

“CARACTERIZACIÓN DEL GRADO DE OXIDACIÓN Y GRUPOS FUNCIONALES DE UN GRAFENO COMERCIAL”

Claudia Alejandra Castañeda-Carreño¹, Orlando Castro-Ocampo¹, Enrique Morales-Bergas², Edgar García-Hernández¹, Cinthya Dinorah Arrieta-González¹, René Salgado-Delgado¹, Zully Vargas-Galarza¹, Alberto Álvarez-Castillo¹.

¹Tecnológico Nacional de México (TecNM)/Instituto Tecnológico de Zacatepec (ITZ), División de Estudios de Posgrado e Investigación y Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Calzada Tecnológico No. 27, C.P. 62780, Zacatepec de Hidalgo, Morelos. A.P. 45, México.

²Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), C/ Juan de la Cierva 3, Z.C. 28006, Madrid, España.

Introducción

Dadas sus excelentes propiedades mecánicas del grafeno, se ha utilizado como carga reforzante en materiales compuestos poliméricos buscando mejoras en distintas propiedades, i.e., mecánicas¹⁻⁴. Sin embargo, la baja compatibilidad que el grafeno tiene con las matrices poliméricas ha generado que no se haya logrado aprovechar eficientemente las propiedades mecánicas del grafeno en los materiales compuestos⁵. Una de las estrategias en la ciencia e Ingeniería de los Materiales Compuestos para aprovechar las propiedades mecánicas de los reforzantes, es mejorar la compatibilidad de la matriz con el reforzante⁶ en donde los grupos funcionales en la superficie de éste último son medulares en el mejoramiento o empobrecimiento de la compatibilidad. Por lo que, en el presente trabajo se presenta la obtención del grado de oxidación y la caracterización de los grupos funcionales que se encuentran en el grafeno comercial de la compañía Avanzare, para desenlazar en una propuesta de la matriz a utilizar para tener una buena compatibilidad fibra/matriz y de esta manera mejorar las propiedades mecánicas de la matriz.

Equipos y Métodos

El grafeno de la compañía Avanzare fue proporcionado por el Dr. Morales, colaborador del proyecto y fue caracterizado tal y como se recibió.

Morfología superficial por micrografía electrónica de barrido

Para el estudio de la morfología de la muestra de grafeno se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) marca JEOL, modelo JSM-6010A. Para este análisis se utilizó alto vacío, una magnificación de 1000, 2000 y 5000x y un voltaje de 20 kV.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Los análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se determinaron por el método de reflectancia atenuada Total (ATR, por sus siglas en inglés) utilizando un equipo marca Perkin Elmer modelo Spectrum Two realizando 16 barridos en el infrarrojo medio (4,000-400 cm^{-1}) con una resolución de 4 cm^{-1} .

Espectroscopía Raman

Los espectros por espectroscopía Raman se registraron utilizando un Sistema Raman Renishaw InVia Reflex, que emplea un espectrómetro de rejilla con un detector de dispositivo acoplado por carga enfriado por Peltier de 1200 l/mm, acoplado a un microscopio confocal. La dispersión de Raman se excitó usando una longitud de onda de diodo láser de 785 nm. El rayo láser se enfocó en la muestra con un objetivo de microscopio de 0.85 x 100, con una potencia de láser en la muestra de aproximadamente 150 mW. La exposición y el número de acumulaciones para las mediciones de Raman fueron 10 segundos y 5 veces respectivamente. La resolución espectral era mejor que 1 cm^{-1} . Todos los espectros fueron procesados y ajustados usando el software Renishaw WiRE 3.3.

Resultados y Discusión

Microscopía Electrónica De Barrido (SEM)

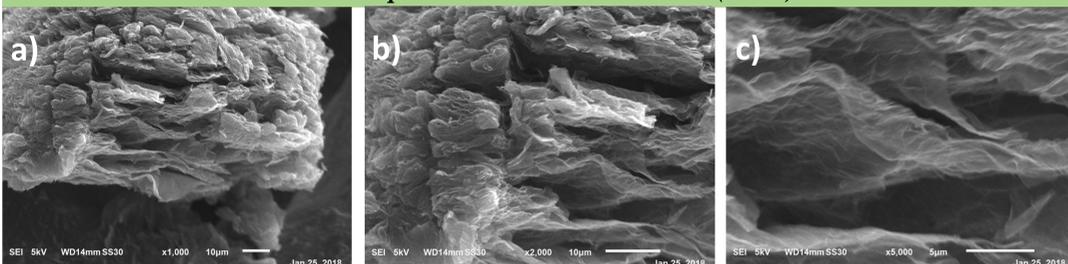


Figura 1. Micrografías SEM de partículas de grafeno comercial Avanzare en polvo a) 1000x, b) 2000x y c) 5000x.

El grafeno comercial Avanzare se caracterizó por observaciones SEM, que proporciona la morfología y estructura del material. En la Figura 1, se observan tres diferentes magnificaciones donde se aprecian láminas de grafeno, principalmente en la figura 1c, donde tienen una estructura estratificada que produce películas de grafeno ultra delgadas y homogéneas. Tales películas están dobladas o son continuas dependiendo del orden y es posible distinguir los bordes de las hojas individuales, incluyendo las áreas dobladas y arrugadas. También se puede determinar que tienen una distancia entre sí de aproximadamente 2 μm , similar a lo reportado⁷.

Referencias

- An, J. E., Jeon, G. W., & Jeong, Y. G. (2012). Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene. *Fibers and Polymers*, 13(4), 507–514. <https://doi.org/10.1007/s12221-012-0507-z>
- Blanco, S. C., Macías, E. J., Fernández, J. B., Pérez, M., Parte, D., Cámara, E. M., & Muro, J. C. S. (2015). Modelos para caracterización de nanocomposites. Resumen. *Nanomateriales y nanocomposites de modelado para determinar propiedades mecánicas en nanocomposites. Modelos analíticos de rigidez*.
- Kim, S. G., You, N. H., Lee, W., Hwang, J. Y., Kim, M. J., Hui, D., Lee, J. H. (2016). Effects of the functionalized graphene oxide on the oxygen barrier and mechanical properties of layer-by-layer assembled films. *Composites Part B: Engineering*, 92, 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.028>
- Wan, Y.-J., Gong, L.-X., Tang, L.-C., Wu, L.-B., & Jiang, J.-X. (2014). Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 64, 79–89. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.04.023>
- Castro-Ocampo O., Morales-Bergas E., García-Hernández E., Arrieta-González C.D., Vargas-Galarza Z., Álvarez-Castillo A. (2017). Análisis teórico vs. experimental de las propiedades mecánicas de materiales compuestos poliméricos reforzados con óxido de grafeno. *Revista Electrónica de Divulgación de la Investigación del SABES*, 14, 1-10.
- D. Hull and T.W. Clyne, 1996, *An Introduction to composite Materials*, 2nd Ed., Cambridge University Press, Cambridge.
- J. Ervina, M. Mariatti, S. Hamdan, *Procedia Chemistry* 19, 2016, 897–905.
- O. Castro-Ocampo, *Synthesis of graphene oxide with different degrees of oxidation, in preparation.*

Espectroscopía Infrarroja Con Transformada De Fourier (FTIR)

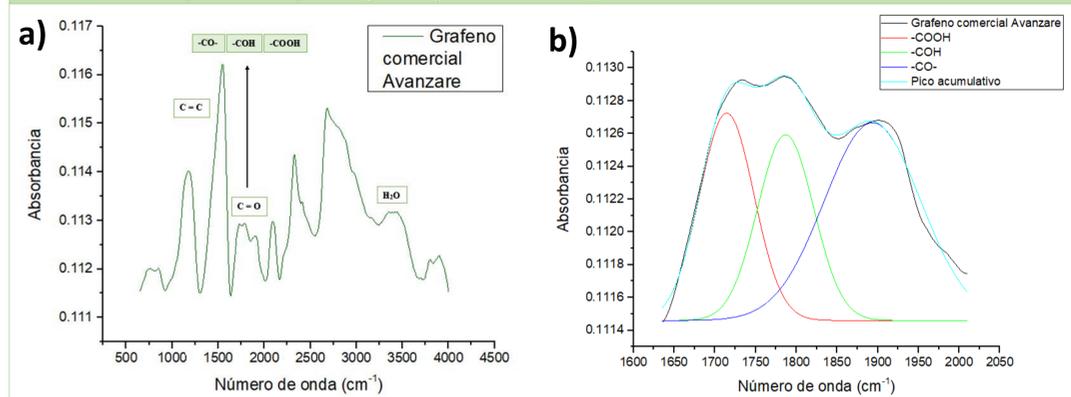


Figura 2. Espectros FTIR de grafeno comercial a) rango total y b) deconvolución en rango de grupos oxigenados (C=O).

La caracterización por FTIR fue para determinar la concentración de grupos funcionales y el grado de oxidación del grafeno ya que, la intensidad de los picos están directamente relacionadas con la cantidad de grupos funcionales oxigenados y no oxigenados. En la Figura 2, se muestran los espectros obtenidos; en la Figura 2a, se muestran picos de 1635 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} que se atribuyen al enlace C = O, lo que confirma la presencia de oxígeno. En la Figura 2b, se muestran los picos representativos y la deconvolución de los principales grupos funcionales oxigenados presentes en la muestra; ácido carboxílico, aldehído y cetónico a 1710 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} y 1735 cm^{-1} respectivamente. Pudiendo determinar así, el grado de oxidación respecto al área bajo la curva de los grupos oxigenados con relación a la del grupo C = C donde la señal aparece a 1475 cm^{-1} y 1548 cm^{-1} , siendo este último el grupo representativo del grafeno sin oxidación. Así mismo, en la Tabla 1, se muestran los datos obtenidos del área bajo la curva de los grupos funcionales oxigenados determinados en el espectro FTIR.

Espectroscopía Raman

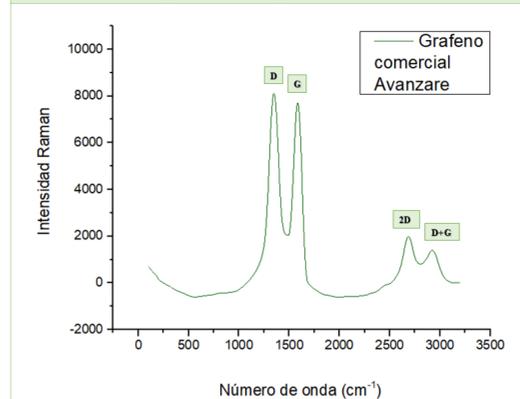


Figura 3. Espectro Raman de grafeno comercial Avanzare.

Grupo funcional	Área bajo la curva
-COOH	0.10532
-COH	0.09769
-CO-	0.17445

Tabla 1. Grupos funcionales oxigenados y su respectiva área bajo la curva, determinadas por la deconvolución del espectro FTIR.

El grado de oxidación que se determinó para la muestra de grafeno comercial Avanzare, fue de 0.76129 respecto al área bajo la curva del grupo de grafeno sin oxidación (C = C) determinado en el espectro FTIR. Dato muy cercano a lo reportado en la literatura⁸.

El grafeno también se caracterizó por espectroscopía Raman, que es una técnica no destructiva ampliamente utilizada para obtener información estructural sobre materiales basados en carbono. En la Figura 3, se muestra el espectro obtenido donde se aprecian los característicos picos D y G de los materiales grafiticos basados en carbono y sus sobretonos. Los picos D y G de primer orden, ambos derivados de las vibraciones de carbono sp^2 , aparecieron alrededor de 1350 cm^{-1} y 1585 cm^{-1} , respectivamente. El desplazamiento y la forma del sobretono del pico D, llamado pico 2D aparece alrededor de 2688 cm^{-1} . El pico 2D se atribuye a las transiciones de resonancia doble que resultan en la producción de dos fonones con impulso opuesto. Un pico activado por defecto llamado D + G también es fácilmente visible cerca de 2925 cm^{-1} .

Conclusión

Debido al análisis cualitativo y cuantitativo obtenido del grafeno comercial Avanzare, se determina que, el grupo funcional oxigenado que más predomina en la muestra de grafeno es el cetónico. Por lo tanto, para aprovechar las propiedades mecánicas de los reforzantes y mejorar la compatibilidad de la matriz con este constituyente, se propone utilizar para dicha muestra analizada de grafeno comercial, una matriz donde los grupos funcionales en la superficie de ésta, sean aquellos con afinidad a la adición del grupo cetónico para obtener así, una buena compatibilidad fibra/matriz y consecuentemente de esta manera mejorar las propiedades mecánicas de la matriz de un material compuesto. Por lo que se recomienda la poly(éter-éter cetona) [PEEK] como matriz en la elaboración de un material compuesto con base en éste grafeno, ya que tiene grupos bencénicos y grupos cetónicos, al igual que la evidencia experimental de grupos funcionales del grafeno de Avanzare. Siendo que, el comportamiento de un material compuesto es el resultado del comportamiento combinado de los tres elementos constituyentes: la fibra o el elemento reforzante, la matriz y la interface (fibra/matriz); la estructura y las propiedades de la interfase o intercara fibra-matriz juegan un papel muy importante en las propiedades físicas y mecánicas finales de los materiales compuestos.