canales de conducción.

### ***Propiedades mecánicas***

Las láminas de grafeno obtenidas a partir del GE mediante intercalación y exfoliación presentan una gran superficie y una alta relación de aspecto y cumplen los requisitos imprescindibles para obtener nanocompuestos de alta resistencia. El área superficial teórica de una lámina de grafeno es 2630-2965 m<sup>2</sup>/g<sup>45</sup>. Además, el grafito es uno de los materiales más duros conocidos por unidad de peso y presenta un valor teórico del módulo de Young de 1600 GPa<sup>46</sup>. Por tanto, con estas características estamos ante un importante reforzante de materiales compuestos.

En efecto, tanto la resistencia a la tracción como el módulo de Young mejoran mucho cuando se preparan nanocompuestos poliméricos a partir de derivados de grafito, incluso a porcentajes bajos, como ocurre con los nanocompuestos de PAN<sup>39</sup> y policarbonato con derivados de grafito<sup>47</sup> (Fig. 6). En realidad la rigidez mejora independiente del método de preparación del nanocompuesto: polimerización *in situ*<sup>33</sup>, mezclado en fundido<sup>32</sup> y adsorción-exfoliación<sup>44</sup>. Sin embargo, el alargamiento a rotura generalmente tiende a disminuir con la incorporación del grafito como carga. Conviene resaltar que puesto que las láminas de grafito son frágiles, éstas se pueden romper durante la agitación del mezclado con el polímero<sup>48</sup>. Asimismo, para mantener la estructura original de las láminas de EG en las matrices poliméricas es necesario evitar la irradiación por ultrasonidos y el moldeado directo en caliente de los materiales compuestos.

### ***Estabilidad térmica***

Otra importante propiedad que ofrecen los nanocompuestos polímero/grafito es el aumento de estabilidad térmica, pero también su capacidad para provocar un alto

retardo a la llama incluso a bajas concentraciones de carga, a través de la formación de un residuo aislante e incombustible<sup>25, 33</sup>. Chiang y col.<sup>49</sup> estudiaron la estabilidad del nanocompuesto PMMA/grafito-g-viniltrietoxisilano, llegando a alcanzar un aumento de alrededor de 100°C en la temperatura de descomposición máxima del nanocompuesto. Una representación de la pérdida de peso se indica en la Figura 7. Asimismo, los autores pusieron de manifiesto el efecto sinérgico en cuanto al retardo a la llama al funcionalizar EG con un derivado de silicio como agente de acoplamiento.

## **6. Aplicaciones de Nanocompuestos a partir de grafeno**

El grafeno presenta unas características químicas, electrónicas, ópticas y magnéticas muy interesantes como para poderse utilizar en la fabricación de dispositivos en diversas aplicaciones<sup>50, 51-61</sup>. A título de ejemplo, Gómez-Navarro y col.<sup>62</sup> y Gilje y col.<sup>63</sup> han descrito recientemente un posible uso de estos nanocompuestos en transistores de efecto de campo.

Además de un costo mucho menor que el de los nanotubos de carbono (CNTs), otra ventaja importante de los nanocompuestos a partir de grafeno es la capacidad de formar películas finas, buckypapers<sup>64</sup>, o recubrimientos, con interés en escudos de interferencia electromagnética y en aplicaciones de disipación de carga electrostática, siempre que la carga del nanocompuesto supere el umbral de percolación, de modo que las laminillas (nanoplatelets) formen una red entrecruzada a las trayectorias de transporte electrónico.

Debido a la alta conductividad térmica del grafeno (cuatro veces mayor que el cobre y cuatro veces menor en densidad), se pueden utilizar películas finas de nanocompuesto, buckypaper, o recubrimientos como capa térmica en dispositivos microelectrónicos compactos.

Cuando se incorpora un alto porcentaje de grafeno (5-75 % en peso) a una matriz polimérica, el nanocompuesto resultante presenta una conductividad eléctrica excepcionalmente alta, de interés para aplicaciones en células de combustible<sup>65, 66</sup>.

Los nanocompuestos de grafeno, incluso a concentraciones bajas de carga, tienen una buena combinación de rigidez mecánica, resistencia mecánica y de microfisuración, conductividad eléctrica y térmica y propiedades barrera. Debido a las buenas propiedades mecánicas estos compuestos son multifuncionales, se utilizan en la fabricación de pelotas de golf y de envases para el almacenaje de hidrógeno<sup>67</sup>.

Los nanocompuestos de grafeno (en forma de películas conductoras, recubrimientos, adhesivos estructurales, etc.) pueden ser una parte integral de las estrategias de protección anti-relámpago en aviación, torres de telecomunicación y paletas de turbinas eólicas.

También pueden ser un componente para electrodos en las baterías de litio. Por ejemplo, el auto-ensamblado de nanoplatelets de GO y polielectrolitos pueden ser el cátodo con una capacidad específica excepcionalmente alta<sup>68</sup>.

Al ser las películas de grafeno ultrafinas, ópticamente transparentes y conductoras, son una alternativa a los electrodos de óxidos metálicos semiconductores utilizados en células solares con colorante sensibilizador<sup>69</sup>. Las películas de materiales compuestos grafeno-silicio<sup>70</sup> son buenos conductores, transparentes y tienen aplicaciones como parabrisas para reflejo solar, ventanas autolimpiables, recubrimientos para disipar cargas electrostáticas y dispositivos con características de sensor.

Los materiales a partir de grafeno poseen características muy atractivas como electrodos para supercondensadores. Por un lado, las dimensiones de los nanoplatelets se pueden fabricar a medida para obtener grafeno con un grueso tan bajo como  $\sim 0.34$  nm y una longitud (anchura) de  $\sim 100$  nm -  $10 \mu\text{m}$ , dando lugar a una superficie específica de hasta  $2.600 \text{ m}^2/\text{g}$  y, por otro, la superficie del grafeno se puede funcionalizar, mediante injerto superficial o mediante polimerización, dando lugar a pseudo-capacitancia inducida por transferencia de carga.

**Agradecimientos.** Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación MICINN (MAT2009-09335).

## Referencias

1. S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.*, 45, 574 (1973).
2. K. Miyasaka, K. Waranabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, K. Ishikawa, *J. Mater. Sci.*, 17, 1610 (1982).
3. R. Wycisk, R. Pozniak, A. Pasternak, *J. Electrostat*, 56, 55 (2002).
4. R.A. Vaia, G. Price, P.N. Ruth, H.T. Nguyen, *J. Appl. Clay Sci.*, 15, 67 (1999).
5. M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, 28, 1 (2000).
6. D.D.L. Chung, *J. Mater. Sci.*, 22, 4190 (1987).

7. H. Shioyama, *Synth. Met.*, 114, 1 (2000).
8. X.S. Du, M. Xiao, Y.Z. Meng, A.S. Hay, *Carbon*, 43, 195 (2005).
9. X.S. Du, M. Xiao, Y.Z. Meng, A.S. Hay, *Synth. Met.*, 143, 129 (2004).
10. T.G. Gopakumar, D.J.Y.S. Pagé, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1162 (2004).
11. A. Malinauskas, *Polymer*, 42, 3959 (2001).
12. T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, New York, USA, 1998.
13. M.S. Dresselhaust, G. Dresselhaust, *Adv. Phys.*, 30, 139 (1981).
14. J. Water, H. Shioyama, *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 737 (1999).
15. F. Kang, Y. Leng, T. Zhang, *Carbon*, 36, 383 (1998).
16. M.S. Whittingham, A.J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, New York & London, Academia Press, 1982.
17. P. Lagrange, A. Herold, *Carbon*, 16, 235 (1978).
18. G. Furdin, *Fuel*, 77, 479 (1998).
19. D.D.L. Chung, *Carbon*, 25, 361 (1987).
20. M. Inagaki, K. Muramatsu, Y. Maeda, *Synth. Met.*, 8, 335 (1983).
21. E. Vázquez, M. Prato, *ACS Nano*, 3, 3819 (2009).
22. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Nature*, 442, 282 (2006).
23. G.H. Chen, D.J. Wu, W.G. Weng, B. He, W.L. Yan, *Polym. Int.*, 50, 980 (2001).
24. H. Kim, H.T. Hahn, L.M. Viculis, S. Gilje, R.B. Kaner, *Carbon*, 45, 1578 (2007).
25. M. Xiao, L. Sun, J. Liu, Y. Li, K. Gong, *Polymer*, 43, 2245 (2002).
26. G. Chen, W. Weng, D. Wu, C. Wu, *Eur. Polym. J.*, 39, 2329 (2003).
27. G. Zheng, J. Wu, W. Wang, C. Pan, *Carbon*, 42, 2839 (2004).
28. G.H. Chen, D.J. Wu, W.G. Weng, W.L. Yan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 2506 (2001).
29. G. Chen, D. Wu, W. Weng, C. Wu, *Carbon*, 41, 619 (2002).
30. X.S. Du, M. Xiao, Y.Z. Meng, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 42, 1972 (2004).
31. Y.X. Pan, Z.Z. Yu, Y.C. Ou, G.H. Hu, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*, 38, 1626 (2000).
32. W. Weng, G. Chen, D. Wu, X. Chen, J. Lu, P. Wang, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*, 42, 2844 (2004).
33. X.S. Du, M. Xiao, Y.Z. Meng, A.S. Hay, *Polym. Adv. Technol.*, 15, 320 (2004).
34. W.P. Wang, C.Y. Pan, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 2335 (2004).

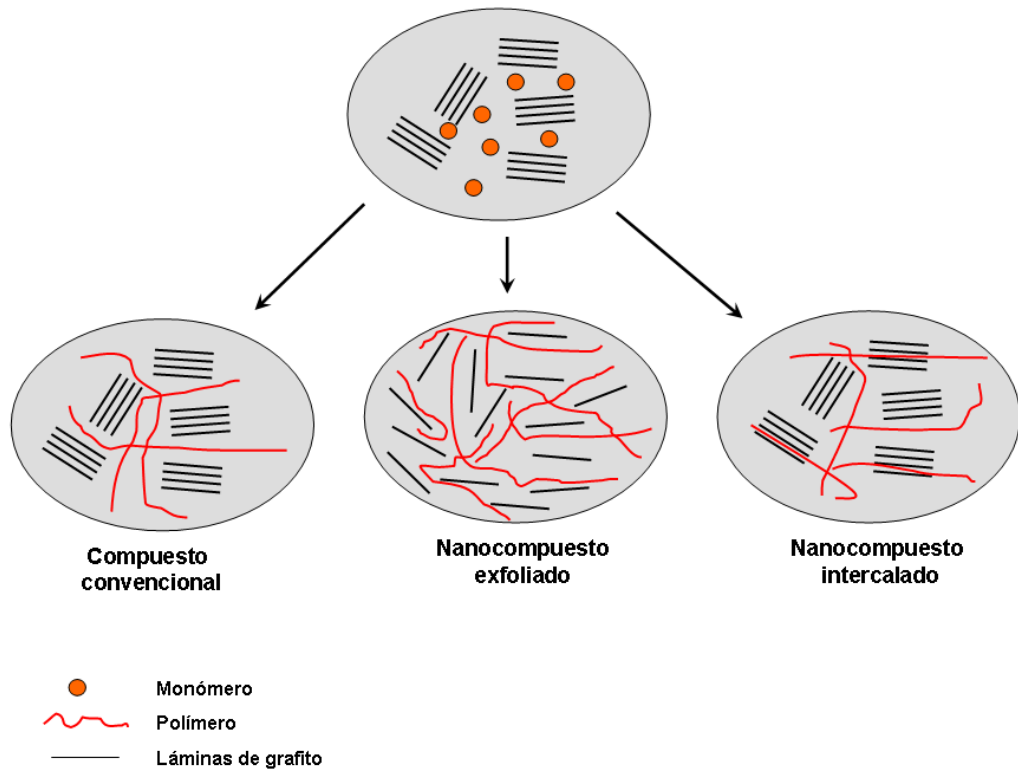
35. M.U. Fawn, Q. Yao, N. Hiroyoshi, E. Manias, C.A. Wilkie, *Polym. Deg. Stab.*, 89, 70 (2005).
36. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L.T. Drzal, *Carbon* 45, 1446 (2007).
37. F.T. Cerezo, C.M.L. Preston, R.A. Shanks, *Macromol. Mater. Eng.*, 272, 155 (2007).
38. T. Ramanathan, S. Stankovich, D.A. Dikin, H. Liu, H. Shen, S.T. Nguyen, L.C. Brinson, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*, 45, 2097 (2007).
39. J.J. Mack, L.M. Viculis, A. Ali, R. Luoh, G. Yang, H.T. Hahn, F.K. Ko, R.B. Kaner, *Adv. Mater.*, 17, 77 (2005).
40. J. Xu, Y. Hu, L. Song, Q. Wang, W. Fan, Z. Chen, *Carbon*, 40, 450 (2002).
41. H. Salavagione, G. Martínez, M.A. Gómez, *J. Mater. Chem.*, 19, 5027 (2009).
42. E.K. Sichel, *Carbon Black-polymer Composites: The Physisc of Electrically Conducting Composites*, New York, Marcel Dekker, 1982.
43. A. Celzard, E. McRae, J.F. Mareché, G. Furdin, M. Dufort, C. Deleuze, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 715 (1996).
44. L.N. Song, M. Xiao, X.H. Li, Y.Z. Meng, *Mater. Chem. Phys.*, 93, 122 (2005).
45. H.K. Chae, D.Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 427, 523 (2004).
46. L.S. Schadler, S.C. Giannaris, P.M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3842 (1998).
47. P. Steurer, R. Wissert, R. Tomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Comm.*, 30, 316 (2009).
48. W. Zheng, S.C. Wong, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 225 (2003).
49. C.F. Kuan, W.H. Yen, C.H. Chen, S.M. Yuen, H.C. Kuan, C.L. Chiang, *Polym. Deg. Stab.*, 93, 1357 (2008).
50. B.Z. Jang, A. Zhamu, *J. Mater. Sci.*, 43, 5092 (2008).
51. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, 306, 666 (2004).
52. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102, 10451-10453, 2005.
53. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature*, 438, 197 (2005).
54. Y. Zhang, T. Ando *Phys. Rev. Lett.*, B65, 245420 (2002).
55. Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, *Nature*, 438, 201 (2005).
56. Y. Zhang, J.P. Small, M.E. Amori, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 176803 (2005).

57. C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, J. Phys. Chem., B 108, 19912 (2004).
58. T. Enoki, Y. Kobayashi J. Mater. Chem., 15, 3999 (2005).
59. H.B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J.B. Oostinga, L.M.K. Vandersypen, A.F. Morpurgo, Nature Lett., 446, 56 (2007).
60. Y.W. Soon, M.L. Cohen, S.G. Louie, Nature Lett., 444, 347 (2006).
61. J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, Nature Lett., 446, 60 (2007).
62. C. Gomez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, Nano Lett., 7, 11, 3499 (2007).
63. S. Gilge, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, R.B. Kaner, Nano Lett., 7, 3394 (2007).
64. D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Nature Lett., 448, 457 (2007).
65. B.Z. Jang, A. Zhamu, L. Song, Patente USA, 11/324,370, 2006
66. L. Song, J. Guo, A. Zhamu y col., Patente USA, 11/328,880, 2006.
67. M.J. Sullivan, D.A. Ladd, Patente USA, 7,156,756 y 7,025,696, 2006.
68. T. Szabo, A. Szeri, I. Dekany Carbon, 43, 87 (2005).
69. X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, Nano Lett., 8, 323 (2008).
70. S. Watcharotone, D.A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.E. Wu, S.F. Chen, C.P. Liu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Nano Lett., 7, 1888 (2007).

## Figuras

1. Posibles estructuras de compuestos polímero/grafeno
2. Imagen TEM del nanocompuesto poliestireno/grafeno (reproducida con permiso de Nature, Ref. 22)
3. Esquema del proceso intercalación/exfoliación (reproducido con permiso de Wiley Interscience, Ref. 39)
4. Representación de la conductividad eléctrica de PVA/óxido de grafito reducido (reproducida con permiso de RSC Publishing, Ref. 41)
5. Conductividad eléctrica de nanocompuesto poliarileno disulfuro/EG con diferente contenido de EG (reproducida con permiso de Elsevier, Ref. 44)
6. Variación del módulo de Young en nanocompuestos de policarbonato (reproducida con permiso de Wiley Interscience, Ref. 47)
7. TGA de nanocompuestos PMMA/grafeno en atmósfera de nitrógeno (reproducido con permiso de Elsevier, Ref. 49)





**Fig. 1**

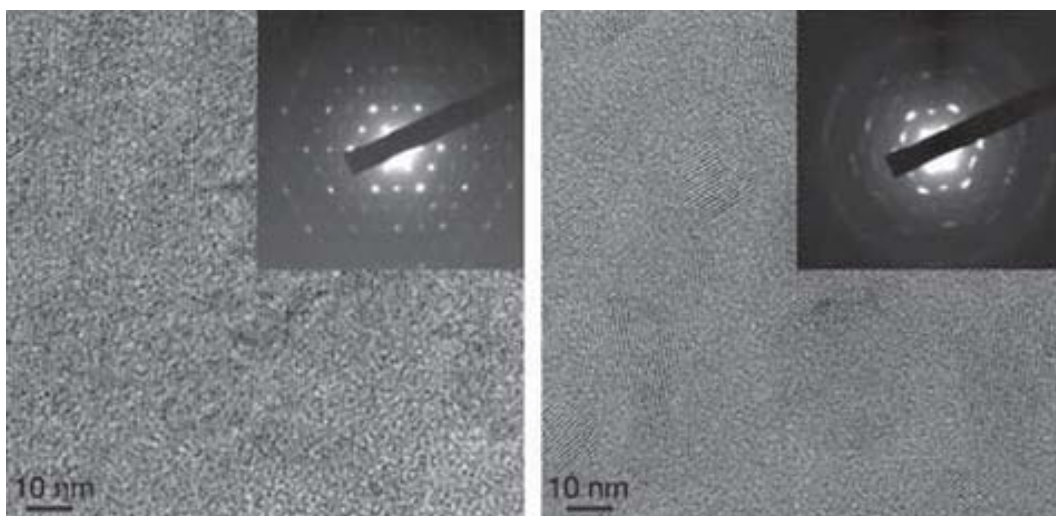
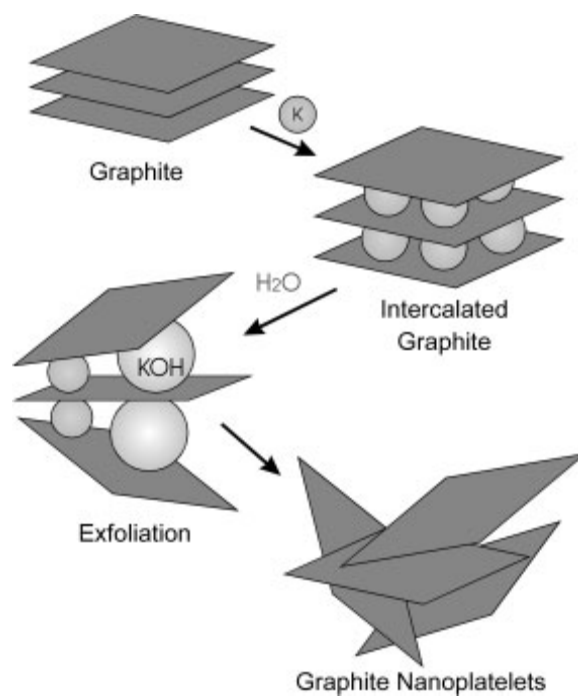
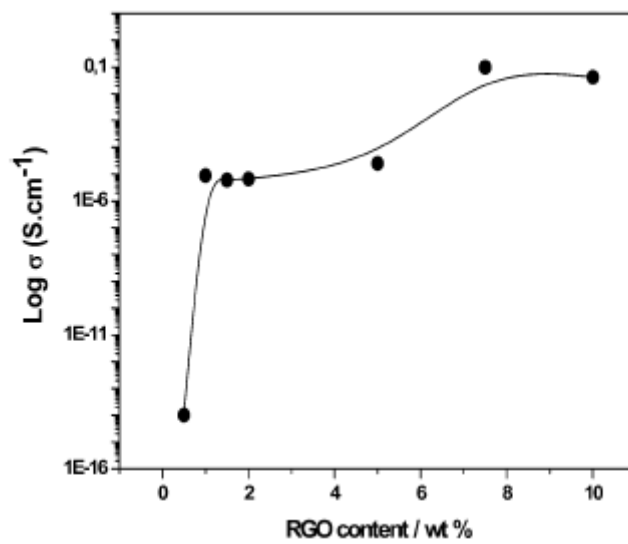


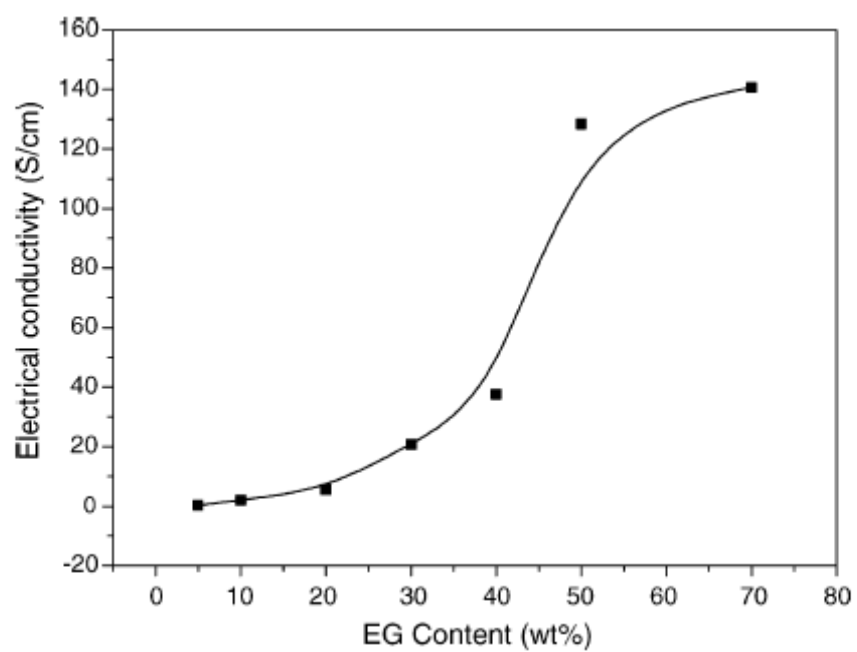
Fig. 2



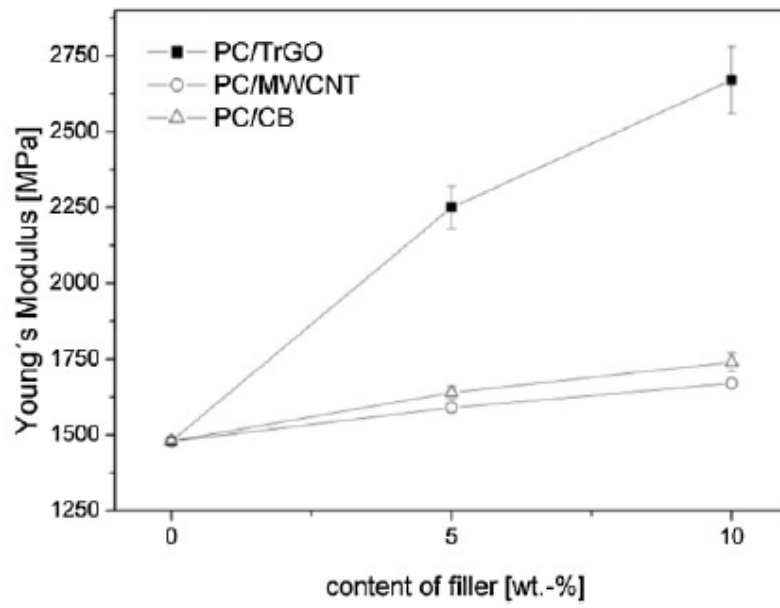
**Fig. 3**



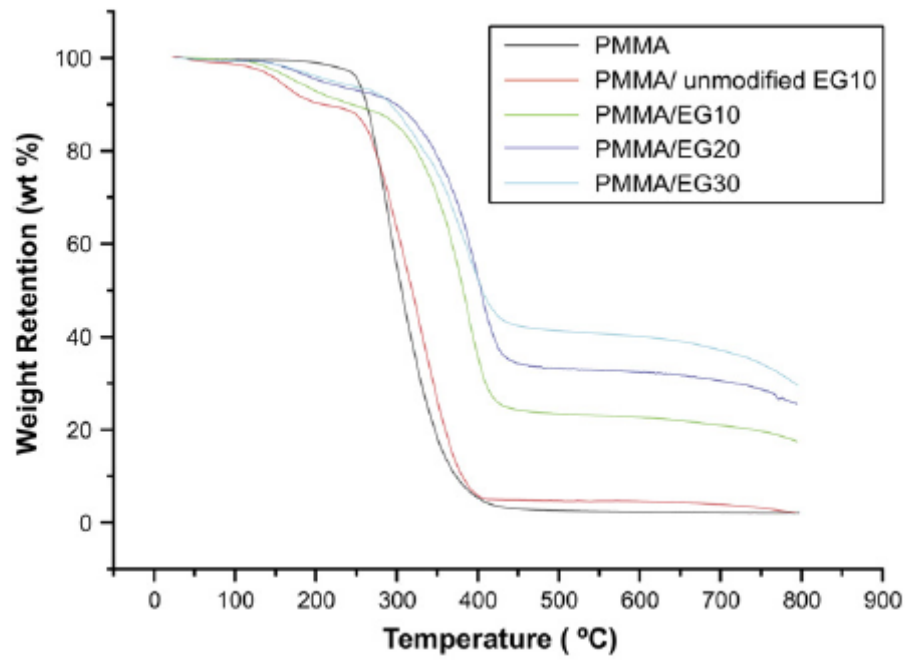
**Fig. 4**



**Fig. 5**



**Fig. 6**



**Fig. 7**