CENTRO INTERNACIONAL DE ESTUDOS
DE DOUTORAMENTO E AVANZADOS
DA USC (CIEDUS)

TESIS DE DOCTORADO

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS BASADAS EN GRAFENO PRODUCIDAS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D

Adrián Rama Maneiro

ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

SANTIAGO DE COMPOSTELA

2019

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

DECLARACIÓN DEL AUTOR DE LA TESIS

Fabricación y caracterización de estructuras basadas en grafeno producidas mediante impresión 3D

D. Adrián Rama Maneiro;

Presento mi tesis, siguiendo el procedimiento adecuado al Reglamento, y declaro que:

1) *La tesis abarca los resultados de la elaboración de mi trabajo.*
2) *En su caso, en la tesis se hace referencia a las colaboraciones que tuvo este trabajo.*
3) *La tesis es la versión definitiva presentada para su defensa y coincide con la versión enviada en formato electrónico.*
4) *Confirmo que la tesis no incurre en ningún tipo de plagio de otros autores ni de trabajos presentados por mí para la obtención de otros títulos.*

En Santiago de Compostela, a 19 de marzo de 2019

Fdo: Adrián Rama Maneiro

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

AUTORIZACIÓN DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Fabricación y caracterización de estructuras basadas en grafeno producidas mediante impresión 3D

D. Francisco Guitián Rivera, director del Instituto de Cerámica de Galicia, y
Dña. Mónica Gómez Boado, investigadora contratada de dicho Instituto,

INFORMAN:

Que la presente tesis, corresponde con el trabajo realizado por D. ***Adrián Rama Maneiro****, bajo nuestra dirección, y autorizamos su presentación, considerando que reúne los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como directores de ésta no incurre en las causas de abstención establecidas en Ley 40/2015.*

En Santiago de Compostela, a 19 de marzo de 2019

Fdo: Francisco Guitián Rivera

Fdo: Mónica Gómez Boado

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que han contribuido en la realización de esta tesis doctoral, puesto que, sin su ayuda, habría sido imposible compaginar trabajo y estudios.

En particular al Prof. Dr. Francisco Guitián, por haberme dado la oportunidad de poder investigar sobre un tema de interés personal con completa flexibilidad horaria y brindarme las herramientas necesarias para realizar este trabajo, así como por su dirección, enseñanzas y correcciones realizadas durante la realización de este trabajo.

A la Dra. Mónica G. Boado, codirectora de este trabajo, sin cuya inestimable ayuda esta tesis doctoral no se habría materializado.

A la Dra. Carmen R. Tubío, por sus buenas ideas, su saber hacer y por todo el apoyo recibido, así como al Prof. Dr. Álvaro Gil por sus enseñanzas.

Al personal técnico del Instituto de Cerámica de Galicia (ICG), Alfredo, Rubén y Mar, por su gran ingenio, por haberme ayudado con el manejo de los equipos existentes y con los que ha habido que crear, pero sobre todo por haber conseguido hacer mucho más llevadero todo el proceso a lo largo de estos años.

A mis compañeros doctorandos, y a los que se convirtieron en doctores por el camino, por su inestimable ayuda, por su amistad y por todas las experiencias vividas a lo largo de estos años.

Al personal de la Red de Infraestructuras de Apoyo a la Investigación y al Desarrollo Tecnológico (RIAIDT) por su ayuda a la hora de analizar las diversas muestras, a Alberto por las explosivas horas extra realizadas y a Fuco por su gran ayuda y enseñanzas.

Y en último lugar, y no por ello menos importante, me gustaría darle las gracias a mi familia y amigos por haberme aguantado durante todos estos años y haberme animado a continuar hasta el final con esta tesis doctoral.

Como seguramente me haya olvidado de alguien, también me gustaría agradecer su aportación durante la realización de esta tesis a todas aquellas personas que haya olvidado mencionar:

¡MUCHAS GRACIAS A TODOS!

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

ÍNDICE

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS **1**

JUSTIFICACIÓN 3
OBJETIVOS 5

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN **7**

1.1. MATERIALES Y CIENCIA DE MATERIALES 9
1.2. EL GRAFENO 12
1.2.1. Materiales de carbono *13*
1.2.2. Estructura del grafeno *15*
1.2.3. Propiedades del grafeno *18*
1.2.3.1. Propiedades eléctricas y electrónicas 19
1.2.3.2. Propiedades mecánicas 20
1.2.3.3. Propiedades térmicas 21
1.2.3.4. Propiedades ópticas 23
1.2.4. Potenciales aplicaciones *24*
1.2.5. Tecnologías de obtención de grafeno *25*
1.2.5.1. Óxido de grafeno: síntesis 30
1.2.5.2. Óxido de grafeno: estructura y propiedades 33
1.2.5.3. Óxido de grafeno reducido: síntesis. 35
1.2.5.4. Óxido de grafeno reducido: estructura y propiedades. 36
1.3. LA ALÚMINA 37
1.3.1. Sinterización *41*
1.4. IMPRESIÓN EN TRES DIMENSIONES (3D) 42
1.4.1. Técnica de escritura directa con tintas *44*
1.4.2. Estructuras en base grafeno fabricadas mediante impresión 3D *46*

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS **51**

2.2. MATERIALES 53
2.2.1. Grafito *53*
2.2.2. Alúmina *56*
2.2.3. (Hidroxipropil)metil celulosa *57*
2.2.4. Polietilenimina *58*
2.2.5. Otras materias primas *59*
2.3. MÉTODOS 60
2.3.1. Análisis microscópico *60*
2.3.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) 60
2.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM y FE-SEM) 62
2.3.1.3. Microscopía óptica de luz refleja 65
2.3.2. Difracción de rayos X (XRD) *66*
2.3.3. Espectroscopía Raman *69*
2.3.4. Análisis reológico *72*
2.3.4.1. Ensayo de flujo 75
2.3.4.2. Ensayo dinámico u oscilatorio 78
2.3.5. Potencial zeta *86*
2.3.6. Impresión en tres dimensiones (3D) *88*
2.3.7. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA) *90*
2.3.8. Análisis de las propiedades eléctricas *91*
2.3.8.1. Respuesta intensidad-voltaje 91
2.3.9. Análisis de las propiedades mecánicas *94*
2.3.9.1. Determinación del modulo de Young mediante la técnica de excitación por impulsos: *Buzz-O-Sonic* 94
2.3.9.2. Análisis mecánico dinámico (DMA) 97
2.3.10. Exfoliación por ultrasonidos *101*
2.3.11. Proceso de sinterización/reducción térmica *103*
2.3.11.1. Obtención de estructuras y barras de Al2O3/rGO 103
2.3.11.2. Obtención de estructuras de rGO 105

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 107

3.1. SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO 109
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO 116
3.2.1. Análisis microscópico 116
3.2.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) 116
3.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) 118
3.2.2. Espectroscopía Raman 119
3.2.3. Difracción de rayos X (XRD) 122
3.3. OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (RGO) 126
3.4. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (RGO) 127
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) 127
3.4.2. Espectroscopía Raman 128
3.4.3. Difracción de rayos X (XRD) 131
3.5. FABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS AL_2O_3/RGO MEDIANTE IMPRESIÓN 3D 133
3.5.1. Fabricación y caracterización de la tinta de material compuesto Al_2O_3/GO 133
3.5.1.1. Análisis reológico 136
3.5.2. Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico (DTA/TGA) 141
3.5.3. Fabricación de estructuras de Al_2O_3/rGO 143
3.5.4. Fabricación de barras de Al_2O_3/rGO 146
3.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE AL_2O_3/RGO 148
3.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) 149
3.6.2. Microscopía óptica de luz refleja 152
3.6.3. Difracción de rayos X 157
3.6.4. Espectroscopía Raman 158
3.6.5. Propiedades mecánicas 161
3.6.5.1. Determinación del modulo de Young mediante la técnica de excitación por impulsos: *Buzz-O-Sonic* 161
3.7. FABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS DE RGO MEDIANTE IMPRESIÓN 3D 163
3.7.1. Fabricación y caracterización de la tinta de GO 163
3.7.1.1. Análisis reológico 164
3.7.1.2. Análisis de potencial zeta 169
3.7.2. Fabricación de las estructuras de rGO 171
3.8. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE RGO 173
3.8.1. Microscopía óptica de luz refleja 174
3.8.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) 175
3.8.3. Espectroscopía Raman 177
3.8.4. Análisis de las propiedades eléctricas 177
3.8.5. Análisis de las propiedades mecánicas 179

CAPÍTULO 4 RESUMEN Y CONCLUSIONES 187

CAPÍTULO 5 BIBLIOGRAFÍA 193

CAPÍTULO 6 BIBLIOGRAFÍA GENERADA 207

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

JUSTIFICACIÓN

Desde el año 2004 cuando el grafeno, el primer material bidimensional conocido, consiguió ser aislado, ha existido un creciente interés en el desarrollo de materiales basados en grafeno debido a sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y ópticas, siendo en la actualidad uno de los materiales más ampliamente estudiados debido a su gran número aplicaciones potenciales.

En los 15 años trascurridos desde su descubrimiento, la industria del grafeno y de los materiales basados en grafeno todavía no ha experimentado un avance significativo a pesar del prometedor futuro que se le augura, debido principalmente, a las dificultades existentes en la obtención de grafeno de calidad a gran escala a precios razonables. Esta limitación en la calidad y en la cantidad del grafeno obtenido es la que ha motivado la búsqueda de nuevas metodologías de producción del grafeno que permitan su utilización industrial, y la búsqueda de nuevos ámbitos de aplicación. Los materiales compuestos basados en grafeno, que son aquellos formados por fases sólidas en los que al menos una de ella está constituida por grafeno o uno de sus derivados, se presentan como un interesante campo de aplicación, puesto que se puede obtener un aumento significativo de las propiedades del material aún empleando grafeno de baja calidad y en cantidades moderadas. En este ámbito, los materiales cerámicos se manifiestan como un marco potencial en el cual emplear derivados de grafeno como fase dispersa, pudiendo obtenerse de este modo lo que se denomina como un material cerámico avanzado, con una mejora significativa en la resistencia a la fractura del material cerámico y de su tenacidad

Dentro de los métodos de procesamiento emergentes, las técnicas de impresión en tres dimensiones (3D) han experimentado un importante auge en los últimos años debido a que permiten la construcción de una gran variedad de estructuras mediante un método de fabricación relativamente sencillo, rápido y barato. Este procedimiento de fabricación consiste en la superposición de capas sucesivas de material hasta formar la estructura deseada, lo que la convierte en una de las técnicas de producción más versátiles de la actualidad.

El Instituto de Cerámica de Galicia (ICG), fundado en 1990 mediante un convenio entre la Universidad de Santiago de Compostela (USC) y la Asociación para el Fomento de la Investigación Cerámica en Galicia (AFICEGA), se presenta como un centro mixto, orientado

principalmente al estudio, diseño, desarrollo, fabricación y aplicación de nuevos materiales cerámicos, pero realizando otro tipo de tareas fuera del ámbito de la investigación como la asistencia técnica a empresas o la homologación y control de calidad de diversos materiales. Los trabajos de investigación llevados a cabo en el ICG no sólo se limitan al ámbito de los materiales cerámicos avanzados, si no que se han realizado trabajos de investigación sobre materiales carbonosos, materiales para la industria de producción de energía o biomateriales, siendo, además, uno de los centros pioneros en la impresión de estructuras cerámicas en 3D mediante la técnica de escritura directa con tintas (DIW). Como resultado de este trabajo de investigación, en los últimos 15 años se han publicado más de 70 artículos en revistas científicas, se han registrado 29 patentes nacionales e internacionales y se han defendido 18 tesis doctorales.

En el presente trabajo, se ha tratado de aunar los conocimientos adquiridos sobre técnicas de impresión 3D; sobre métodos de procesamiento y producción de materiales cerámicos y materiales compuestos; y sobre los métodos de obtención de grafeno a partir de grafito; para dar lugar a la fabricación de piezas mediante impresión 3D compuestas íntegramente por un derivado de grafeno, o constituidas por un material cerámico compuesto donde la fase dispersa está formada por un derivado de grafeno.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

OBJETIVOS

El desarrollo de la presente tesis tiene como objetivo principal la puesta a punto y descripción del procedimiento de fabricación mediante impresión 3D de dos tipos de estructuras: una de ellas constituida por un material compuesto cerámico con matriz de alúmina y fase dispersa de grafeno, y otra compuesta íntegramente por grafeno. Además de lo dicho, el trabajo pretende también la caracterización del material obtenido y el estudio de sus propiedades. Para la realización de este objetivo principal se definen los siguientes objetivos específicos:

- Elaborar un procedimiento de síntesis de óxido de grafito que evite el empleo de altas temperaturas, permitiendo obtener el material en un tiempo razonable, con relativa buena calidad y menor peligrosidad.
- Evaluar diferentes métodos de procesado térmico para llevar a cabo el procedimiento de reducción de óxido de grafeno a óxido de grafeno reducido.
- Elaborar tintas que resulten adecuadas para ser empleadas con el método de impresión directa con tintas.
- Obtener unos parámetros de impresión que permitan fabricar estructuras con la morfología deseada.
- Valorar la viabilidad del empleo de un procesamiento térmico convencional de sinterización para llevar a cabo el proceso combinado de sinterización y reducción térmica de las estructuras fabricadas con material compuesto alúmina/grafeno.
- Caracterizar la distribución de los derivados de grafeno obtenido en el seno de las estructuras producidas.
- Estudiar las propiedades mecánicas y/o eléctricas de las piezas fabricadas.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

1.1. MATERIALES Y CIENCIA DE MATERIALES

La historia de la humanidad está relacionada íntimamente con los materiales, puesto que la evolución de las sociedades ha estado siempre ligada a la capacidad de sus miembros para producir y conformar los materiales necesarios con el fin de satisfacer las necesidades de sus miembros. Las primeras civilizaciones han estado definidas por determinados hitos relacionados con los materiales marcando el grado de desarrollo de la sociedad, tomando como ejemplo la Edad de Piedra, la Edad de Bronce o la Edad de Hierro. Aunque en un inicio el ser humano únicamente empleaba los materiales que encontraba directamente en la naturaleza, a medida que la sociedad evolucionaba, se descubrían nuevas técnicas para producir materiales con propiedades superiores a los encontrados directamente en el medio natural. Los primeros materiales procesados por la humanidad de los que se tienen constancia, fueron las cerámicas y algunos tipos de metales, obtenidos mediante métodos de procesamiento térmico y por adición de otras substancias sobre el material. A medida que el ser humano descubría nuevas tecnologías de procesamiento, que a su vez conducían a nuevos tipos de materiales, comenzaron a seleccionar estos materiales para aplicaciones concretas, siendo necesario con el devenir de los años la necesaria comprensión entre los elementos estructurales de los materiales y sus propiedades con el fin de modificar o adaptar sus características a las necesidades de sociedades cada vez más complejas. Fruto de este tipo de relaciones entre estructura y propiedades se han conseguido crear, a lo largo de la historia, materiales de uso común hoy en día como pueden ser plásticos, vidrios, fibras o diversos materiales semiconductores que han permitido que, a día de hoy, podamos vivir en una sociedad donde prácticamente todos sus individuos poseen artilugios electrónicos impensables hace solo unas décadas. Es por eso que, el progreso en una tecnología, y por tanto el progreso de una civilización, se fundamenta en gran medida en una mejor comprensión de un tipo concreto de material.

La disciplina que estudia la relación entre la **estructura** de un material y sus **propiedades** es la ***ciencia de materiales***. La ciencia de materiales está basada en diversas disciplinas o campos de conocimiento como la química y la física. Desde un punto de vista químico se estudian las relaciones entre la composición de los materiales y sus componentes, y por otra parte entre la composición y sus propiedades, permitiendo formular posibles métodos de síntesis o técnicas de procesado del material. Desde un punto de vista físico, se estudian las relaciones existentes entre la estructura interna del material y sus propiedades. Por último, la

aplicación práctica del material, enfocada a la solución de problemas técnicos, tomando como base las relaciones entre propiedades y estructura, se lleva a cabo desde el punto de vista de la ***ingeniería de materiales***. Las interrelaciones existentes entre la ciencia y la ingeniería de los materiales, según su ámbito de estudio, pueden representarse según la representación tetraédrica del a figura 1.1, donde se la completa caracterización de un material se realiza en función de su estructura, técnica de procesado, propiedades y desempeño.

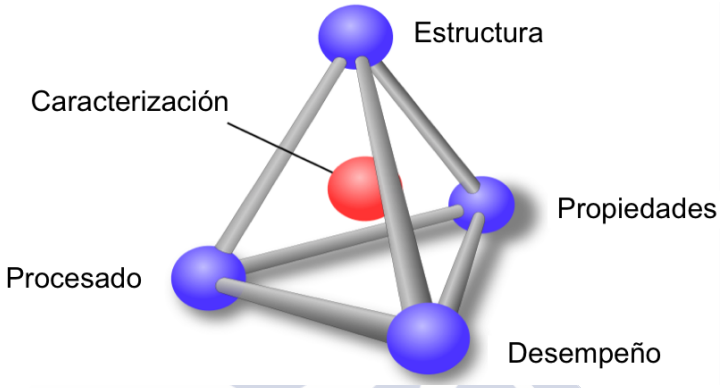


Figura 1.1. Tetraedro de la ciencia e ingeniería de materiales, mostrando las interrelaciones existentes entre estructura, propiedades, procesado, desempeño las cuales están a su vez relacionadas con la caracterización del material. (Adaptado bajo licencia CC BY SA 3.0)

Mientras el estudio de la estructura de un material constituye la definición de su naturaleza desde un punto de vista de organización de átomos y moléculas entre sí, las propiedades de un material conforman su respuesta frente a estímulos externos. Puede realizarse una clasificación de las diferentes propiedades en seis categorías diferenciadas: eléctricas, mecánicas, térmicas, magnéticas, ópticas y químicas en función de la respuesta del material a determinados estímulos, definiéndose del siguiente modo para cada categoría:

- *Eléctricas*: la respuesta del material es medida frente a la influencia de un campo eléctrico, encontrándose dentro de este grupo la conductividad eléctrica y la constante dieléctrica.
- *Mecánicas*: son aquellas que relacionan la deformación con la carga o con la fuerza aplicada.
- *Térmicas*: representadas en función de la capacidad calorífica y la conductividad térmica
- *Magnéticas*: estas propiedades poseen como estímulo un campo magnético.

- *Ópticas*: se emplea como estímulo la radiación electromagnética o lumínica, destacando como propiedades ópticas más representativas el índice de refracción y la reflectividad.
- *Químicas*: son aquellas propiedades que indican la reactividad química de un material.

Según las propiedades químicas se pueden dividir los materiales en varios grupos principales atendiendo a su composición química y a su estructura atómica. El primer tipo está constituido por los **metales**, donde este tipo de materiales están formados por combinaciones de elementos metálicos, cuyos átomos están únicos mediante la deslocalización de electrones los cuales no pertenecen a ningún átomo en concreto. Las principales características de este grupo de materiales son: una alta conductividad eléctrica y térmica, su opacidad a la luz visible, así como alta resistencia, rigidez y ductilidad. El segundo grupo está constituido por las **cerámicas**, las cuales son compuestos químicos constituidos por metales y no metales cuyos átomos están unidos mediante enlaces covalentes, iónicos o una mezcla de ambos. Las propiedades de este grupo de materiales incluyen una baja conductividad térmica y eléctrica, por lo que habitualmente son empleados como aislantes, y una gran dureza, pero en contraposición poseen una alta fragilidad. El último grupo principal lo constituyen los **polímeros**, que son aquellos materiales donde varios elementos no metálicos, principalmente compuestos orgánicos basados en carbono e hidrógeno, se encuentran unidos covalentemente dando lugar a grandes estructuras macromoleculares. Este tipo de materiales poseen una baja conductividad eléctrica y térmica, baja resistencia y alta flexibilidad. Por último, los **materiales compuestos** o composites son aquellos formados por más de un tipo de material de los tres grupos expuestos anteriormente. Las propiedades de este tipo de materiales poseen un comportamiento sinergístico, donde, mediante la combinación de varios materiales, se llegan a obtener propiedades muy superiores a las que llegarían a alcanzarse de forma individual con cada uno de los materiales constituyentes. La gran mayoría de los materiales desarrollados en la actualidad son composites.

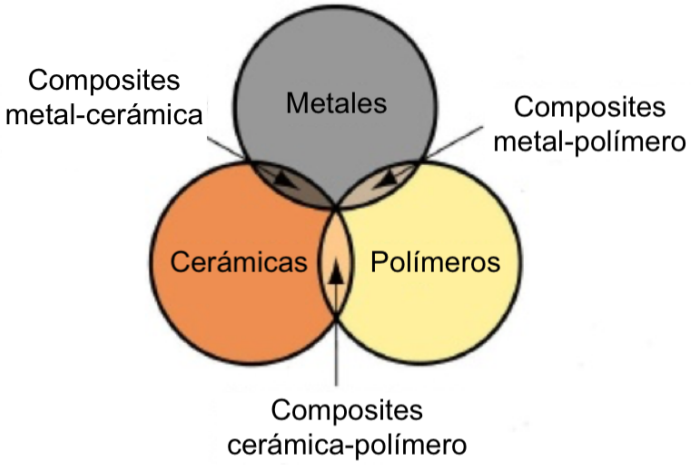


Figura 1.2. Diagrama de Venn mostrando la clasificación de los grandes grupos de materiales estudiados por la ciencia de materiales.

Un composite es, por tanto, un material multifase obtenido artificialmente, donde las fases constituyentes son químicamente distintas y físicamente diferenciadas. La mayor parte de los materiales compuestos son bifásicos, y están constituidos por una matriz que se caracteriza por ser la fase continua y rodear la denominada fase dispersa. Las propiedades del material se establecen en función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la forma, tamaño, distribución y orientación de la fase dispersa.

Los materiales compuestos pueden dividirse en tres grupos principales. Por una parte, los composites reforzados con partículas, donde el material que conforma la fase dispersa posee unas dimensiones equiaxiales; los composites reforzados con fibras, donde la geometría de los elementos constituyentes de la fase dispersa posee una alta relación longitud-diámetro; y, por último, los composites estructurales se definen como la combinación de composites y materiales homogéneos. Este es un subtipo especial de material compuesto donde las propiedades del material final no sólo dependen de los materiales constituyentes, si no que también son dependientes de la geometría del diseño de los elementos estructurales

1.2. EL GRAFENO

Muy pocos materiales han levantado tanta expectación en los últimos años como el grafeno. Este derivado de carbono ha sido el primer material bidimensional (2D) obtenido [1] y su naturaleza 2D le confiere una serie de propiedades no vistas hasta ahora en ningún otro material,

lo que ha abierto un amplio abanico de posibles aplicaciones [2][3] y ha permitido a los investigadores catalogarlo como el material del futuro [4].

1.2.1. Materiales de carbono

El carbono es la materia prima fundamental de la vida, siendo uno de los elementos más abundantes en el universo, y la base de la química orgánica. Este elemento posee 6 electrones con distribución en orbitales atómicos según la distribución electrónica $(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p_x)^1$ $(2p_y)^1$, $(2p_z)^0$ siendo los electrones localizados en la capa más externa los que participan en la formación de enlaces. Los electrones desapareados en el orbital 2p permiten la formación de enlaces divalentes, mientras que los enlaces tetravalentes, los más comunes, se producen tras la promoción de un electrón del orbital 2s al orbital $2p_z$. Dependiendo de la cantidad de orbitales implicados en el proceso de enlace, en los átomos de carbono pueden darse tres tipos de hibridaciones diferentes: sp^3, sp^2 y sp, en función del número de orbitales p y s que participen en la generación de híbrido, dando lugar a las diversas geometrías atómicas como tetraédrica en el caso de hibridación sp^3, trigonal plana en el caso de sp^2 y lineal en el caso de sp. Según el tipo de hibridación que tenga lugar pueden formarse dos tipos de enlace: σ o π, siendo el primero un tipo de enlace químico más fuerte que el segundo. Gracias a la flexibilidad existente entre los enlaces de los sistemas basados en carbono, donde destacan su capacidad de catenación (formación de largas cadenas de átomos) y de enlace múltiple (formación de dobles y triples enlaces), los materiales basados en carbono muestran un número ilimitado de estructuras diferentes con una gran variedad de propiedades físicas. Relacionado con los diferentes tipos de hibridación del átomo de carbono, pueden darse diversas ordenaciones espaciales moleculares denominadas formas alotrópicas.

Las diversas formas alotrópicas del carbono pueden clasificarse según el número de dimensiones de las que consta el material, diferenciándose de mayor a menor número de dimensiones en grafito y diamante (3D), grafeno (2D), nanotubos (1D) y fullerenos (0D) [5].

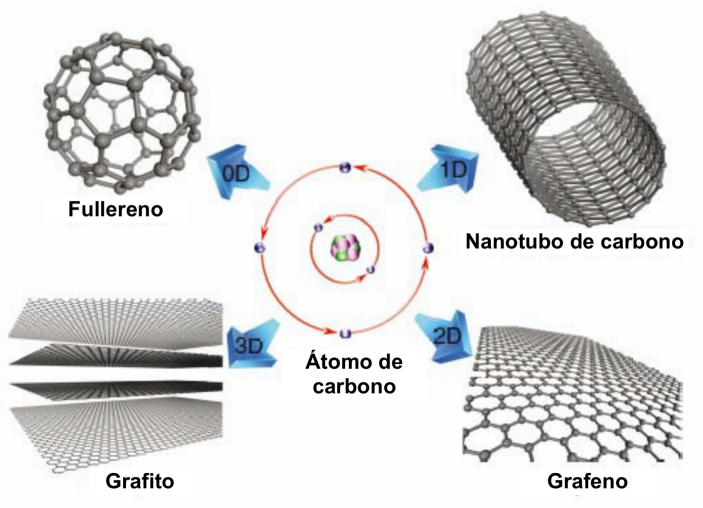


Figura 1.3. Diversas formas alotrópicas del carbono clasificadas según el número de dimensiones. (Adaptado de [6], con permiso de John Wiley and Sons, licencia nº 4534251363116)

El estudio de las diversas formas alotrópicas del carbono, que más tarde conduciría a la obtención de las primeras láminas de grafeno, comienza en 1564 con el descubrimiento del grafito en Cumberland (Inglaterra). La estructura del grafito es significativamente diferente de la del diamante al presentar diferentes tipos de hibridación. Mientras que el diamante posee hibridación sp^3, el grafito posee hibridación sp^2, de modo que la estructura molecular es del tipo trigonal plana, pero estas láminas se encuentran unidas entre sí en el eje z mediante enlaces débiles tipo Van der Waals, presentando el material una gran anisotropía. El siguiente gran avance en la determinación de formas alotrópicas del carbono data de 1985, donde se consiguió determinar la existencia de fullerenos en el espacio interestelar [7]. Esta forma alotrópica consiste en una formación geodésica de átomos de carbono con hibridación parcial entre sp^2 y sp^3 consistente en una red de anillos de seis y cinco miembros que permite el cierre de la estructura en forma de esfera. En 1991 se produjo el descubrimiento de los nanotubos de carbono [8], los cuales pueden considerarse como el enrollamiento de un plano atómico de grafito y se caracterizan por una alta resistencia y dureza, gran flexibilidad y conductividad térmicas, y una baja densidad. Los átomos de carbono que componen este material poseen hibridación sp^2, y dependiendo del tipo de plano enrollado pueden darse diversidad de tipos de nanotubos. El último gran avance en lo que respecta a las formas alotrópicas del carbono se produjo en el año 2004, donde un grupo de investigadores liderado por A. Geim y K. Novoselov, a quienes otorgarían el premio Nobel en el año 2010, consiguieron por primera vez aislar el primer material bidimensional [9]: el grafeno.

1.2.2. Estructura del grafeno

El grafeno está compuesto por un teselado hexagonal plano de átomos de carbono que poseen hibridación sp^2, donde tanto su estructura como las propiedades del grafeno son consecuencia directa de este tipo de hibridación. Este tipo de hibridación implica la unión de cada átomo de carbono mediante enlace covalente (524 kJ/mol [5]) tipo σ con una distancia interatómica de 1.42 Å. De este modo, el orbital *p* que no participa en la hibridación, permite la formación, conjuntamente con los orbitales p de los tres átomos vecinos, de una banda de valencia formada por orbitales π ocupados, y una banda de conducción formada por orbitales π* desocupados. Esta característica en la estructura del material le confiere propiedades eléctricas particulares como se verá en el apartado 1.2.3.

Debido a la particular estructura del grafeno, éste puede ser considerado como el constituyente fundamental de todos los demás materiales grafíticos de otras dimensionalidades, tal y como se ilustra en la figura 1.4.

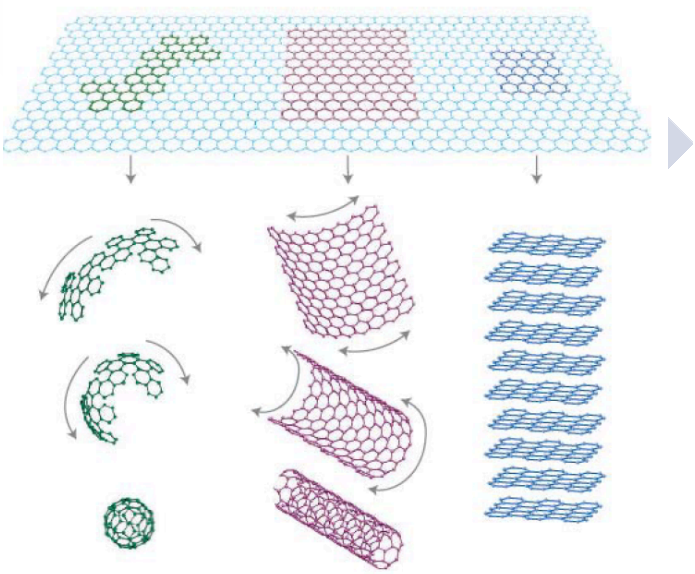


Figura 1.4. Obtención de grafeno a partir de otras formas alotrópicas del carbono: fullerenos, nanotubos y grafito. (Tomada de [3], con permiso de Springer Nature, lincencia nº 4534260332027)

Una lámina de grafeno podría ser envuelta formando una esfera, lo que se conoce como fullereno (0D), podría ser enrollada con respecto a su eje formando una estructura cilíndrica denominada nanotubo (1D) o apilada formando la estructura del grafito (3D). El grafeno (inicialmente llamado grafito 2D), cuyo nombre fue propuesto por H. P. Boehm mediante la inserción del sufijo "-*eno*" en la palabra "*grafito*", tomando como base la definición del doble

enlace entre átomos de carbono en los hidrocarburos [10], ya había sido estudiado durante más de 70 años desde un punto de vista meramente teórico [11][12][13], dándose la primera aproximación experimental por H. Fernández-Morán, el cual llegó a obtener unas 15 capas de grafeno de media en cada aglomerado de grafito empleando un método que proponía para la fabricación de soporte de muestras para microscopía electrónica [14]. Más tarde, en la década de 1980, los modelos teóricos del grafeno proporcionaban un modelo explicativo adecuado para el comportamiento electrodinámico cuántico para un material de 2+1 dimensiones [15][16], pero se presumía que no podía existir en estado libre, reduciéndose su interés a un ámbito puramente académico. Este hecho cambió en el año 2004, cuando un grupo de investigadores de la Universidad de Manchester liderado por A. Geim y K. Novoselov consiguieron aislar grafeno por primera vez [9][17] sintetizándolo mediante un método de exfoliación micromecánica. Este hecho ha provocado que a nivel mundial se haya producido un aumento exponencial del número de publicaciones y patentes relacionadas con este material [18].

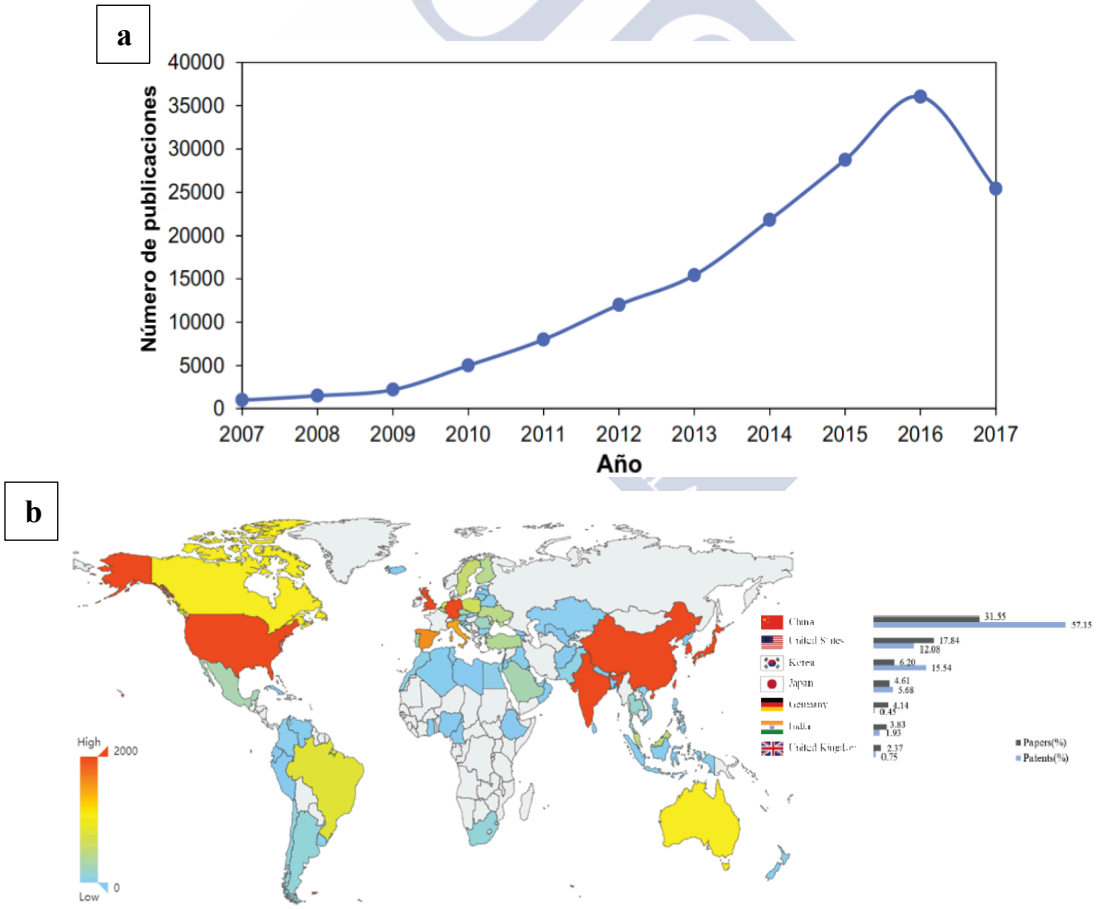


Figura 1.5. (a) Publicaciones relacionadas con el grafeno en los últimos 10 años (Adaptado de [19], con permiso de Elsevier, licencia nº 4534261169108) (b) Distribución de publicaciones y patentes a nivel mundial: 33% Europa (UE, UK, Noruega y Suiza), 30% Asia (China e India), 25 % América del Norte (USA y Canadá), 12% Otros. (Extraída de [18], bajo licencia Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0).

Tomando como base la distancia interplanar existente en dos láminas de grafeno cuando están formando parte de material grafítico, siendo esta separación de aproximadamente 3.23 Å [20], y partiendo de que el proceso de delaminación de las diferentes capas de grafeno que componen este material es relativamente sencilla debido a que las láminas se encuentran unidas mediante fuerzas de interacción débil tipo Van der Waals con una energía relativamente baja (7 kJ/mol [5]), pueden establecerse diferentes tipos de material en base grafeno dependiente del nivel de exfoliación alcanzado.

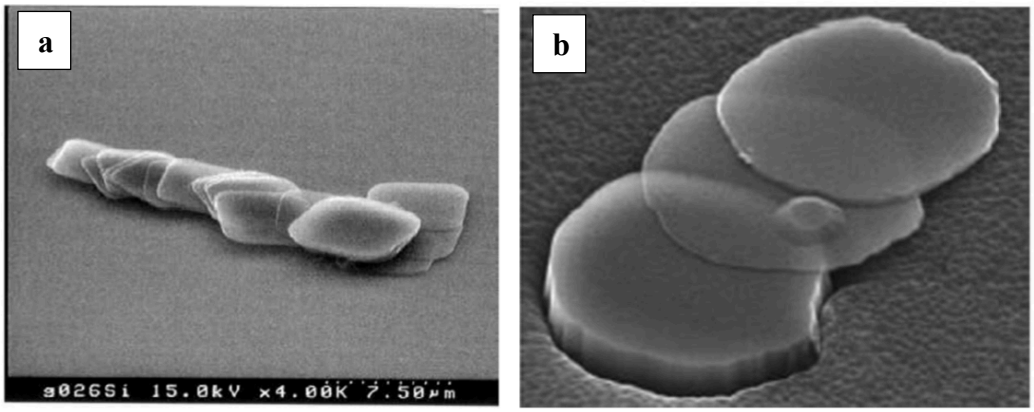


Figura 1.6. (a- b) Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de los primeros intentos de obtención de grafeno mediante el proceso de exfoliación micromecánica del grafito. (a) (Extraído de [21], con permiso de IOP Publishing, licencia nº 4534321133298) (b) (University of Manchester, United Kingdom)

El catalogado como grafeno monocapa o grafeno monoatómico, consta de una única lámina de grafeno, mientras que si posee dos o tres láminas se denomina grafeno bicapa y tricapa respectivamente. Cuando se dispone de un aglomerado consistente entre 5 y 10 láminas de grafeno habitualmente se denomina "*few-layer Graphene* (FLG)" [3], y si cada aglomerado posee desde 10 hasta 30 láminas de grafeno se define como grafeno multicapa, grafeno grueso o nanoplaquetas de grafeno [22].

De este modo, la forma de diferenciar entre grafito y grafeno está directamente relacionada con el número de capas que constituye el material, lo que a su vez produce un cambio en la estructura electrónica del material. Cuando el grafeno producido supera las 10 láminas por cada aglomerado se puede hablar de grafito, ya que se puede considerar que se trata de una estructura cristalina que, como se ha comentado anteriormente, está compuesta por una superposición de láminas de grafeno existiendo una distancia interplanar de 3.23 Å. Existen principalmente dos tipos de formaciones que pueden darse dentro de una red de grafito, las

cuales se ilustran en la figura 1.7: formación tipo ABA ó Bernal (la más común), y formación ABC o de tipo romboédrico.

En el primer caso, los átomos que constituyen ambas láminas, debido a las repulsiones generadas entre láminas, no se encuentran alineados, de modo que en el centro de cada hexágono de grafeno de las capas adyacentes se encuentra alineado con un átomo de carbono de la capa de grafeno contigua, coincidiendo de este modo únicamente la mitad de los átomos de una de las capas en la misma posición que la capa contigua. Este efecto se obtiene mediante rotación en un ángulo de 60º de una de las capas respecto al centro de uno de los átomos que no se encuentra alineado respecto a la capa contigua. La posición coincidente se denomina α, mientras que la posición centrada en el hexágono se denomina β. Si este patrón se repite a lo largo de toda la estructura de forma continuada se obtiene una formación tipo, mientras que si la capa contigua a B se vuelve a rotar 60º sobre uno de los átomos del centro de los hexágonos de grafeno se obtiene una estructura tipo ABC. Las propiedades del grafeno obtenido dependen en gran medida del número de capas del que conste el material.

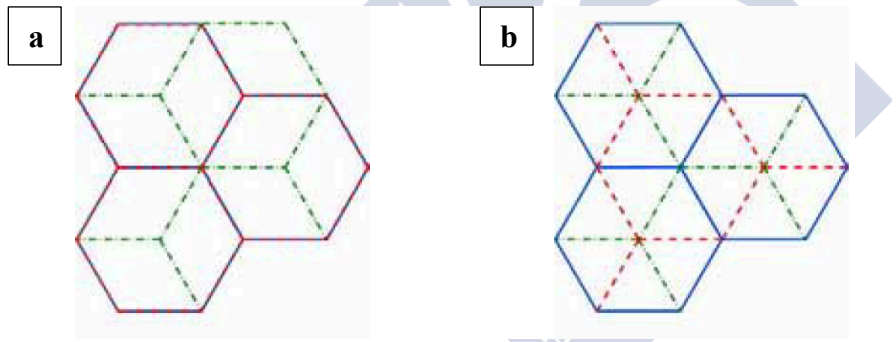


Figura 1.7. (a) Diagrama del apilamiento de la red grafítica tipo Bernal (ABA). (b) Diagrama del apilamiento de la red grafítica tipo romboédrico (ABC).

1.2.3. Propiedades del grafeno

En la tabla 1.1 se ilustran las propiedades más significativas del grafeno monocapa. No es de extrañar que, debido a las magníficas propiedades de este material en todos los ámbitos de la física, hayan suscitado un gran interés en todos los campos de investigación. Como se ha mencionado en el apartado anterior, las propiedades del grafeno se ven reducidas significativamente a medida que aumenta el número de capas que compone cada aglomerado, lo que hace necesario analizar para cada caso en particular las propiedades objetivo.

Tabla 1.1. Propiedades más destacables del grafeno monocapa.

Propiedad	Valor
Movilidad de los electrones	15000 $cm^2/V \cdot s$ [22]
Resistividad	10^{-6} S/cm [22]
Conductividad térmica	3000 – 5000 W/m·K [23]
Módulo elástico	0.5-1 TPa [24][25]
Tensión de rotura	130 GPa [24]
Transmitancia	>95% para un film de 2 nm >70% para un film de 10 nm [2]
Densidad	2.2 g/cm^3 [26] y 0.77 mg/m^2 [24]

1.2.3.1. Propiedades eléctricas y electrónicas

Las propiedades eléctricas y electrónicas del grafeno son, sin duda, las más destacables de este material al no existir ningún otro material con propiedades similares. Desde al año 1947 [11], desde un punto de vista meramente teórico, ya se conocía una de las propiedades eléctricas más destacables del material, que consiste en la posesión de una estructura de bandas electrónicas de un semimetal, es decir, se comporta con un semiconductor con gap cero, lo que implica que la separación entre la banda de conducción y la de valencia únicamente se lleve a cabo en un único punto en el nivel de energía de Fermi (figura 1.8). A diferencia del silicio, el cual es un material semiconductor, esta ausencia de banda de resistividad provoca que el material no pueda dejar de conducir electricidad, dificultando su empleo en las aplicaciones electrónicas actuales.

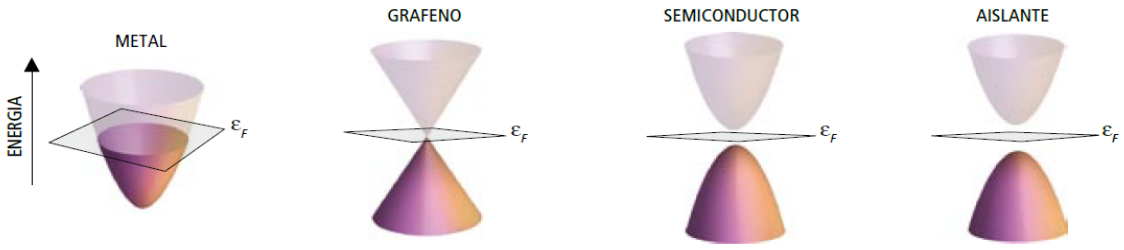


Figura 1.8. Estructura de bandas electrónicas, donde se ilustra la banda de conducción (lila) y la banda de valencia (fucsia), así como el nivel de energía de Fermi (ε_F) para materiales con diversos comportamientos de conducción eléctrica: metal, semiconductor, aislante y grafeno. (Extraído de [27], CSIC Publishing bajo licencia *Open Access*)

Esta particular estructura de bandas electrónicas confiere al material una alta movilidad de los portadores de carga, siendo de aproximadamente 15000 $cm^2/V \cdot s$ [22] a temperatura ambiente y llegando a alcanzarse 200000 $cm^2/V \cdot s$ [28] a baja temperatura. En comparación, el silicio posee una movilidad electrónica de 1400 $cm^2/V \cdot s$ [29] a temperatura ambiente. Así mismo, esta alta movilidad electrónica está relacionada con una alta conductividad eléctrica del material, o lo que es lo mismo, una baja resistividad, con un valor aproximado de 10^6 S/cm [22]. Por último, el grafeno posee otras muchas particularidades relacionadas con sus propiedades eléctricas y electrónicas [30], como un efecto Hall cuántico anómalo.

Por su parte, el GO es técnicamente un aislante eléctrico (<1 μS/cm) [31] debido a la disrupción en la red de enlaces sp^2 en la estructura del material, aunque con valores de oxidación relativamente bajos podría llegar a tener cierto comportamiento conductor. Las propiedades eléctricas del rGO también varían significativamente en función de la metodología de procesamiento empleado, pero este material posee un marcado carácter conductor. Diversos estudios [32][33] establecen los valores de resistividad del rGO en un intervalo comprendido entre 0.003 Ω/cm (333.3 S/cm) y 0.641 Ω/cm (1.56 S/cm) en función del método de reducción empleado y del grado de oxidación del GO empleado como material de partida. Este fenómeno es debido a que el proceso de reducción de GO a rGO implica una disminución del gap entre bandas electrónicas [34].

1.2.3.2. Propiedades mecánicas

Diversos investigadores han estudiado las excepcionales propiedades mecánicas del grafeno monocapa desde su descubrimiento, bien empleando métodos de medición directa, o bien utilizando técnicas computacionales, pudiendo destacar las siguientes propiedades: se ha determinado mediante simulaciones moleculares que el grafeno altamente plano y sin defectos muestra una tensión de fractura de 97.54 GPa y un valor para el esfuerzo de cizalladura o cortante de 60 GPa [35]. Mediante ensayos experimentales se ha conseguido determinar que el módulo de Young para el grafeno monocapa ronda 1 TPa, siendo el más alto registrado para un material, y posee una tensión de rotura de 130 GPa [24] mostrando además fractura frágil y un comportamiento elástico no lineal. En concordancia con los resultados obtenidos por el grupo de investigación mencionado anteriormente, Frank y colaboradores [25] han comprobado que aglomerados de grafeno de unas 5 láminas de espesor poseen un módulo de Young de en torno

a 0.5 TPa. Por otra parte, también se han estudiado las propiedades mecánicas de derivados de grafeno como el óxido de grafeno (GO), donde se ha obtenido experimentalmente mediante ensayos de AFM en modo de contacto un módulo de Young de 207.6 ± 23.4 GPa para láminas ultrafinas de GO con un espesor medio de 0.7 nm [36].

Cabe destacar, que la presencia de defectos como huecos o dislocaciones en el material pueden alterar significativamente los valores obtenidos en las diferentes investigaciones expuestas anteriormente.

1.2.3.3. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de un material están directamente relacionadas con el coeficiente de conductividad térmica (κ), siendo este coeficiente directamente proporcional al flujo de energía calorífica por unidad de área (Q [W/m^2]) e inversamente proporcional al gradiente de temperatura según la siguiente expresión:

$$Q = -\kappa \cdot \nabla T \tag{1.1}$$

Cuando el material se encuentra estructurado a escala nanométrica estas propiedades pueden verse alteradas significativamente. En el caso del grafeno, existe un cierto grado de anisotropía en sus propiedades térmicas cuando el proceso de conducción térmica ocurre en la dirección del plano o perpendicular a este. Este material presenta una excepcional conducción térmica a través del plano con un valor superior a 1000 W/m K con práctica independencia del método de fabricación escogido, mientras que, en dirección perpendicular, las interacciones de Van der Waals que permite el acoplamiento entre láminas restringen el proceso de conducción convirtiendo al grafeno en un disipador térmico. En la tabla 1.2 se recogen los valores de conductividad térmica [19] del material en función del método de producción y de los materiales principales que serán empleados en la elaboración de este trabajo de investigación como son el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO).

Tabla 1.2. Valores de conductividad térmica de diferentes derivados de grafeno en función del método de producción empleado.

Material	Método de producción	Método de reducción	Conductividad térmica (W/m·K)
GO	Exfoliación en medio líquido	-	0.9
rGO	Exfoliación en medio líquido	Reducción química	1400
rGO	Exfoliación en medio líquido	Reducción térmica	60 – 1100
Grafeno	CVD	-	2500 – 3000
Grafeno	Exfoliación mecánica	-	4840 – 5300
Grafeno monocapa	CVD	-	52500

La gran influencia que posee el método de producción sobre el valor de conductividad térmica del grafeno implica que las propiedades térmicas del material vendrán influenciadas por las interacciones interfaciales entre láminas, los defectos existentes a nivel atómico y los posibles efectos de dispersión de fonones, ya que la siguiente ecuación [37] presenta una relación directa entre la velocidad de los fonones en el medio y la conductividad térmica del material:

$$\kappa = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot \lambda \cdot v_s \cdot c_v \tag{1.2}$$

Donde κ, es la conductividad térmica del material; ρ, es la densidad del material; λ, es el cálculo del recorrido libre medio de los fonones; v_s, es la velocidad del sonido en el material; y c_v, es la capacidad calorífica del material.

A título comparativo, los materiales de uso habitual con mayores coeficientes de conductividad térmica como el aluminio (230 W/m·K), el cobre (377 W/m·K) o la plata (412 W/m·K) [38] poseen valores inferiores a los alcanzados con el grafeno en sus diversas variantes, lo que abre un gran abanico de potenciales aplicaciones para este material.

1.2.3.4. Propiedades ópticas

El último grupo de las propiedades principales destacables del grafeno abarca las propiedades ópticas del material. En el rango visible, el grafeno posee una gran transparencia que decrece de forma lineal con el espesor del aglomerado de láminas. Como se ha comentado al principio del apartado, para un aglomerado de láminas de unos 2 nm de espesor la transmitancia es superior al 95% [39], reduciéndose al 70% cuando el espesor es de 10 nm [40].

Nair y colaboradores [41] demostraron que esta dependencia lineal de la transmitancia con el espesor del las láminas de grafeno contenidas en el aglomerado está directamente relacionada con la estructura electrónica del grafeno y las particulares bandas electrónicas en forma de diábolo que posee el material con unos intervalos de energía comprendidos entre 0 y 0.25 eV. Las medidas obtenidas por este grupo de investigación, corroboradas al año siguiente por Li, Zhu y colaboradores [42], han mostrado unos valores de absorbancia de la luz visible de 2.3 % y 4.6 % para grafeno monocapa y bicapa respectivamente, tal y como se ilustra en la figura 1.9, obteniendo además unos valores de reflectancia prácticamente despreciables (<0.1%).

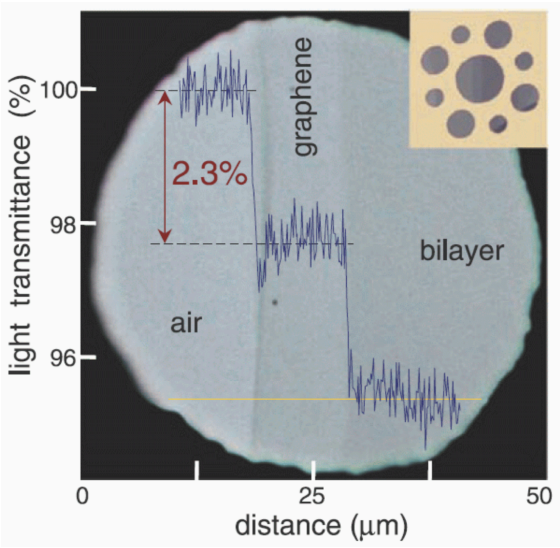


Figura 1.9. Imagen representativa de los valores de absorbancia de la luz visible para el grafeno monocapa y bicapa. (Extraído de [41], con permiso de The American Association for the Advancement of Science, licencia nº 4534751158432)

En contraposición, las propiedades ópticas del GO y el rGO son ligeramente inferiores en todos los casos que las obtenidas para el grafeno obtenido mediante el empleo de técnicas de exfoliación o deposición química en fase vapor ("*Chemical Vapour Deposition*", CVD)

[43][44], debido principalmente a que en el primer caso se emplean metodologías de procesado agresivas que generan una gran cantidad de defectos en la estructura del material.

Las características ópticas del grafeno, en combinación con su excelente conductividad eléctrica, abre nuevas posibilidades de fabricación de dispositivos optoelectrónicos compuestos por electrodos de conducción transparentes, de aplicación en células solares o en pantallas de cristal líquido, así como la posible sustitución del óxido de estaño e indio (ITO) que es el material con propiedades ópticas más utilizado hoy en día.

1.2.4. Potenciales aplicaciones

Existe una gran diversidad en los potenciales campos de aplicación de los materiales basados en grafeno que permiten catalogarlo como el "material del futuro", abarcando un amplio espectro de aplicaciones electrónicas y soluciones constructivas [17] y destacando las siguientes aplicaciones potenciales: ultrafiltración [45], debido a que a través de una lámina de grafeno únicamente podrían atravesar moléculas de agua y quedarían retenidos el resto de compuestos; dispositivos electrónicos ópticos [46][47], como fotodetectores, pantallas OLED, pantallas táctiles, pantallas de cristal líquido y células fotovoltaicas con la ventaja añadida de que el dispositivo puede poseer una alta flexibilidad; supercondensadores [4] para vehículos eléctricos o teléfonos móviles. Especial mención reciben las aplicaciones relacionadas con las propiedades mecánicas del material debido, entre otras características, a su ligereza y alta resistencia a la fractura, que ha conducido a una extensa investigación en la aplicación como fase de refuerzo en el campo de los **materiales compuestos** en todo tipo de estructuras y empleando tanto cerámicas [48][49][50], como metales [51][52] y polímeros [53][54], siendo este último grupo el más ampliamente estudiado, así como su empleo como recubrimientos. Así mismo, las principales aplicaciones están relacionadas con la industria aeronáutica y aeroespacial [55], donde se presenta como un material adecuado para la fabricación de transbordadores en combinación con las propiedades térmicas del material; con la industria del automóvil [56], donde, a parte de las propiedades indicadas anteriormente, presenta un gran interés debido a que posee una alta resistencia al desgaste y a la corrosión.

El número de potenciales aplicaciones del grafeno en todo tipo de ámbitos, tanto industriales como sociales, es muy extenso, tal y como puede apreciarse en la figura 1.10, con

especial importancia en la industria electrónica y en la de almacenamiento energético, y con presencia relevante en la aeroespacial y en la fabricación de materiales compuestos [57].

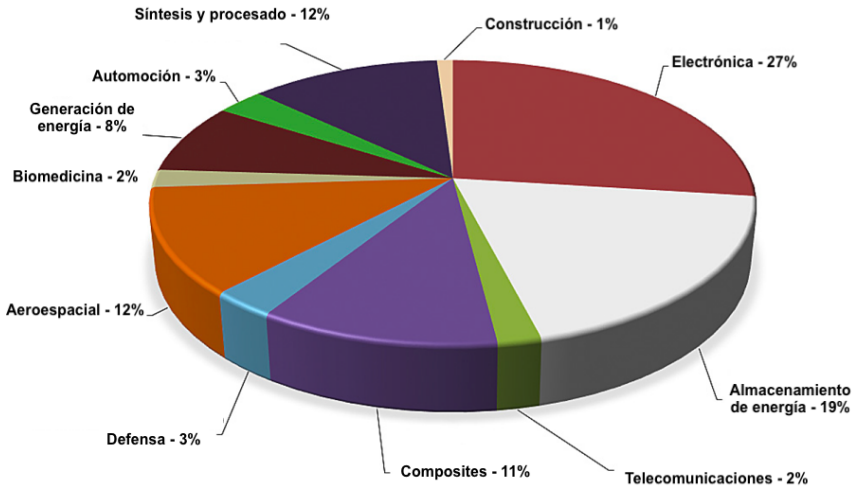


Figura 1.10. Distribución de los potenciales campos de aplicación del grafeno. (Adaptada de [57], con permiso de Elsevier, licencia nº 4534810611507)

1.2.5. Tecnologías de obtención de grafeno

El mayor reto existente en la actualidad en lo que respecta al grafeno es lograr un proceso de fabricación escalable que permita obtener grandes volúmenes de este material con un coste relativamente bajo y en un tiempo razonable. El volumen facturado a partir de la fabricación de diferentes derivados de grafeno a nivel mundial en el año 2018 todavía ha sido bastante bajo, estimándose una facturación cercana a los 200 millones de dólares [58], aunque la tendencia es claramente alcista, habiéndose facturado una cantidad comprendida entre 42.8 [59] y 85 millones de dólares en 2017 y 23.7 millones en 2015 [60], con la previsión de alcanzar los 1000 millones de dólares para el año 2023 [58], aunque, al tratarse de una tecnología relativamente novedosa, todavía existe bastante incertidumbre en las previsiones realizadas. Se estima que para el año 2022 la demanda de grafeno sea superior a 1300 toneladas producidas por año, continuando con la tendencia comenzada en 2009 donde la producción anual se ha estimado en 12 toneladas, y en 2015 en 205 toneladas [60].

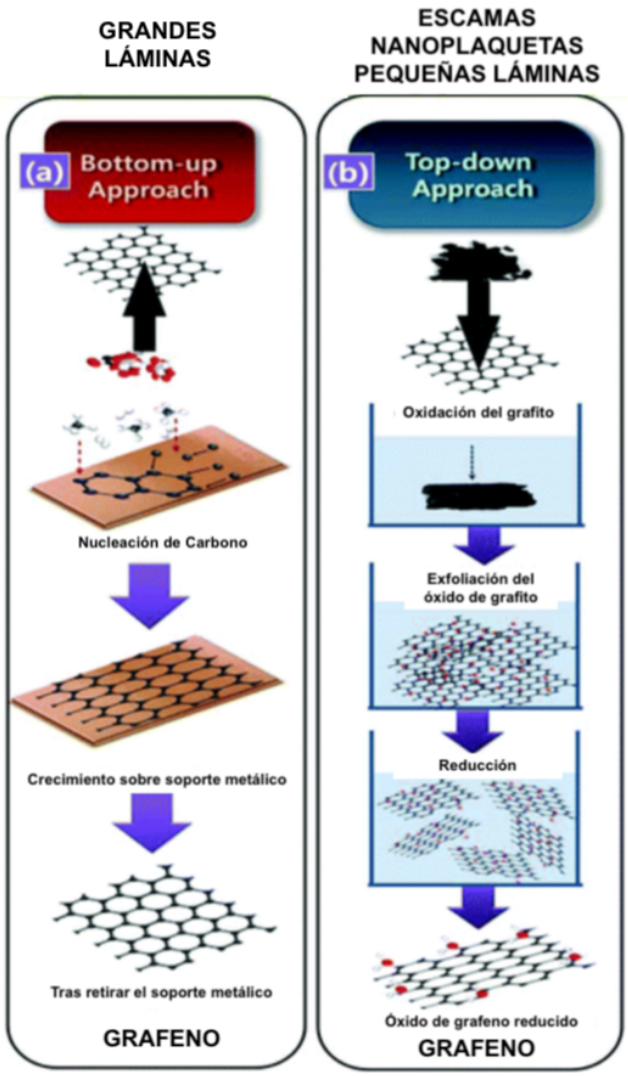


Figura 1.11. Desglose de la metodología empleada en las dos aproximaciones de producción de grafeno y derivados de grafeno, así como la estructura del material obtenido. (Adaptado de [64], con permiso de RSC Pub, licencia nº 4535280914614)

En lo que respecta a las técnicas de fabricación, existen dos tipos de vertientes principales tal y como se ilustra en la figura 1.11. Por un lado la metodología "*bottom-up*", en la que por medio del ensamblaje de elementos de menor dimensión se obtienen componentes más grandes, empleándose en el caso del grafeno, metano u otras fuentes hidrocarbonadas para la obtención del material mediante técnicas como el crecimiento epitaxial [61] o la deposición química en fase vapor (CVD) [62]. Estos métodos permiten la obtención de un grafeno con una mejor calidad, reduciendo los defectos de red en la medida de lo posible, y con un mejor control sobre las dimensiones del material. Por otra parte, en las técnicas "*top-down*" se parte de un sistema de mayor tamaño donde este se refina consecutivamente hasta obtener el material deseado. En el caso del grafeno, las metodologías "*top-down*" emplean grafito como material de partida y técnicas de exfoliación mecánica, con o sin previo tratamiento químico, así como métodos de exfoliación puramente químicos, consiguiendo reducir el espesor de las capas de grafito hasta obtener el tipo de material deseado en base grafeno [63]. El desglose de las diferentes metodologías incluidas dentro de cada técnica puede apreciarse en la figura 1.12.

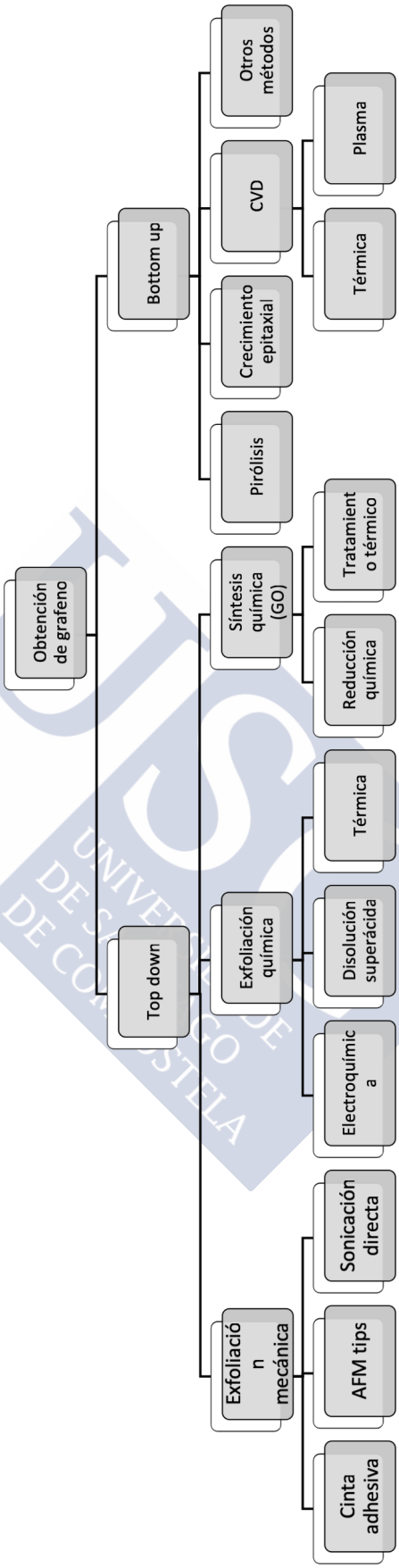


Figura 1.12. Diagrama con los diferentes métodos de producción de grafeno diferenciados según técnicas "*top-down*" y "*bottom-up*".

Como puede observarse en la figura 1.13, en función de la técnica escogida para la producción de grafeno, "*bottom-up*" o "*top-down*", existe una relación casi directa entre la calidad del material obtenido y el precio de este, el cual a su vez está directamente relacionado con la cantidad de producto lograda en cada lote de producción [4]. El método de exfoliación en fase líquida permite los mayores rendimientos de producción en base a penalizar la calidad del material obtenido, mientras que el grafeno de mayor calidad puede obtenerse mediante exfoliación mecánica o ensamblaje molecular, pero con unos rendimientos de producción relativamente bajos.

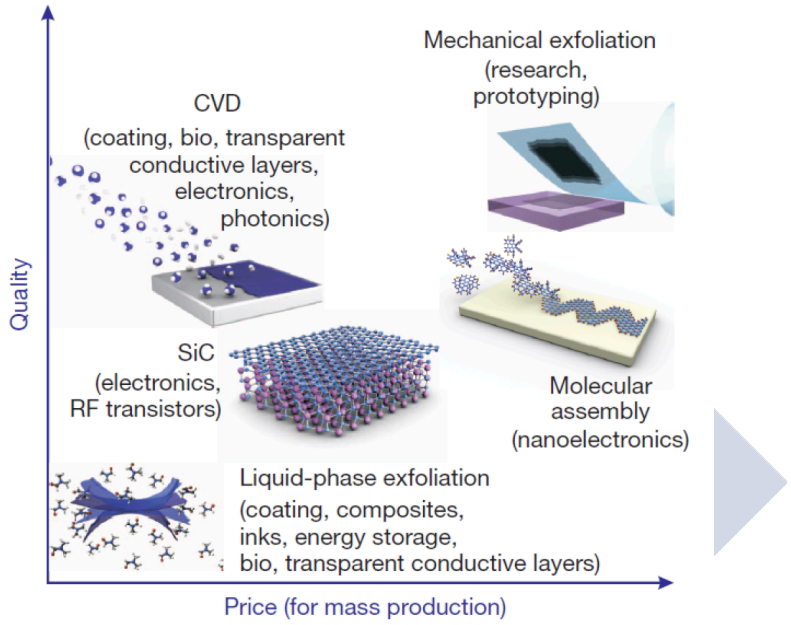


Figura 1.13. Relación entre precio y calidad del material obtenido a través de las diversas técnicas de producción más habituales. (Extraído de [4], con permiso de Springer Nature, licencia nº 4535281263482)

Existen otro tipo de técnicas de fabricación de grafeno mucho más complejas que todavía necesitan ser investigadas más extensivamente, como pueden ser la apertura de nanotubos de carbono [65][66], o los procesos de exfoliación térmica [67] o electroquímica [68] de grafito, pero en el presente trabajo únicamente se desglosarán los procedimientos más comúnmente utilizados. Dentro de los métodos más habituales se encuentra el de **exfoliación (clivaje) micromecánica** o método de la cinta Scotch (figura 1.14) desarrollado por K. Novoselov, A. Gueim y colaboradores [9], cuyo material obtenido permitió observar por primera vez el grafeno mediante técnicas microscópicas. Este método destaca por su sencillez y básicamente consiste en promover la rotura de las láminas de grafeno que componen el grafito mediante sucesivos procesos de adhesión y separación del material el cual se ha depositado en

una cinta adhesiva. Finalmente, el material se transfiere a un sustrato (habitualmente SiO_2 o una oblea de Si monocristalino) para el realizar el análisis óptico de este. Este método permite obtener láminas de grafeno de alta calidad válidas para estudios fundamentales de exploración de las propiedades físicas del material, pero el ratio de productividad es extremadamente bajo y no se presenta como una alternativa adecuada para la producción en masa.

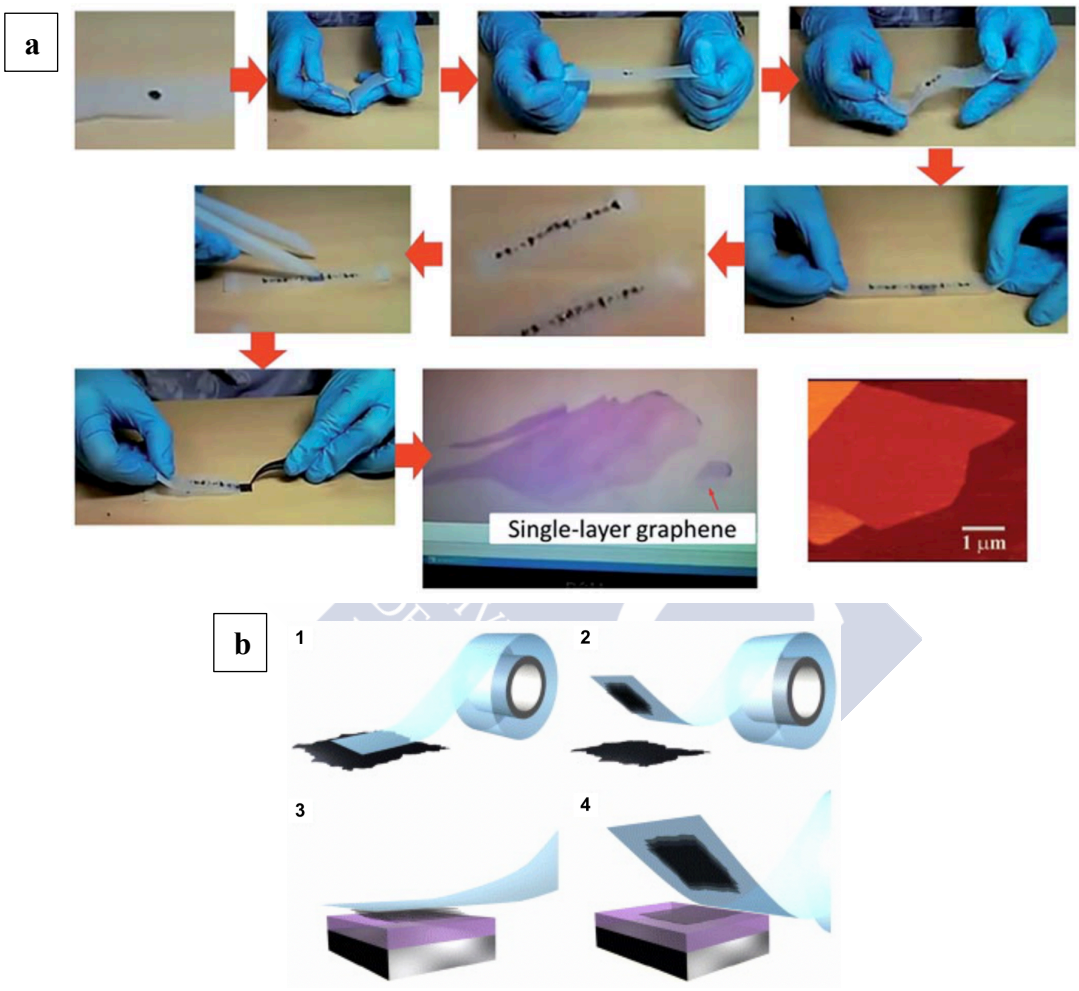


Figura 1.14. (a) Esquema ilustrativo del procedimiento de fabricación de nanoplaquetas de grafeno mediante exfoliación micromecánica. (Extraído de [69], con permiso de Royal Society of Chemistry, licencia nº 4535290060663) (b) Proceso de transferencia de nanoplaquetas de grafeno desde la cinta adhesiva al sustrato de SiO_2 o Si monocristalino. (Extraído de [70], con permiso de IOP Publishing, licencia nº 4535340708495)

El segundo método mayoritariamente empleado es el de **crecimiento epitaxial**, donde el crecimiento de la lámina de grafeno se lleva a cabo sobre un sustrato monocristalino de SiC mediante grafitización al vacío a una temperatura que ronda los 1300 ºC [71]. Durante el proceso los átomos de silicio subliman mientras que la superficie que se enriquece de carbono se reorganiza, para más tarde grafitizar. Con este método se obtiene un grafeno de alta calidad,

pero resulta difícil realizar un control adecuado sobre el espesor de la capa de grafeno, así como la limitación existente en la superficie de grafeno que se puede obtener. Otro método comúnmente empleado, con el que se pueden obtener láminas de grafeno monocapa o FLG de gran tamaño y libres de defectos es el de **deposición química en fase vapor** (CVD) [72][62]. Esta metodología permite la producción en masa mediante la adsorción del material sobre sustratos de metales de transición como cobre o niquel, los cuales se saturan mediante exposición en una atmósfera de gases hidrocarbonados (habitualmente metano) a alta temperatura (en torno a 1000ºC) teniendo lugar la descomposición catalítica del gas por parte del sustrato metálico. Una vez que se enfría el soporte, el carbono precipita formando láminas de grafeno monocapa o multicapa dependiendo del tipo de sustrato y de la solubilidad del carbono en este. Por último, los denominados métodos de **síntesis química** [73] se grajean como otra vertiente comúnmente empleada hoy en día. La mayoría de este tipo de métodos se basan en la obtención de grafeno a partir del empleo del óxido de grafeno como precursor el cual puede ser obtenido mediante diversas rutas sintéticas, aunque existen algunas variantes de este método, como la del empleo de fluoruro de grafito como precursor [74]. En este método, los precursores obtenidos son exfoliados con relativa facilidad debido a la mayor distancia interplanar existente en la estructura generada. Una vez se han separado las diversas láminas del derivado de grafeno, estas son reducidas mediante un proceso térmico o químico con el objetivo de restaurar la estructura original [75]. Este tipo de procesos se presentan como los de más bajo coste y más fácilmente escalables, pero poseen el gran inconveniente de que los procesos de transformación química a los que es sometido el material crean una gran cantidad de defectos que reduce significativamente la calidad del material obtenido. Debido a la ventaja que este método presenta en lo que respecta al fácil procesamiento del material y al bajo coste, este ha sido el método de producción escogido en la realización de esta tesis, y será tratado con mayor profundidad en el apartado siguiente.

1.2.5.1. Óxido de grafeno: síntesis

El procedimiento de producción de grafeno escogido en la elaboración de este trabajo sigue una ruta sintética "*top-down*" de síntesis química en la que el material se obtiene empleando óxido de grafeno como precursor. El óxido de grafeno (GO) consiste en una monocapa de óxido de grafito siendo esta una forma altamente oxidada del grafito. La estructura

del GO está formada por una lámina de carbono plegada [75] que contiene varios grupos funcionales oxigenados, tales como epóxidos, hidroxilos o carboxilos entre otros, tanto en el plano basal de la estructura del material como en los bordes, sin existir todavía, a día de hoy, un consenso claro sobre la estructura del material. Debido a la presencia de estos grupos funcionales oxigenados, los cuales presentan cierto grado de ionización, el GO puede ser fácilmente dispersado en agua debido a fuerzas de repulsión electrostática [76].

Existen diferentes métodos químicos para la oxidación de grafito a óxido de grafito, aunque los principalmente empleados son el desarrollado por W.S. Hummers y R.E. Offeman en 1958 donde se utiliza $KMnO_4$ y $NaNO_3$ como agentes oxidantes en un medio de reacción de H_2SO_4 concentrado [77]; el ideado por B.C. Brodie hace más de 150 años [78] donde se utiliza $KClO_3$ como agente oxidante en un medio de reacción de HNO_3; y el método de L. Staudenmaier [79] que, basándose en el método de Brodie, añade una mayor cantidad de agente oxidante y utiliza a mayores H_2SO_4 en el medio de reacción para conseguir unas condiciones más ácidas. Con diferencia, el método más ampliamente utilizado es el de Hummers, del cual se han desarrollado múltiples variantes que permiten obtener mayores rendimientos en el proceso de síntesis creando un menor número de defectos estructurales en las láminas de óxido de grafeno [80][81]. Mas recientemente, J.M. Tour y colaboradores [82] han desarrollado una modificación del método Hummers mediante el empleo de H_3PO_4 en una relación 9:1 de H_2SO_4/H_3PO_4 en el medio de reacción y la eliminación de $NaNO_3$ como agente oxidante, con lo que no se generan gases tóxicos durante el proceso de reacción. Los métodos indicados funcionalizan la estructura del grafito al convertirla en óxido de grafito con una relación de oxidación carbono/oxígeno (C:O) comprendido entre 0.74:1 y 1.17:1 [83] según se ilustra en la tabla 1.3, aunque podría considerarse un aceptable grado de oxidación todo aquel material con un ratio C:O en torno a 2:1 y 3:1 [84][85] aún poseyendo un alto grado de desorden, el cual se obtiene del análisis mediante espectroscopía Raman y está relacionado con el nivel de defectos de la estructura, siendo bastante similar independientemente del método utilizado, y cuyo valor está comprendido entre I_D/I_G = 0.85 y 0.89.

Tabla 1.3. Diferentes métodos empleados en la síntesis del óxido de grafito.

Método	Agente oxidante	Medio de reacción	C:O ratio	I_D/I_G ratio
Staudenmaier	$KClO_3$	$HNO_3 + H_2SO_4$	1.17	0.89
Brodie	$KClO_3$	HNO_3	-	-
Hummers	$KMnO_4 + NaNO_3$	H_2SO_4	0.84	0.87
Tour	$KMnO_4$	$H_3PO_4 + H_2SO_4$	0.74	0.85

Una vez se ha llevado a cabo el proceso de síntesis de óxido de grafito, la mayor distancia interplanar entre láminas de GO del material, comprendida entre 6 y 8 Å [86] con respecto al grafeno, siendo esta distancia aún mayor cuando el material se encuentra en suspensión en medio acuoso hasta un valor máximo comprendido en torno a los 12 Å [85][87] influenciado por la presencia de grupos funcionales polares en el material que aumentan la distancia interplanar o espaciado-*d* [88][89], favorece el proceso de separación de las láminas mediante un proceso de exfoliación, aunque para determinados propósitos [90] puede ser necesario dispersar el GO en disolventes orgánicos [91]. Habitualmente estos procesos de exfoliación se dividen en dos tipos: los mecánicos y los químicos o térmicos.

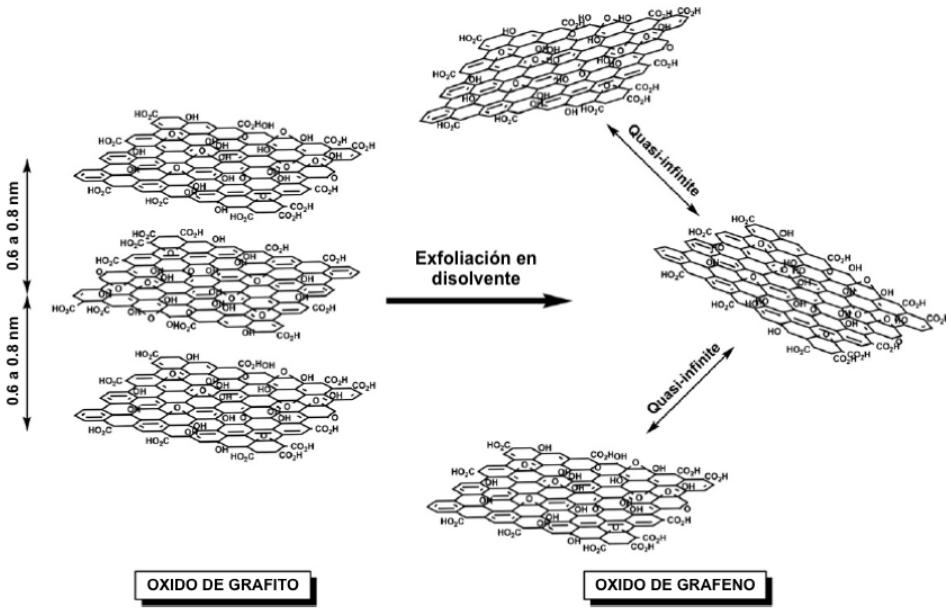


Figura 1.15. Etapas del proceso de exfoliación mecánica para la obtención de óxido de grafeno a partir de óxido de grafito indicando las distancias interplanares para cada material. (Extraído de [86], con permiso de Elsevier, licencia nº 4535341075858)

Por una parte, los métodos de exfoliación mecánica son aquellos donde se lleva a cabo la separación directa en disolvente de las láminas de GO que componen el óxido de grafito asistida por algún elemento externo que provoque algún tipo de fuerza mecánica sobre la estructura del material, bien mediante agitación, remoción o aplicación de ultrasonidos [92]. El método más comúnmente empleado, y que ha sido el empleado en la elaboración de esta tesis, es el de exfoliación del óxido de grafito en agua asistido por el empleo de ultrasonidos, principalmente debido a que es una técnica poco invasiva que evita en gran medida una posible contaminación del material, permite altas tasas de exfoliación, y se consiguen dispersiones coloidales estables de GO con concentraciones relativamente altas. Para realizar un proceso de exfoliación en medio acuoso efectivo es necesario disponer de, al menos, una concentración de 7 mg/mL [93], obteniendo como resultado una dispersión de GO monocapa y multicapa.

El otro gran grupo dentro de las metodologías de exfoliación del óxido de grafito, son los conocidos como métodos de exfoliación química o térmica. Este tipo de métodos derivan de los procesos de exfoliación térmica de grafito para la obtención de grafeno [88]. La variante más comúnmente extendida para la exfoliación del óxido de grafito consiste en la introducción en la muestra de óxido de grafito en un tubo de cuarzo bajo atmósfera de Argon, el cual, a su vez, se introduce en un horno precalentado a 1050 ºC durante 30 segundos. El proceso de exfoliación del óxido de grafito ocurre súbitamente cuando la velocidad de descomposición de los grupos funcionales supera a la velocidad de difusión de los gases generados, creándose de este modo suficiente presión en la muestra capaz de contrarrestar las interacciones mediante fuerzas de van der Waals entre las láminas de GO que componen el material [94]. Del mismo modo, también puede conseguirse una exfoliación efectiva del material empleando altos tiempos de residencia en el horno (5 minutos) a temperaturas más bajas comprendidas entre 250 y 550 ºC [95].

1.2.5.2. Óxido de grafeno: estructura y propiedades

Tal y como se ha ilustrado a lo largo de este apartado, puede definirse el óxido de grafeno (GO) como una monocapa de óxido de grafito. A pesar de que existen varios modelos teóricos de la estructura del GO, mostrados en la figura 1.16, como son los propuestos por U. Hofmann y R. Holst en 1939 [84], G. Ruess en 1946 [96] mediante la introducción de grupos

hidroxilo en los planos basales del material, Scholz-Boehm [97], Nakajima-Matsuo en 1988 [98], Lerf-Klinowski [99][100][101], Dékány [102] y Ajayan [103] que intentan justificar la estructura del óxido de grafeno formada. Todavía, a día de hoy, no existe un consenso claro sobre la estructura del óxido de grafeno, habiendo sido más ampliamente aceptados por la comunidad científica los modelos de Lerf-Klinowsky y Ajayan, los cuales presentan al material como una estructura amorfa no estequiométrica.

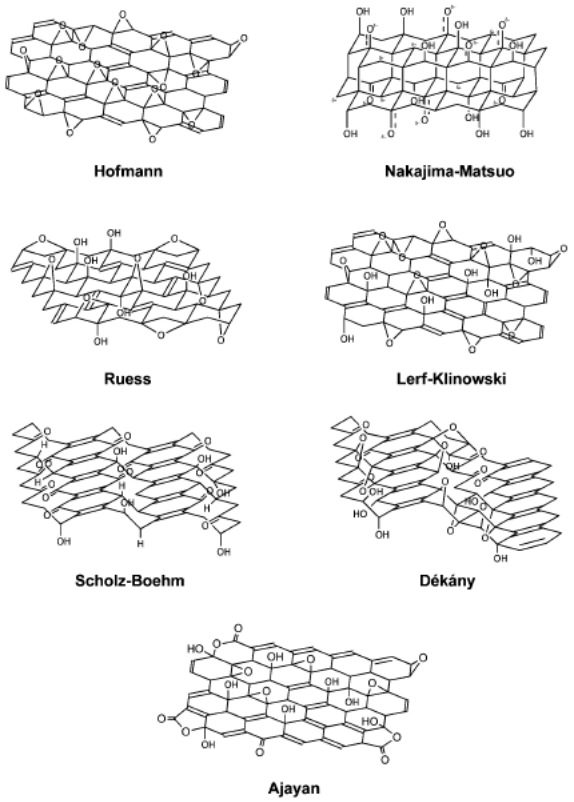


Figura 1.16. Diversos modelos teóricos de la estructura del óxido de grafeno. (doi: 10.1039/c3cs60303b) (Extraído de [104], con permiso de Royal Society of Chemistry, licencia nº 4535341436651)

Es importante destacar que el efecto de las moléculas de agua intercaladas entre las láminas de GO en el GO multicapa puede afectar significativamente a la química del material con respecto al GO monocapa, tal y como comprobaron Acik y colaboradores [105], donde el agua presente en el espacio interplanar afectaba significativamente a la formación de defectos y grupos carbonilo en la estructura.

Las propiedades del óxido de grafeno han sido tratadas conjuntamente con las del grafeno en el apartado 1.2.3 donde destaca principalmente su característica como aislante eléctrico, donde su conductividad media se encuentra en torno a 0.02 S/m [26]. Las técnicas de

impresión 3D, como la empleada en la elaboración de este trabajo de investigación, se ven simplificadas notablemente en cuanto a una correcta dispersión del material cuando se emplea GO como material de partida en lugar de grafeno multicapa debido a la excelente capacidad de dispersión en agua de este material, simplificando el proceso de fabricación significativamente, razón por la cual una gran proporción de los trabajos de investigación relacionados con procesos de impresión de 3D de grafeno se llevan a cabo empleando GO como material de partida [106][107][108].

1.2.5.3. Óxido de grafeno reducido: síntesis.

El proceso de reversión de óxido de grafeno a grafeno se lleva a cabo mediante reducción parcial del material. El grafeno obtenido mediante este procedimiento de reducción se denomina óxido de grafeno reducido (rGO) puesto que posee propiedades diferenciadas del grafeno que se puede obtener por métodos de exfoliación mecánica a partir de grafito o las diferentes técnicas "*bottom-up*". Con respecto a los métodos de reducción del óxido de grafeno pueden llevarse a cabo principalmente por tres procedimientos: químico, térmico y luz ultravioleta (UV).

En los métodos de reducción química las muestras de GO se sumergen dentro del agente químico reductor durante un periodo de tiempo determinado y a una temperatura concreta, destacando entre estos los que emplean hidracina [26], hidroquinona, borohidruro de sodio [103], ácido ascórbico o disoluciones formadas por mezclas de componentes ($Na\text{-}NH_3$) [109] como agentes reductores. Mediante este tipo de proceso se elimina una gran cantidad de grupos funcionales como los -COOH y los -OH [104], restaurando parcialmente la estructura del grafeno, tal y como demuestran diversos estudios [26] donde se recuperan altos valores de conductividad de entorno a 2420 S/m.

Los métodos de reducción térmica están ampliamente estudiados [94][88][110][111], presentándose como un procedimiento altamente eficiente para la producción con buenos rendimientos de rGO. En este tipo de métodos de reducción en GO se somete a temperaturas superiores a los 1000 ºC llevándose a cabo la eliminación de las moléculas de agua presentes y la práctica totalidad de los diferentes grupos funcionales óxido. El proceso de reducción se

puede llevar a cabo en un gran número de atmósferas diferentes, inertes [112][40][110], reductoras [113][114], o vacío [115], pero aunque es un método de reducción altamente eficiente, no permite la producción de films de rGO. A pesar de este inconveniente, los métodos de reducción térmica son los más adecuados para la producción en masa de óxido de grafeno reducido debido a su simplicidad y bajo coste de operación [116] y a que en cierta medida puede promoverse un proceso de exfoliación adicional del material simultáneamente durante el proceso de reducción [117], mejorando de este modo el rendimiento del proceso. Debido a esto, se ha escogido esta técnica para llevar a cabo el proceso de reducción de GO a rGO en la elaboración del presente trabajo de investigación.

Por último, puede llevarse a cabo el proceso de reducción a rGO exponiendo el GO a un haz de luz ultravioleta (UV), bien en polvo o en film, pero presentando mayores rendimientos de reducción si se lleva a cabo en dispersión en un disolvente, puesto que se ha comprobado que el GO absorbe una mayor cantidad de luz UV en este estado [118].

1.2.5.4. Óxido de grafeno reducido: estructura y propiedades.

Como puede apreciarse en la figura 1.17, fruto de los procesos de oxidación del material y posterior reducción, la estructura del rGO difiere significativamente de las del grafeno obtenido directamente a partir del grafito mediante otro tipo de técnicas. El proceso oxidativo aplicado sobre el grafeno daña la estructura del material prácticamente de forma irreversible, lo que unido a una reducción no total del material mediante los procesos expuestos en el apartado anterior, genera una gran cantidad de defectos en la estructura del material, lo que implica que la relación entre bandas D y G en un análisis realizado mediante espectroscopía Raman proporcione un gran grado de desorden en el material, con valores medios en torno a $I_D/I_G=0.8$ [119][120].

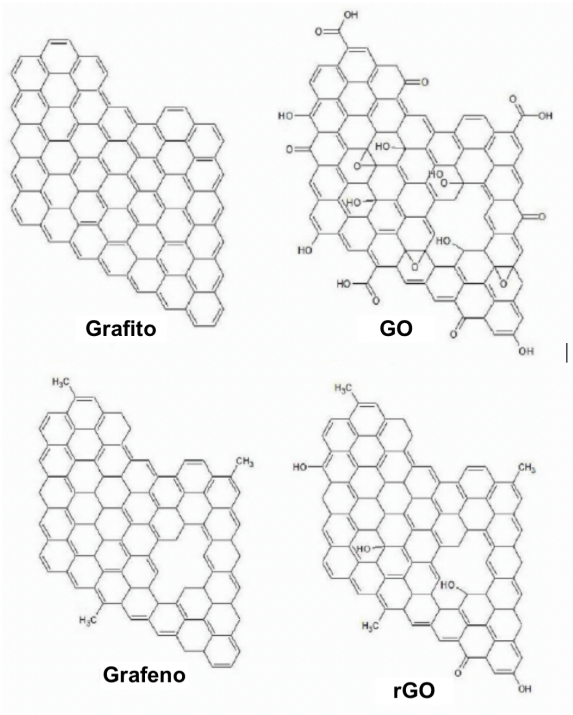


Figura 1.17. Diferencias estructurales entre el grafito grafeno, oxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO). (Extraído de [19], con permiso de Elsevier, licencia nº 4535350121037)

Como ya se ha ilustrado en el apartado 1.2.3, el óxido de grafeno reducido posee unas propiedades inferiores, en todos los aspectos, al grafeno obtenido mediante métodos de exfoliación mecánica a partir de grafito o técnicas "*bottom-up*". Aún así, la versatilidad [107], sencillez y capacidad de producción en masa que ofrece este tipo de técnicas de síntesis química las hacen deseables frente a otro tipo de técnicas, aún a costa de penalizar la calidad del producto obtenido.

1.3. LA ALÚMINA

El óxido de aluminio, o alúmina, cuya fórmula química se describe como Al_2O_3, es uno de los productos inorgánicos con mayor producción a nivel mundial [121] debido a su empleo en un amplio espectro de aplicaciones, como en el proceso de fabricación de aluminio, como aislante térmico o en la fabricación de diversas piezas cerámicas como las empleadas en implantes odontológicos. Básicamente, las principales aplicaciones del material se centran en ámbitos estructurales o eléctricos. Este amplio empleo en el ámbito industrial está directamente relacionado con sus propiedades, reflejadas en la tabla 1.4. Estas propiedades son consecuencia directa de la estructura química del material, donde todas las estructuras posibles pasan a α-

Al_2O_3 al calentar por encima de 1200 ºC. La existencia de una alta energía de enlace entre los átomos de oxígeno y aluminio (~400 kcal/mol) proporciona una alta estabilidad química al material, un alto punto de fusión, una gran dureza (9 en escala Mohs) y resistencia mecánica.

Tabla 1.4. Propiedades de la α-Al_2O_3 con un 99.9% de pureza.

Propiedad	Valor
Color	Blanco
Densidad (g/cm^3)	3.99
Módulo elástico (10^6 psi) (GPa)	393
Coeficiente de Poisson	0.22
Resistencia a la flexión a 25 ºC (MPa)	282
Resistencia a la compresión a 25 ºC (MPa)	282
Resistencia a la tensión a 25 ºC (MPa)	206
Conductividad térmica (W/cm·K)	0.39
Coeficiente de expansión térmica ($\cdot 10^{-6}$ K)	7.4

En el ámbito natural, la alúmina se encuentra en forma cristalográfica de corindón (α-Al_2O_3), debido a que es la forma termodinámicamente más estable [122]. La extracción de este material se realiza a pequeña escala, siendo más habitual la fabricación de corindón artificial a partir de calcinación de bauxitas mediante el proceso Bayer. Este proceso desarrollado en 1887 por Karl Joseph Bayer [123] se basa en la calcinación de los componentes de la bauxita como son la gibsita ($Al(OH)_3$), boehmita (γ-AlO(OH)) y diáspora (α-AlO(OH)) a alta temperatura para producir α-Al_2O_3. El proceso se fundamenta en las diferencias de solubilidad de los hidratos de alúmina en disoluciones de sosa cáustica, donde ocurren las siguientes reacciones endotérmicas reversibles en función del contenido mayoritario en gibsita o boehmita/diáspora, que conduce a una disolución de aluminato de sodio:

$$AlO(OH) + NaOH \leftrightarrow AlO_2Na + H_2O \quad (1.3)$$

$$Al(OH)_3 + NaOH \leftrightarrow AlO_2Na + 2H_2O \quad (1.4)$$

Las dos reacciones anteriores pueden representarse por medio de la siguiente expresión abreviada:

$$Al_2O_3 \cdot nH_2O + 2NaOH \leftrightarrow Al_2O_3 \cdot Na_2O + (n+1)\ H_2O \qquad (1.5)$$

En el proceso productivo, los hidratos de alúmina son extraídos de la bauxita mediante tratamiento con sosa a alta temperatura y presión, los cuales son separados mediante precipitación al descender la temperatura una vez se ha llevado a cabo la separación de los residuos insolubles y la dilución del aluminato sódico. Estos hidratos de alúmina son calcinados a 1200 ºC para promover su deshidratación. Durante este proceso se llevan a cabo modificaciones en la estructura cristalina del material, obteniéndose γ-Al_2O_3 a temperaturas comprendidas entre 600 y 1000 ºC, y de forma irreversible, α-Al_2O_3 a temperaturas superiores a los 1200 ºC. A diferencia de la α-Al_2O_3, la cual es completamente inerte, la γ-Al_2O_3 todavía posee cierto grado de reactividad, con cierto grado de solubilidad en ácidos y bases, así como la posesión de un cierto carácter adsorbente.

En lo que respecta a la estructura cristalina de la alúmina, esta pertenece al grupo de los sesquióxidos (M_2O_3), cuya constitución está compuesta por tres átomos de oxígeno y dos átomos de otro material. Dentro de este grupo existen tres subgrupos posibles según el grado de coordinación del catión, donde el subgrupo *A* incluye los elementos La y Ce, los cuales se encuentran coordinados con 7 átomos de oxígeno. Por otra parte, el subgrupo *B*, incluye las tierras raras con número de coordinación 6 como el Mn. Por último, el subgrupo del *corindón* incluye diversos elementos como el Al, Fe, Cr, Ti, V, Ga y Rh, donde se encontraría incluída la α-Al_2O_3, los cuales se disponen formando una estructura romboédrica, con una red hexagonal compacta de iones de oxígeno con átomos de aluminio que llena 2/3 de los intersticios de la red según se ilustra en la figura 1.18.

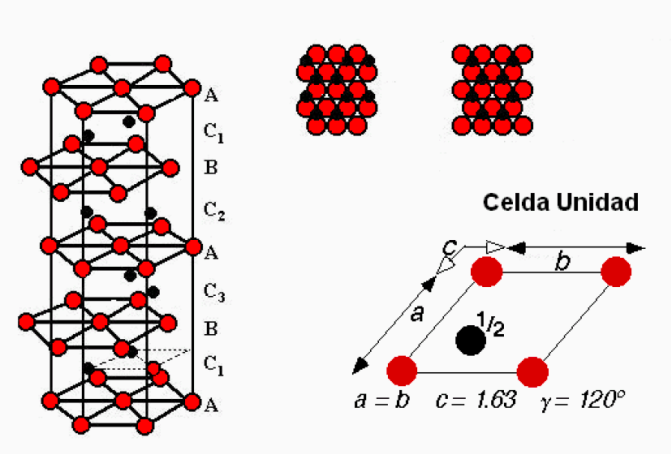


Figura 1.18. Estructura cristalina de la α-Al_2O_3.

Otro poliformo destacable de la alúmina, la γ-Al_2O_3, se obtiene por deshidratación a baja temperatura de gibsita y boehmita, posee una estructura tipo espinela con una distribución cúbica centrada en las caras compuesta por 32 iones de oxígeno y una ocupación al azar de (21-1/3) de los 24 intersticios. El resto de formas metaestables de la alúmina pueden producirse por tratamiento térmico de hidróxidos de aluminio o sales de aluminio según se ilustra en la figura 1.19.

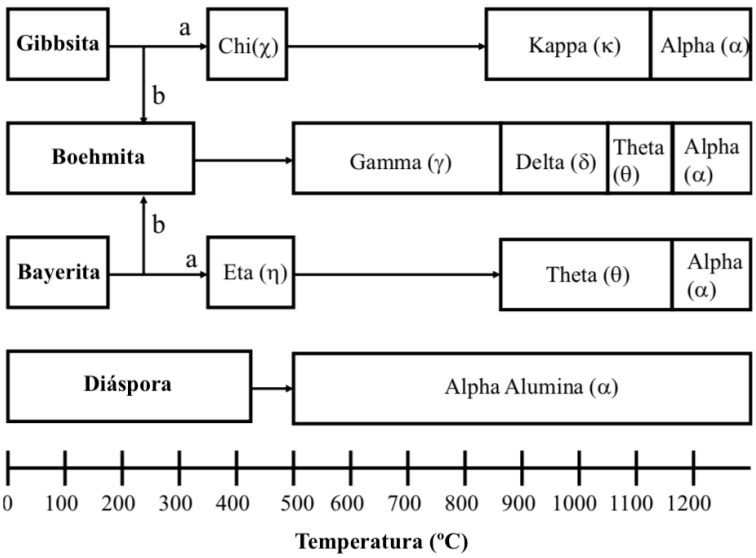


Figura 1.19. Transformaciones estructurales de la alúmina en función de la temperatura.

1.3.1. Sinterización

Se denomina sinterización al proceso de compactación y formación de una masa sólida de material por medio de la aplicación de temperatura y/o presión sin alcanzar el punto de fusión del material, aumentando de este modo la densidad de la pieza sin que exista una fase líquida o estando esta presente en poca cantidad, evitando de este modo la deformación de las piezas conformadas. Este tipo de fenómeno fisicoquímico es de común aplicación en las técnicas de procesamiento de materiales cerámicos y será empleado en el proceso de consolidación del material compuesto alúmina-óxido de grafeno (Al_2O_3/GO) de las estructuras producidas mediante impresión en tres dimensiones.

En modelo propuesto para la cinética de sinterización que se emplea hoy en día fue propuesto en 1961 por R.L. Coble [124], presentando las diferentes etapas representadas en la figura 1.20, empleó el conocido como "modelo de las dos esferas", que emplea la premisa fundamental de transporte de materia desde regiones de alto potencial químico a regiones de bajo potencial, existiendo, de este modo, dos mecanismos diferenciados de transporte que favorecerán de forma diferenciada el crecimiento del grano o la densificación del material.

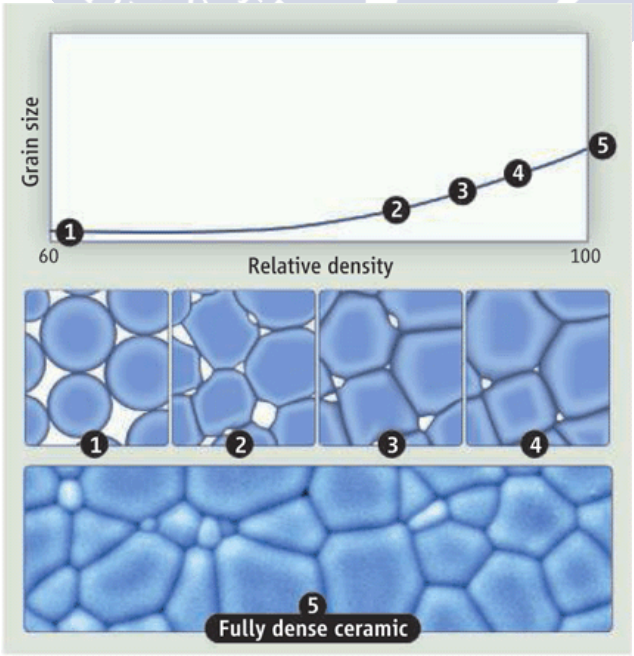


Figura 1.20. Relación entre el tamaño de grano y la densidad relativa para las diferentes etapas del proceso de sinterización: 1) polvo compactado, 2) estado inicial, 3) estado intermedio, 4) estado final, 5) estado de densificación completa. (Extraído de [125], The American Association for the Advancement of Science, Copyright 2008)

En las piezas constituidas por polvo compactado, las partículas se encuentran en contacto entre ellas en diferentes puntos. En la etapa inicial de sinterización, la estructura de los poros es todavía abierta, irregular y muy interconectada. Esta etapa ocurre mientras la relación entre el ancho del punto de contacto y el diámetro de la partícula, conocida como la relación relativa al tamaño de cuello, es menor a 0.3. En esta etapa la fuerza motriz es el gradiente de potencial químico existente entre la superficie de una partícula y la región del cuello. En la etapa intermedia, se lleva a cabo el crecimiento de grano y se establece una estructura de canales entre los poros, ocasionando una estructura mucho más regular. Las propiedades del sólido se desarrollan mayoritariamente en esta etapa, produciéndose la densificación del material y el cambio microestructural. Cuando el porcentaje de porosidad se reduce significativamente, de modo que los límites de grano forman una red continua y se produce el colapse de los poros con geometría cilíndrica a poros circulares, se establece como el fin de esta etapa, comenzando la etapa final del proceso. Esta etapa está caracterizada por la presencia de poros individuales en la microestructura del material. El gas presente dentro de los poros limitará significativamente el valor de densidad final alcanzada y por tanto las propiedades mecánicas finales del material. Al final de esta etapa, por norma general, todavía no se llega a alcanzar una situación de equilibrio con configuración de mínima energía, con lo que los límites de grano tienen a seguir modificando sus dimensiones hasta obtener unos bordes de grano planos, situación que se establece como la de mínima energía. La práctica imposibilidad en la realidad de obtener un monocristal del material por este procedimiento provoca que se obtenga una densidad menor que la teórica, fruto de la porosidad existente en el material.

1.4. IMPRESIÓN EN TRES DIMENSIONES (3D)

Las técnicas de impresión 3D han ganado una creciente popularidad en los últimos años debido al amplio rango de posibilidades de fabricación que estos métodos ofrecen en el desarrollo de nuevos materiales y estructuras con aplicación en diversos ámbitos tecnológicos, destacando, entre otras, la ingeniería de tejidos [126], la industria alimenticia [127] o la aeroespacial [128], lo que le confiere a este tipo de técnicas una gran perspectiva de futuro [129], con un volumen de mercado aproximado de 7000 millones de dólares en 2017 y con una previsión de aumento del 16.5% de cara a 2025 [130].

Dependiendo de la tecnología de fabricación empleada, existen diversas técnicas de impresión en 3D, siendo la técnica de escritura directa o direct writing (DW, por sus siglas en inglés) la más ampliamente utilizada, aunque existen otras alternativas como los procesos de laminación [131], o el proceso de fusión en lechos de material en polvo [132], bien empleando la técnica de sinterización selectiva por láser (SLS) para plásticos, vidrios o cerámicas; o mediante la técnica de fusión selectiva por láser (SLM) para el procesado de materiales metálicos.

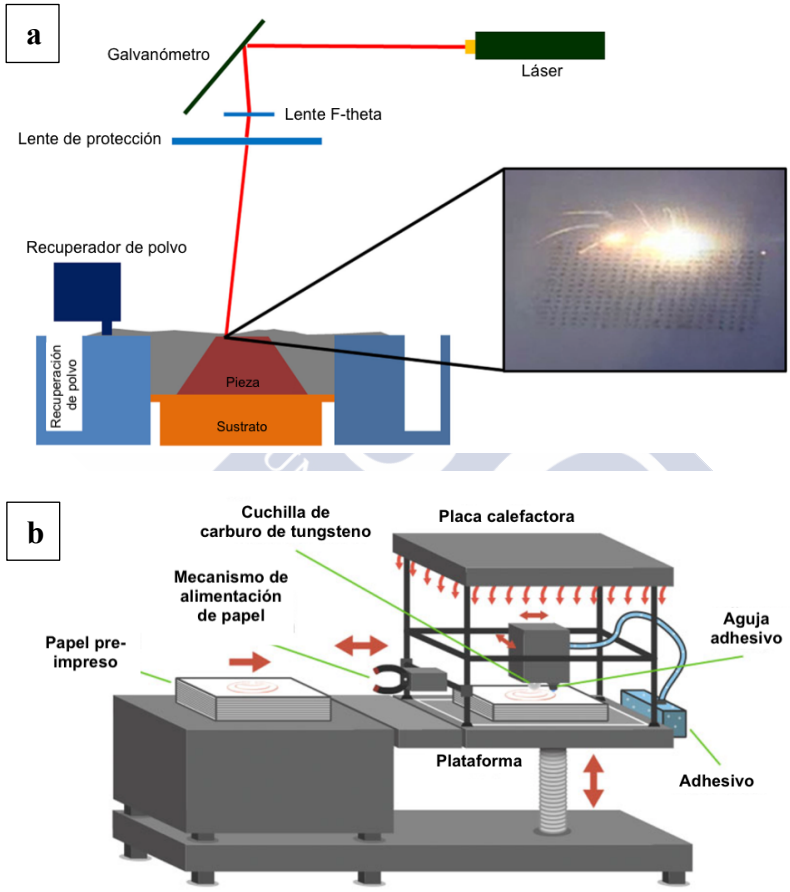


Figura 1.21. (a) Esquema de un proceso de impresión 3D mediante fusión en lechos de material en polvo donde se emplea la técnica de fusión selectiva por láser (SLM). (Extraído de [133], con permiso de John Wiley and Sons, licencia nº 4535450147829) (b) Esquema de un proceso de impresión 3D mediante laminación. (Traducida de 3D Printing Industry, Copyright 2017)

La técnica de escritura directa [134][135] es aquella permite la fabricación de estructuras sobre un sustrato y engloba todo un grupo de métodos con aplicación a escalar comprendidas entre los nanómetros y los milímetros como puede ser la litografía mediante haz de iones focalizados (*focused ion beam*, *FIB*) [136][137], litografía de dip-pen (*dip-pen nanolithography*, *DPN*) [138], litografía por haz de electrones (*electron beam lithography*,

EBL) [139], ink-jet printing y modelado por deposición fundida (*fused deposition modeling*, *FDM*) [140], siendo este último el proceso más popular debido al creciente empleo de equipos domésticos de impresión 3D donde se lleva a cabo la producción de las estructuras a partir de la extrusión de un filamento fundido de material termoplástico. Estas tecnologías de fabricación se diferencian principalmente por los materiales utilizados y el método empleado para llevar a cabo el proceso fabricación de las estructuras. Dentro de este grupo de técnicas de escritura directa se encuentra la escritura directa con tintas (*direct ink writing, DIW*) o *robocasting* que ha sido empleada en la elaboración de esta tesis.

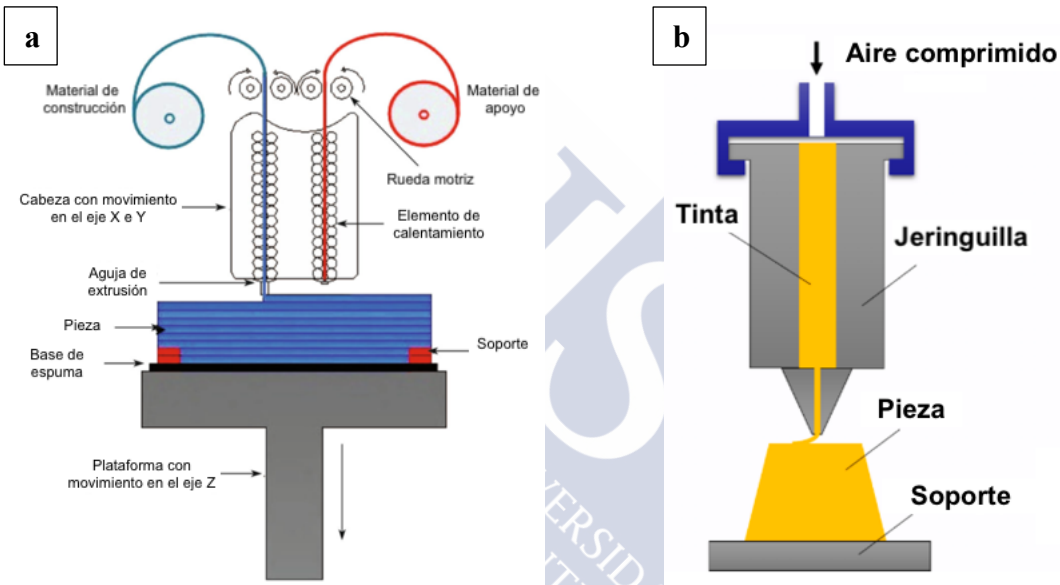


Figura 1.22. (a) Diagrama de un sistema de impresión 3D mediante modelado por deposición fundida (FDM). (Adaptado de [140], con permiso de Springer Nature, licencia nº 4535460129909). Esquema de un sistema de impresión 3D mediante escritura directa con tintas (DIW) como el empleado en este trabajo de investigación. (Adaptado de [141], bajo licencia *Open Access*)

1.4.1. Técnica de escritura directa con tintas

La técnica de escritura directa con tintas (DIW), desarrollada por primera vez en 1996 por J. Cesarano (USPatent US6027326) [142], permite la fabricación de estructuras 3D con una geometría controlada de forma rápida y sencilla a partir de modelos CAD [134]. La transferencia de información para llevar a cabo la fabricación de la estructura desde la etapa de diseño se lleva a cabo a través de un sistema CAD/CAM de diseño y fabricación asistido por ordenador.

El empleo de la técnica de DIW permite fabricar la estructura deseada mediante la distribución continua de un filamento de tinta sobre un sustrato, donde este filamento se obtiene mediante el proceso de extrusión de la tinta a través de un inyector por aplicación de presión. Este filamento se desplaza sobre el sustrato formando la geometría diseñada, y la estructura se forma mediante apilamiento de sucesivas capas hasta obtener las dimensiones deseadas.

Esta técnica permite el empleo de tintas compuestas por materiales cerámicos, orgánicos, metálicos o poliméricos siempre que el ajuste de las propiedades fisicoquímicas (concentración, solubilidad y composición) y reológicas sean las adecuadas. Así mismo, esta tecnología de impresión permite la fabricación de estructuras complejas de forma rápida y relativamente sencilla con un control sobre las dimensiones de la estructura que puede alcanzar el rango de los micrómetros y nanómetros, de aplicación en un amplio espectro de campos tecnológicos como la ingeniería de tejidos [143], fabricación de sensores [144] o cristales fotónicos [145].

Entre las principales ventajas de este método de impresión se encuentran su bajo coste de operación, la rapidez de fabricación, la posibilidad de obtención de estructuras complejas con una resolución de nanómetros y una alta versatilidad en lo que respecta al empleo de tintas utilizadas, ya que pueden emplearse una amplia gama de materiales diferentes. Del mismo modo, esta técnica de impresión presenta ciertas desventajas frente a otros métodos, como son la elección de un sustrato adecuado que permita un cierto grado de adherencia de la estructura, el requerimiento del establecimiento de unos parámetros de impresión adecuados a la tinta empleada, así como la formulación adecuada de dicha tinta en lo que respecta a su estabilidad química y sus propiedades reológicas, aspecto que será comentado más ampliamente en el apartado 2.2.4 del capítulo 2.

Las tintas empleadas en los procesos de DIW requieren el correcto establecimiento de las propiedades reológicas de acuerdo con las propiedades fisicoquímicas del material empleado como tinta y con la geometría de las estructuras que se pretendan fabricar, ya que gran parte del proceso de impresión está condicionado por la elección del diámetro de aguja que se vaya a emplear. De este modo, la elección del diámetro del filamento condiciona las propiedades reológicas del material, requiriéndose, por ejemplo, un fluido con comportamiento newtoniano en el caso de la extrusión de un filamento con dimensiones submicrométricas, ya

que favorece el flujo del material a través de la aguja sin obstrucciones, y un fluido con comportamiento pseudoplástico en el caso de emplear agujas con diámetros de orificio del orden micrométrico, puesto que la viscosidad muestra una gran dependencia con la velocidad de deformación aplicada.

El procedimiento más ampliamente empleado para la fabricación de tintas estables y homogéneas es el *método sol-gel* [146]. Este procedimiento químico permite elaborar materiales amorfos y policristalinos de forma sencilla mediante la formación, en una primera etapa del procedimiento, de una disolución coloidal/sol, donde la disolución inicial (*sol*) es una suspensión de partículas coloidales en un medio diferente al de las partículas. La segunda etapa de proceso de elaboración consiste en la gelificación de la disolución coloidal mediante un incremento de la concentración para formar un *gel*, el cual constituye la formación de una red rígida interconectada, que se alcanza por medio de reacciones de condensación, evaporación del disolvente o procesos de hidrólisis. Cuando toda la disolución se transforma en gel se alcanza el punto de gelificación, pudiéndose fomentar su aparición mediante el empleo de una sal inorgánica, un cambio en el pH o la adición de polielectrolitos. Las dos últimas etapas consisten en el secado y la calcinación del gel.

De las dos rutas *sol-gel* existentes (ruta coloidal y ruta polimérica), en el presente trabajo de investigación se ha seguido una ruta coloidal, consistente en la preparación de una dispersión de partículas coloidales en medio líquido donde mediante procesos de transformación química se ha obtenido un gel coloidal.

1.4.2. Estructuras en base grafeno fabricadas mediante impresión 3D

Debido al creciente interés existente en los últimos años en los materiales derivados del grafeno, y al amplio espectro de posibilidades que ofrecen las técnicas de impresión 3D, el número de publicaciones que combinan ambos aspectos ha aumentado significativamente en los últimos años.

Existen dos vertientes principales en este tipo de procedimientos. Por una parte, los procesos de impresión 3D que emplean tintas de materiales compuestos en base grafeno donde el grafeno o derivados de grafeno componen la fracción minoritaria de la tinta al ser el principal

constituyente de la fase dispersa del material. La otra gran vertiente incluye los métodos de impresión que emplean tintas elaboradas con grafeno o derivados de grafeno como componente principal, donde habitualmente se emplean diversos aditivos con el objetivo de adecuar las propiedades reológicas de la tinta que permitan una adecuada consolidación de la estructura una vez impresa.

En lo que respecta a los procesos de impresión 3D que emplean materiales compuestos en base grafeno, los que emplean materiales compuestos con una matriz polimérica son los más ampliamente estudiados por extrapolación directa de las metodologías adquiridas en los procesos de impresión 3D que emplean otro tipo de materiales como fase dispersa [147]. Ha día de hoy se han empleado diversas técnicas de impresión 3D de estos materiales compuestos como como la estereolitografía [148] o la escritura directa [149]. Prácticamente los primeros métodos desarrollados estrictamente orientados a la impresión de grafeno introducido en una matriz polimérica datan del año 2015, donde X. Wei y colaboradores [149] fabricaron diversas estructuras mediante la inclusión de hasta un 7.4 % de rGO en una matriz polimérica de ABS. Por otra parte, E. García-Tuñon y colaboradores realizaron un procedimiento similar introduciendo un 3% de GO en una matriz de BCS [150], obteniendo un aumento de las propiedades mecánicas de resistencia y ductilidad con respecto a si se emplease en el material únicamente resina polimérica, tal y como pudieron constatar ese mismo año Lin y colaboradores [148]. A parte de un aumento en las propiedades mecánicas, añadiendo un derivado de grafeno en una matriz polimérica se pueden aumentar las propiedades eléctricas del material, convirtiendo materiales virtualmente aislantes en ligeramente conductores [151].

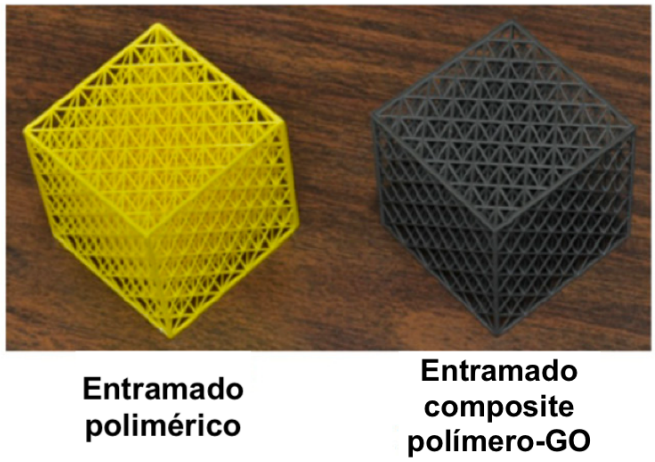


Figura 1.23. Fotografía de la estructura polimérica y de material compuesto polímero-GO elaborado por Lin y colaboradores mediante un sistema de impresión 3D estereolitográfico. (Adaptado de [148], con permiso de IOP Publishing, licencia nº 4535461230844)

Por su parte, los procesos de impresión 3D que emplean materiales compuestos en base grafeno con una fase matricial cerámica no han sido tan ampliamente estudiados, datando los primeros estudios del año 2015, donde Azhari y colaboradores investigaron la tecnología de lechos de material en polvo para desarrollar una estructura de hidroxiapatito con un bajo contenido de GO [152], y más recientemente, en el 2017, E. García-Tuñon y colaboradores [108] llevaron a cabo la fabricación de diversas estructuras de Al_2O_3/GO y SiC/GO.

La existencia de pocos trabajos en base a impresión 3D con materiales compuestos en base cerámicas y derivados de grafeno, así como la alta experiencia constatada de los investigadores del Instituto de Cerámica de Galicia en el campo de la impresión 3D con materiales cerámicos, motivaron la realización de este trabajo de investigación en base a las aplicaciones potenciales que podría tener en el ámbito del desarrollo de cristales fotónicos [153][145], o como material de soporte para ser empleado en catalizadores [154].

Con respecto a las metodologías de impresión que emplean como material mayoritario grafeno o alguno de sus derivados, uno de los primeros procedimientos de impresión únicamente con grafeno o sus derivados data del año 2011, donde L. T. Le y colaboradores [106] llevaron a cabo un proceso de impresión mediante *ink-jet* utilizando GO sin aditivar. Más tarde, en el año 2015, J. H. Kim y colaboradores [155], llevaron a cabo el proceso de impresión de hilos del orden de 1-2 μm de diámetro mediante DIW a partir de una suspensión coloidal de GO con una concentración de 1 g/L observando una buena conductividad eléctrica una vez los filamentos han sido reducidos a rGO. Los primeros ejemplos de impresión 3D datan de ese mismo año, donde C. Zhu y colaboradores [156] llevaron a cabo un proceso de impresión directa empleando GO con diferentes concentraciones comprendidas entre 5 y 40 mg/mL y una mínima cantidad de aditivos en un medio de isoocianato, obteniendo estructuras con altas áreas superficiales, buena conductividad eléctrica, bajas densidades relativas y una alta compresibilidad. Todas las metodologías propuestas para los procesos de impresión 3D con grafeno o derivados sin aditivar son relativamente complejas, ya que la supresión del empleo sustancias ligantes que permitan cohesionar las láminas de GO en la estructura dificulta sobremanera el proceso de impresión y el posterior mantenimiento de la geometría deseada. Q. Zhang y colaboradores [157], fabricaron aerogeles de grafeno empleando una tinta de GO sin aditivar con una concentración de 10 g/L y realizando el proceso de impresión en ambiente criogénico y posteriormente sumergiendo las estructuras en nitrógeno líquido y posterior

proceso de sublimación previo al tratamiento térmico para reducir el GO a rGO, con el objetivo de mantener la geometría objetivo, pero como puede apreciarse en la figura 1.24 el resultado no fue completamente satisfactorio. Este grupo de investigación pudo comprobar una excelente compresibilidad del material y una notable conductividad eléctrica.

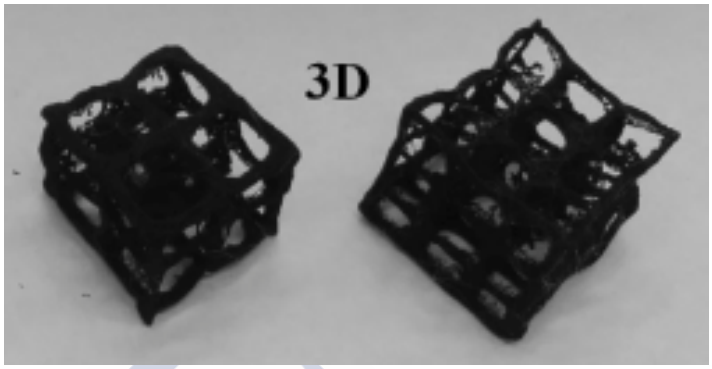


Figura 1.24. Fotografía de los aerogeles de rGO fabricados por Q. Zhang y colaboradores mediante un proceso de impresión 3D de DIW. (Adaptado de [157] con permiso de John Wiley and Sons, licencia nº 4535461474762)

Al año siguiente (2017), J. Sha y colaboradores [158], aplicaron un método de fabricación de espumas de grafeno libres de cualquier tipo de aditivos trasformando la sacarosa contenida en un sustrato de Ni/sacarosa en grafeno por medio de un láser de CO_2. El material producido presentaba una buena conductividad eléctrica, pero la metodología propuesta no permitía un buen control sobre la geometría del material.

Las primeras metodologías relativamente simples de fabricación de estructuras con geometría controlada mediante impresión 3D sin el empleo de aditivos son coincidentes en el tiempo con la etapa de elaboración de la presente tesis. A finales del año 2017, E. García-Tuñón y colaboradores [108], fabrican una tinta de GO sin el empleo de ningún tipo de aditivo con el objetivo de ser empleada como aditivo para la fabricación de materiales cerámicos (Al_2O_3 y SiC) y poliméricos (PVA). Empleando concentraciones en volumen comprendidas entre 0.6% y 3% (76 g/L) consiguen fabricar estructuras tridimensionales mediante DIW donde los filamentos impresos presentaban defecto de pandeo durante la etapa de secado cuando se fabrican estructuras utilizando la tinta de GO elaborada. Un año más tarde (2018), L. Dong y colaboradores [159], fabrican en una vía similar tintas de grafeno con una concentración de 50 g/L dispersada en NMP (N-metil-2-pirrolidona) y realizando especial hincapié en la importancia del pH del medio para mantener una correcta dispersión de las láminas en la tinta empleada evitando los procesos de sedimentación y floculación, consiguiendo fabricar

estructuras con una geometría relativamente aceptable y que presentan excelente compresibilidad, baja densidad y buena conductividad eléctrica.

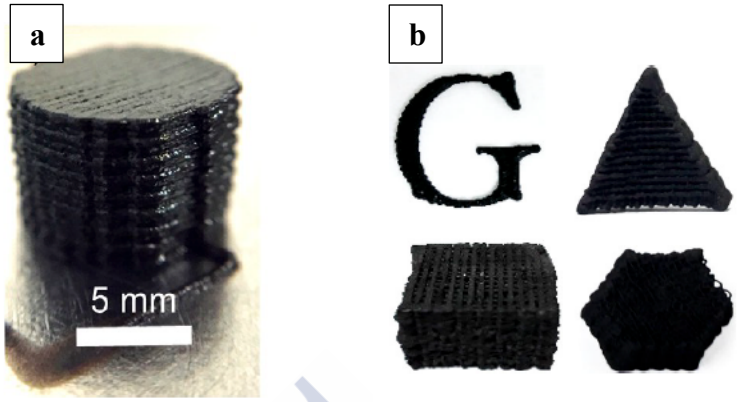


Figura 1.25. (a) Fotografía de la estructura de GO fabricada por E. García-Tuñón y colaboradores sin el empleo de aditivos en la tinta de GO (Adaptado con permiso de [108]. Copyright 2017 American Chemical Society). (b) Fotografías de diversas estructuras impresas por L. Dong y colaboradores sobre un medio de NMP sin el empleo de aditivos la tinta de GO empleada. (Adaptado de [159] bajo licencia CC BY 4.0).

El principal reto en los procesos de impresión 3D mediante impresión directa cuando se utilizan tintas de grafeno y derivados sin el empleo de aditivos, radica en la realización de un ajuste adecuado de las propiedades reológicas en base a las condiciones de impresión empleadas y la geometría de la estructura que se pretende elaborar [108], así como una dispersión homogénea de las partículas que constituyen la tinta [159]. El posterior procesado de las estructuras una vez impresas presenta especial relevancia con el fin de mantener la geometría deseada evitando el colapso de la estructura y permitiendo mantener unas propiedades óptimas.

Las potenciales aplicaciones para este tipo de estructuras de grafeno cubren un amplio espectro de disciplinas científicas en las que se requiere fabricación bajo demanda de nuevos dispositivos, como en la ingeniería de tejidos [160], la fabricación de sensores de presión [161] o la producción de circuitos eléctricos plegables [162] entre otras posibles aplicaciones.

Capítulo 2

MATERIALES Y MÉTODOS

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

2.2. MATERIALES

La caracterización de las diversas materias primas empleadas en la elaboración de las diferentes estructuras fabricadas mediante impresión 3D, así como la exposición de sus propiedades más relevantes, se muestran en la presente sección. Así mismo, también se ha dedicado un epígrafe a la enumeración de los diversos reactivos empleados en la síntesis del GO y en la elaboración de las tintas basadas en GO.

2.2.1. Grafito

El grafito empleado en el proceso de síntesis de óxido de grafeno se ha obtenido como un residuo del proceso de mecanizado para material de enhornamiento. Este residuo de material grafítico se ha empleado principalmente por su bajo coste, pero, lo que supondría un importante valor añadido de cara a un proceso de fabricación industrial, presenta como inconvenientes la presencia de impurezas (trazas de hierro y aceites) o varios tipos de tamaños de partícula lo que motiva el requerimiento de un tratamiento previo a su empleo. Este tratamiento ha consistido, en primer lugar, en el proceso de tamizado del material de partida, con el objetivo de emplear una fracción con un tamaño lateral de lámina comprendida entre 300 y 500 μm eliminando fracciones excesivamente grandes o pequeñas. Se ha escogido esta granulometría en base a diversos estudios [163] donde se ha obtenido óxido de grafeno con relativa buena calidad empleando esta fracción de material grafítico. La segunda etapa del tratamiento ha consistido en el lavado del grafito para eliminar los restos de aceite y las trazas de hierro existente, para lo que se ha llevado a cabo un proceso de lavado empleando en primer lugar acetona y posteriormente un tratamiento con una disolución 1M de HCl. La fracción objetivo, previamente a ser sometida a un proceso de secado a 80ºC, se ha lavado con agua mili-Q hasta alcanzar pH neutro.

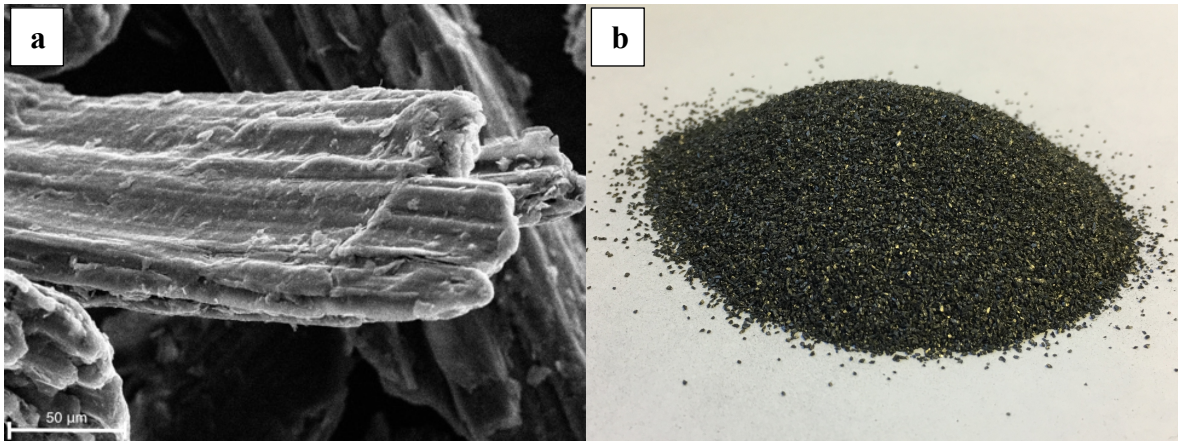


Figura 2.1. (a) Imagen SEM del grafito empleado. (b) Fracción de grafito comprendida entre 300 y 500 µm.

La caracterización del grafito utilizado se ha analizado empleando difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman. A través del empleo de estas técnicas instrumentales se ha valorado el nivel de defectos y la estructura del material de partida empleado.

En la figura 2.2 (b) se muestra el difractograma obtenido tras realizar el análisis del grafito de partida. En el difractograma se aprecia un pico principal a 2θ = 26.4º el cual se corresponde con la presencia de una fase mayoritaria de carbono en el plano (002). Mediante la aplicación de la ley de Bragg se obtiene una distancia interplanar de 3.38 Å, con una dimensión de los elementos estructurales de 26 nm acorde a la ecuación de Scherrer [164], lo que se traduce en dominios cristalinos compuestos por, aproximadamente, 70 láminas de grafeno.

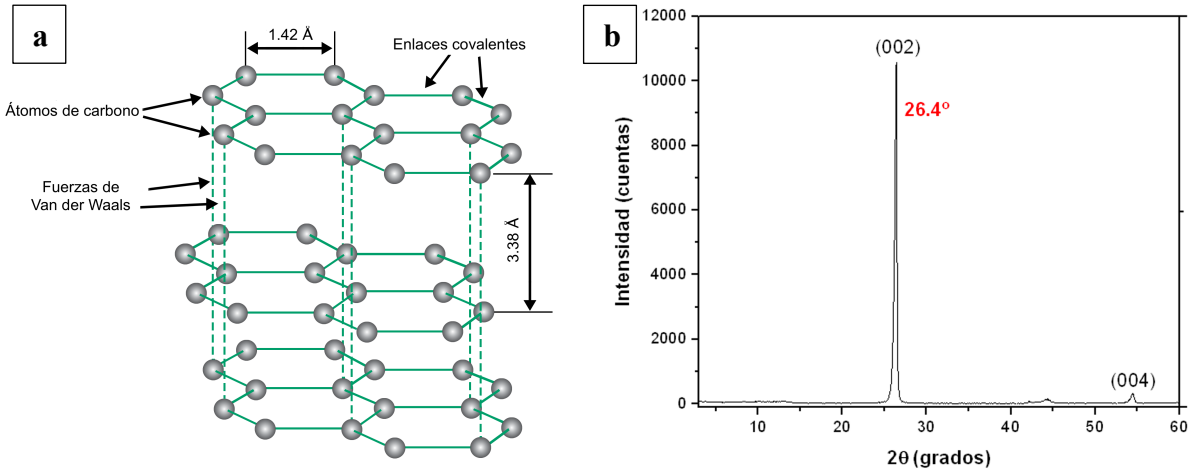


Figura 2.2. (a) Estructura atómica del grafito. (b) Difractograma de rayos X del grafito utilizado, donde se muestra un pico destacable a 2θ = 26.4º correspondiéndose que se corresponde con el plano (002).

El análisis mediante espectroscopía Raman del grafito de partida se muestra en la figura 2.3. El espectro Raman de primer orden (800 – 2000 cm^{-1}), denominado de este modo por corresponderse con un modo vibracional primario en el plano, muestra una banda localizada y bien definida en ~1580 cm^{-1}, la cual se denomina banda G por su relación y está relacionada con la vibración de los átomos de carbonos unidos mediante enlaces sp^2 que conforman los anillos aromáticos del material. La segunda banda observable en el espectro de primer orden, y de menor intensidad, aparece en torno a ~1345 cm^{-1} y se denomina banda D. Esta banda está relacionada con el número de defectos estructurales existentes en el material y su origen se suele atribuir a movimientos radiales de los átomos en los anillos aromáticos [165]. En este caso se puede apreciar que la existencia de la banda D indica que el grafito de partida no posee una estructura perfectamente cristalina, presentando posiblemente defectos en el plano basal [166]. La tercera banda existente se observa en el espectro Raman de segundo orden (2300 – 3300 cm^{-1}) en torno a ~2720 cm^{-1} y se denomina 2D o G'. Esta banda representa un modo secundario dispersivo cuya frecuencia es directamente dependiente de la energía de excitación del láser. La forma e intensidad de esta banda proporciona información acerca de la interacción de las láminas de grafeno dentro de cada dominio cristalino. Las bandas de segundo orden proporcionan información sobre la medida en la que el grafito se aleja de su estructura ideal, mostrando un ensanchamiento y pérdida de intensidad de estas, siendo preferible, como en este caso, una banda 2D intensa y estrecha que indique una integridad estructural óptima del material.

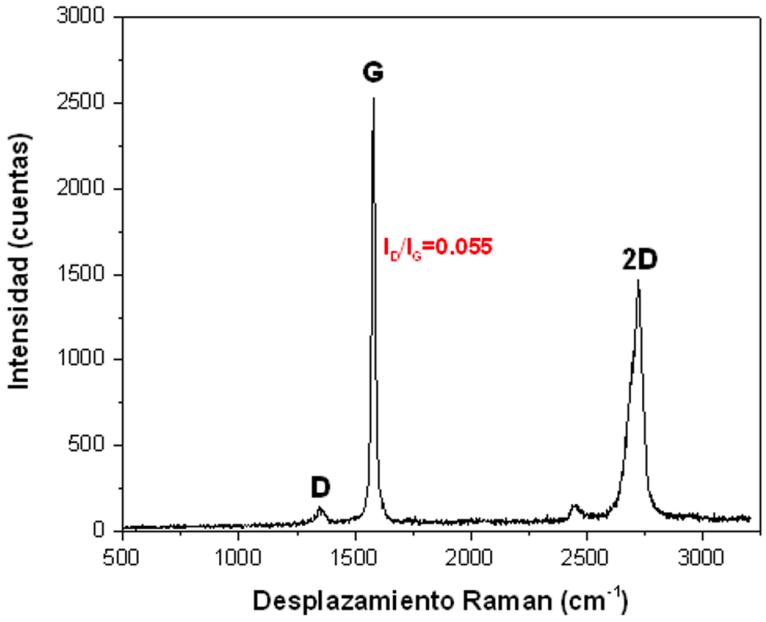


Figura 2.3. Espectro Raman de la fracción de grafito empleada donde destaca una baja relación entre la intensidad de las bandas D y G de I_D/I_G = 0.055.

Las posiciones y anchuras de las bandas G y D ofrecen información sobre el grado de desorden estructural de la red, siendo ampliamente empleado el cociente de las intensidades de ambas bandas (I_D/I_G). En este caso la relación I_D/I_G proporciona un valor de 0.055, indicativo de un número de defectos relativamente bajo en el material grafítico de partida empleado.

2.2.2. Alúmina

En la etapa de fabricación de materiales compuestos mediante impresión 3D se emplea como material constituyente de la matriz alúmina calcinada. Este material, con referencia comercial Almatis CT 3000 LS SG, cuya composición y propiedades indicadas por el suministrador se reflejan en la tabla 2.1, se caracteriza por poseer una alta reactividad con bajo un bajo contenido en sodio, consiguiendo obtener, de este modo, una alta densidad de material tras el proceso de sinterizado con un bajo contenido en impurezas.

Tabla 2.1. Composición química y propiedades de la alúmina Almatis CT 3000 LS SG.

COMPOSICIÓN QUÍMICA	
Componente	**Cantidad (%)**
Al_2O_3	99.800
Na_2O	0.030
Fe_2O_3	0.015
SiO_2	0.015
MgO	0.040
CaO	0.015
PROPIEDADES	
Propiedad	**Valor**
Tamaño de partícula D50 (µm)	0.5
Tamaño de partícula D90 (µm)	2.0
Superficie específica (m^2/g)	7.80
Densidad en verde (a 90 MPa) (g/cm^3)	2.24
Densidad (a 1540 ºC/ 1600 ºC) (g/cm^3)	3.91 – 3.95
Contracción (a 1540 ºC/ 1600 ºC) (%)	16.8 – 17.3

En el análisis mediante difracción de rayos X, cuyo difractograma está representado en la figura 2.4, puede observarse la presencia de seis picos definidos a diversos ángulos 2θ los cuales determinan una única fase cristalina correspondiente a la α-Al_2O_3, mostrando una ausencia prácticamente total de impurezas o cualquier otra fase cristalina.

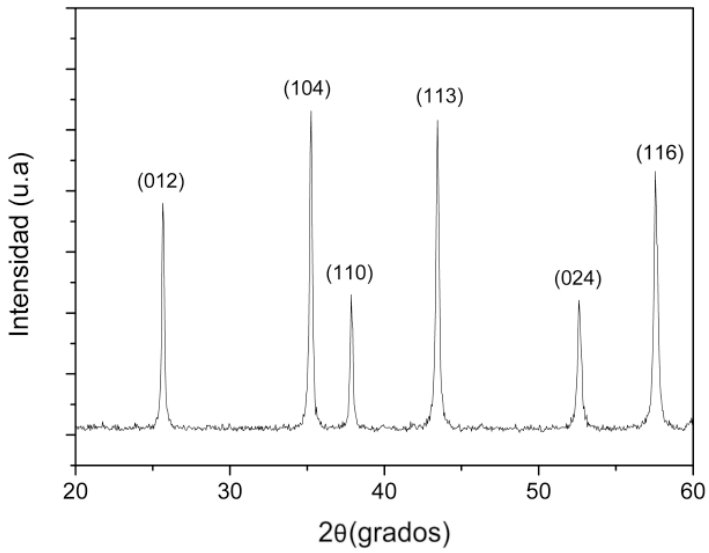


Figura 2.4. Difractograma de rayos X de la alúmina empleada, correspondiéndose con una única fase cristalina de α-Al_2O_3.

2.2.3. (Hidroxipropil)metil celulosa

La (hidroxipropil)metil celulosa o HPMC se suele emplear como agente de aumento de viscosidad, debido a que se trata de un polímero hidrosoluble con propiedades surfactantes, gelificantes, densificantes o aglutinantes. Químicamente, la HPMC es un derivado de ésteres de celulosa, la cual puede poseer principalmente dos tipos grupos funcionales: metilo (-CH_3) y hidroxipropilo (-$OCH_2CH(OH)CH_3$). En función del número y tipo de estos grupos funcionales pueden obtenerse moléculas con diferentes grados de viscosidad.

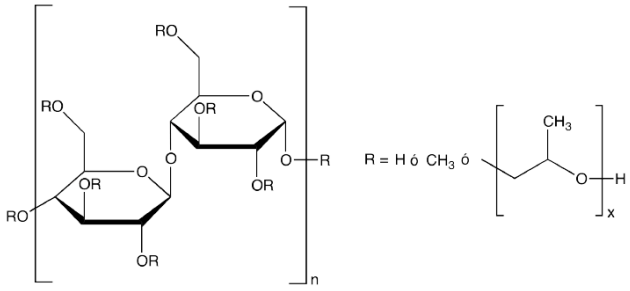


Figura 2.5. Estructura molecular de la HPMC y de los tres tipos de radicales que se pueden presentar en la estructura de este compuesto.

En el presente trabajo se ha empleado HPMC para aumentar la viscosidad de la tinta de Al_2O_3/GO empleada. El proceso de aumento de viscosidad tiene lugar una vez que el polímero entra en contacto con el agua presente en el medio, donde ésta provoca la relajación de la cadena polimérica con la consecuente expansión de esta. El grado de expansión alcanzado por el polímero está directamente relacionado con el grado y tipo de sustitución de los monómeros que lo constituyen. En este caso se ha empleado la HPMC M-0512 comercializada por Sigma-Aldrich que posee un grado de sustitución comprendido entre 1.5 y 1.9 así como las propiedades reflejadas en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Principales propiedades de la HPMC.

Propiedad	Valor
Apariencia	Polvo blanco
Peso molecular medio (g/mol)	88000
Densidad (25 ºC) (g/m^3)	1.26 – 1.31
Contenido en grupos metilo (%)	27.5 – 31.5
Viscosidad (2% solución, 20 ºC) (cP)	4000

2.2.4. Polietilenimina

La polietilenimina, o PEI, se emplea durante la elaboración de las tintas en base Al_2O_3/GO como agente floculante, fomentando la gelificación de la tinta. Este polímero catiónico, formado a partir de monómeros de etilenimina, posee una alta solubilidad en agua y en disolventes polares.

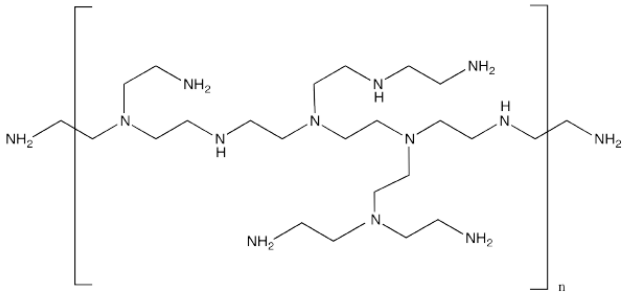


Figura 2.6. Estructura molecular de la PEI.

Las polietileniminas pueden ser compuestos lineales o ramificados. Mientras los compuestos con estructura lineal únicamente poseen grupos amino secundarios y su apariencia a temperatura ambiente es de un sólido, los compuestos con estructura ramificada, dentro de los que se encuentran los empleados en este trabajo (Sigma-Aldrich) y cuyas propiedades se indican en la tabla 2.3, poseen grupos amino primarios, secundarios y terciarios, lo que provoca que su apariencia sea líquida.

Tabla 2.3. Principales propiedades de la PEI.

Propiedad	Valor
Apariencia	Líquido amarillo
Peso molecular medio (g/mol)	2000
Densidad (25 ºC) (g/m^3)	1.08
Contenido en agua (%)	50
pH	12
Viscosidad (cP)	1800 – 4000

La PEI polimeriza por reacción química entre los monómeros que contiene el polielectrolito provocando la formación de un gel entre el polímero y el disolvente, lo cual promueve la inmovilización de las partículas de alúmina durante el proceso de extrusión.

2.2.5. Otras materias primas

Durante el proceso de fabricación del óxido de grafeno se han empleado adicionalmente las siguientes materias primas:

- Nitrato de sodio, suministrado por Panreac.
- Ácido sulfúrico (95-97%), suministrado por Merck.
- Permanganato potásico, suministrado por Panreac.
- Ácido clorhídrico (37%), suministrado por Panreac.
- Peróxido de hidrógeno (33%), suministrado por Panreac.
- Amoníaco (30%), suministrado por Panreac.

2.3. MÉTODOS

En la presente sección se exponen los métodos de caracterización empleados durante el desarrollo del trabajo de investigación, así como las metodologías y equipos de fabricación empleados para la elaboración de las estructuras de material compuesto Al_2O_3/rGO y las de rGO puro.

2.3.1. Análisis microscópico

Se han empleado diferentes técnicas de microscopía para llevar a cabo el análisis de la microestructura y morfología tanto de materias primas como de los diferentes derivados de grafeno obtenidos, así como de las estructuras fabricadas mediante impresión 3D.

2.3.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión ("*Transmission Electron Microscopy*", TEM) emplea un haz de electrones para obtener la imagen de un objeto con la característica de que el haz de electrones empleado posee una longitud de onda menor que la luz visible, obteniendo de este modo una mejor resolución de las muestras que empleando otras técnicas microscópicas. La principal particularidad de este equipo radica en la obtención de la imagen cuando los electrones atraviesan el objeto a analizar, lo que crea la necesidad del empleo de una muestra fina. Este equipo es uno de los más apropiados para el análisis de nanomateriales, donde se pretende obtener imágenes de la estructura cristalina del material o de detalles estructurales particulares, puesto que permite alcanzar aumentos en la imagen de hasta un millón de aumentos traduciéndose en una resolución de aproximada de 2 Å.

En la figura 2.7 pueden observarse los diferentes elementos constituyentes que conforman un microscopio electrónico de transmisión:

- *Cañón de electrones*: es el elemento que emite los electrones que interaccionarán con la muestra originando la obtención de una imagen magnificada.
- *Lentes magnéticas*: los diferentes tipos de lentes existentes (condensadoras, de objetivo y proyectoras) se emplean para dirigir y enfocar el haz de electrones.

- *Sistema de vacío*: se emplea para evitar la desviación de los electrones debido a las moléculas del aire. El vacío debe ser prácticamente total en un equipo de este estilo.
- *Sistema de registro*: muestra la imagen que producen los electrones la cual se lleva a cabo mediante una cámara CCD.

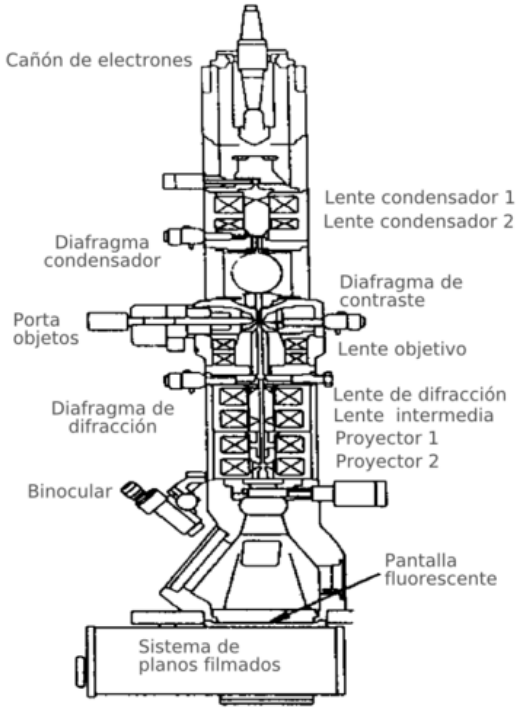


Figura 2.7. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM). (Adaptado bajo licencia CC BY SA 3.0)

Para llevar a cabo el proceso de generación de la imagen, los electrones, generados en un cañón electrónico con un filamento emisor de electrones compuesto por tungsteno o un material similar, son acelerados hasta alcanzar un potencial comprendido entre 100 y 1000 kV. El haz electrónico se focaliza sobre la muestra empleando un sistema de lentes condensadoras. Esta muestra debe ser lo suficientemente delgada para que los electrones la atraviesen, ya que estos electrones son los que serán focalizados y recogidos por las lentes objetivo generando una primera imagen. El resto del haz electrónico será dispersado o absorbido por la muestra. A continuación, un segundo grupo de lentes (lentes proyectoras) se encargan de ampliar aún más la imagen y de proyectarla sobre la pantalla.

Se ha empleado el microscopio TEM JEOL JEM-2010 que posee un cañón de electrones con filamento de hexaboruro de lantano (LaB6) y un sistema de lentes condensadoras de cuatro etapas. Los voltajes de aceleración con los que se puede operar en este equipo están

comprendidos entre 80 y 200 kV, consiguiendo un rango de trabajo comprendido entre los 50X y 1500000X aumentos, lo que sería equivalente a alcanzar resoluciones de hasta 1.4 Å.

Esta técnica microscópica se ha empleado para observar la microestructura y morfología del oxido de grafeno obtenido. La preparación de la muestra se ha llevado a cabo sobre rejillas de cobre específicas para microscopía electrónica de transmisión donde se ha depositado una gota de una dispersión con baja concentración de óxido de grafeno.

2.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM y FE-SEM)

El microscopio electrónico de barrido ("*Scanning Electron Microscopy*", SEM) emplea un haz de electrones para recorrer la superficie de un material obteniendo una imagen en alta resolución de esta. Esta técnica microscópica es de utilización en un todo el espectro de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos.

Durante el funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido el haz de electrones, acelerado a través de un campo eléctrico empleando diferencias de potencial entre 0.5 y 40 kV, se enfoca mediante un grupo de lentes magnéticas (lente condensadora y lente objetivo) las cuales crean un campo magnético rotacional y simétrico que actúa sobre el haz de electrones y cuya función es la de reducir el tamaño de dicho haz de modo que se obtenga una mejor resolución de la imagen. El haz de electrones se hace incidir sobre la muestra mediante unas bobinas de barrido, las cuales están controladas por el generador de barrido, que son las encargadas de que el haz focalizado barra la superficie de la muestra. De la interacción entre el haz de electrones y la muestra se emiten principalmente electrones secundarios de baja energía y electrones retrodispersados que son identificados mediante el empleo de sendos detectores, al mismo tiempo que se emplea el foco de un tubo de rayos catódicos para proporcionar contraste a la imagen. Las características de cada tipo de radiación emergente generada al irradiar una muestra son las siguientes:

- *Electrones secundarios,* que son los empleados para estudiar la superficie de la muestra obteniendo una imagen topográfica y composicional.
- *Electrones retrodispersados*, cuya intensidad es proporcional al número atómico medio de la muestra y permite obtener imágenes de contraste elemental entre distintas fases.

- *Fluorescencia de rayos X*, constituida básicamente por fotones característicos de los elementos presentes en la muestra, lo que permite estudiar cualitativa y cuantitativamente los diferentes elementos existentes en la muestra. Existen dos tipos de técnicas analíticas en función de las características de la radiación registrada:
  - Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS o EDX): se basa en la medición de la energía de los fotones emitidos y resulta de utilidad para realizar análisis cualitativos y semicuantitativos.
  - Espectroscopía de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDS o WDXS): se basa en la medición de las longitudes de onda de los fotones, lo que resulta de utilidad para realizar análisis cuantitativos.

En la actualidad existen microscopios electrónicos de barrido que alcanzan resoluciones de hasta 4 Å.

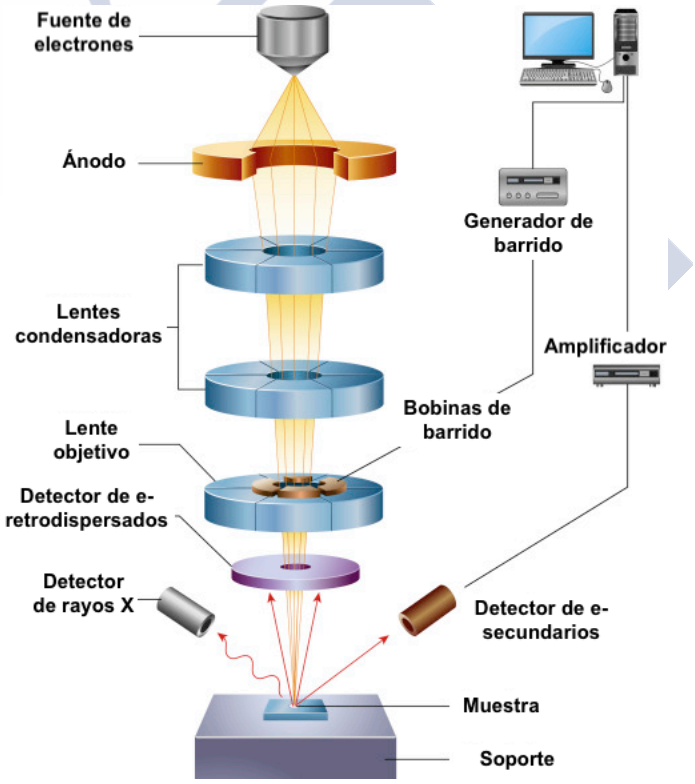


Figura 2.8. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM). (Adaptado bajo licencia CC BY SA 3.0)

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo ("*Field Emission Scanning Electron Microscopy*", FE-SEM) permite obtener una mayor resolución de imagen que un SEM con un rango de energía mucho mayor. La principal diferencia con un SEM radica en el sistema de generación de electrones, ya que emplea un cañón de emisión de campo que proporciona

haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que permite trabajar con diferencias de potencial mucho menores que con un SEM, estando los rangos habituales comprendidos entre 0.02 y 5 kV. Estas menores diferencias de potencial empleadas en la aceleración del haz de electrones ayudan a minimizar el efecto de carga en muestras no conductoras, permitiendo incluso el análisis de estas sin aplicar previamente un recubrimiento metálico sobre la muestra. Los elementos constituyentes de un FE-SEM y su funcionamiento son muy similares a los expuestos para un SEM.

Se ha empleado el microscopio electrónico de barrido SEM JEOL JSM-6400, el cual está equipado con un cañón de electrones de cátodo termoiónico con filamento de tungsteno, detectores de electrones secundarios, electrones retro dispersados y análisis elemental a través de EDS. Por otra parte, también se ha empleado el microscopio Zeiss FESEM Ultra Plus equipado con detectores secundarios Everhart-Thornley e "*in lens*", detectores de electrones retrodispersados EsB y AsB y análisis elemental semicuantitativo a través de un módulo EDS de Oxford Inca x-act. Este microscopio permite una resolución máxima de 8 Å en modo STEM cuando se emplea una diferencia de potencial de 30 kV en el sistema de generación de electrones.

Esta técnica microscópica ha sido ampliamente empleada durante la elaboración del presente trabajo de investigación, tanto para estudio de la morfología de las materias primas empleadas, como para las de los diferentes materiales obtenidos (óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido). La comprobación del grado de reducción del rGO obtenido se ha realizado a través de microanálisis elemental cualitativo empleando EDS. La morfología de las estructuras obtenidas mediante impresión 3D, tanto los composites de Al_2O_3/rGO como las estructuras de rGO, también han sido estudiadas empleando esta técnica analítica.

Debido a la naturaleza sólida de todas las muestras analizadas, estas han sido sometidas al mismo procedimiento de preparación, donde sobre un portaobjetos de cobre se ha colocado cinta de doble cara de grafito y, a su vez sobre esta, se ha pegado la muestra objeto de análisis. En el caso de ser analizadas mediante SEM, debido a la naturaleza no conductora de muchas de esas, se metalizan depositando sobre ellas una fina capa de oro mediante el equipo metalizador Emitech K550, el cual trabaja a 40 mA con un tiempo de deposición comprendido

entre los 3 y 5 minutos. Cuando las muestras se analizan mediante FE-SEM no se someten al mencionado proceso de metalizado.

2.3.1.3. Microscopía óptica de luz refleja

El microscopio óptico de luz refleja resulta de gran utilidad en la observación de muestras opacas de gran tamaño, aunque, en contraposición, la resolución obtenida mediante este método de observación es muy inferior a la obtenida con cualquier técnica de microscopía electrónica.

El funcionamiento de este tipo de microscopio consiste en una fuente de emisión de luz que es focalizada por varias lentes y desviada a 90º por un dispositivo reflector. Este haz de luz se hace incidir perpendicularmente sobre la muestra, siendo reflejada posteriormente en sentido opuesto al ocular obteniéndose la imagen. Este tipo de equipos pueden contar con un polarizador en el ocular ofreciendo la opción de poder seleccionar el tipo de luz reflejada observable.

Este método de análisis microscópico se ha empleado principalmente para el estudio morfológico de las estructuras producidas mediante impresión 3D, donde se ha empleado un estereomicroscopio Olympus SZX12 (Olympus, Japón), con el objetivo de realizar los análisis de contracción de las estructuras en cada una de las etapas del proceso de fabricación y la visualización de la aparición de posibles defectos o anomalías en las piezas fabricadas. Las muestras no requieren una preparación especial para ser analizadas en este equipo.

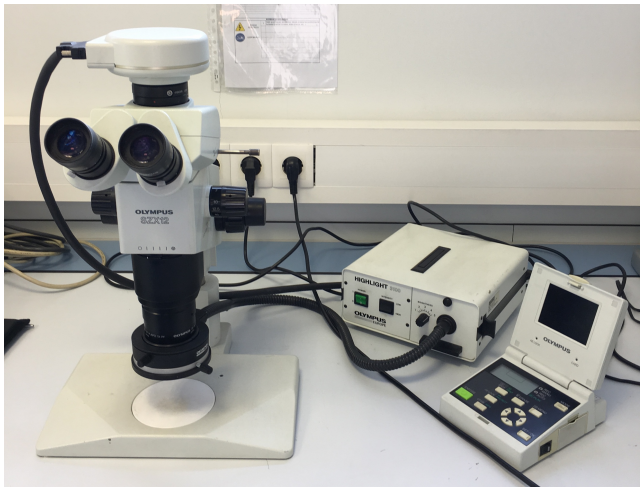


Figura 2.9. Fotografía del estereomicroscopio Olympus SZX12 equipado con accesorio de captura de imagen.

2.3.2. Difracción de rayos X (XRD)

El principio de análisis mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) está basado en el fenómeno de difracción de los electrones que rodean los átomos al hacer incidir un haz de rayos X sobre un sólido cristalino. En función del ángulo de medición y la intensidad del haz difractado se puede determinar la estructura tridimensional de la densidad electrónica en el cristal mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}sen\theta \tag{2.1}$$

Donde:

θ, es el ángulo entre el haz incidente y el plano cristalino.

$d_{(hkl)}$, es la distancia existente entre la familia de planos (hkl).

$n\lambda$, es el número de múltiplos (n) de la longitud de onda (λ).

Para el análisis de fases se emplea el método del polvo cristalino de Debye-Scherrer. Para llevar a cabo el empleo de esta técnica el material a observar debe ser reducido a un fino polvo y situado bajo un haz monocromático de rayos X. Cuando el haz de rayos X alcanza la muestra en un ángulo θ una parte es dispersada por los electrones que conforman la primera capa de átomos en la superficie mientras que la parte no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos. Seguidamente se repite el proceso de dispersión hasta que todo el haz de rayos X ha sido procesado. El efecto acumulativo de esta dispersión desde las capas regularmente espaciadas en la estructura cristalina forma la difracción del haz.

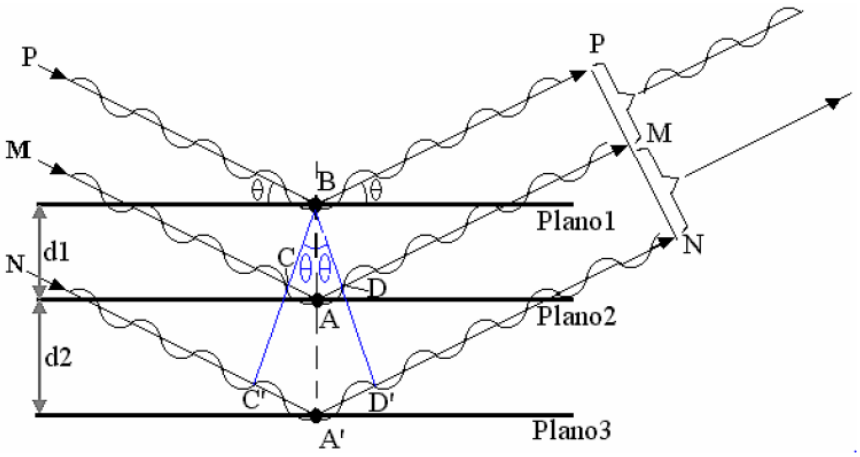


Figura 2.10. Deducción de la ley de Bragg mediante la difracción de un haz de rayos X en una red cristalina.

Los requisitos para que exista difracción son, por un lado, que la distancia entre las capas de átomos que conforman el material sea aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación incidente, y por otro lado, que los centros de dispersión del haz de rayos X se encuentren regularmente distribuidos. En base a la ley de Bragg y lo expuesto anteriormente el haz de rayos X sólo será difractado si se verifica que $sen\ \theta = \frac{n\lambda}{2d}$, puesto que a cualquier otro ángulo existirá una interferencia destructiva.

El equipo empleado para la realización de los análisis ha sido un Siemens D-5000, donde las condiciones generales de trabajo utilizadas han sido las siguientes:

- Radiación: K_α del Cu (λ=1.5404 Å).
- Intensidad: 30 mA.
- Voltaje: 40 kV.
- Colimador de divergencia: 2 mm.
- Colimador de dispersión: 1 mm.
- Colimador de detección: 0,6 mm.

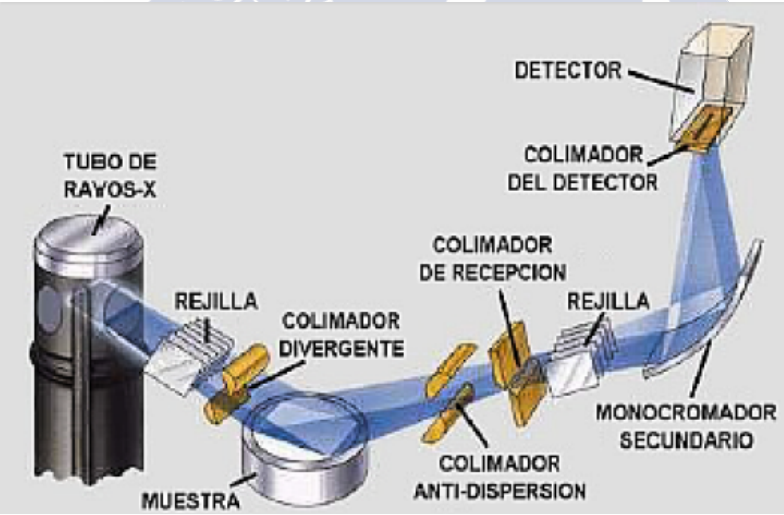


Figura 2.11. Esquema de funcionamiento del difractómetro Siemens D-5000

En el presente trabajo se empleará la metodología de difracción de rayos X con diferentes fines:

1) La identificación del material obtenido. Debido a la sencillez y rapidez del ensayo de XRD existen diferentes estudios que incluyen los patrones de difracción de las muestras

de grafito, grafeno y óxido de grafeno [167][168] permitiendo conocer de este modo rápidamente si el material sintetizado se corresponde con el esperado.

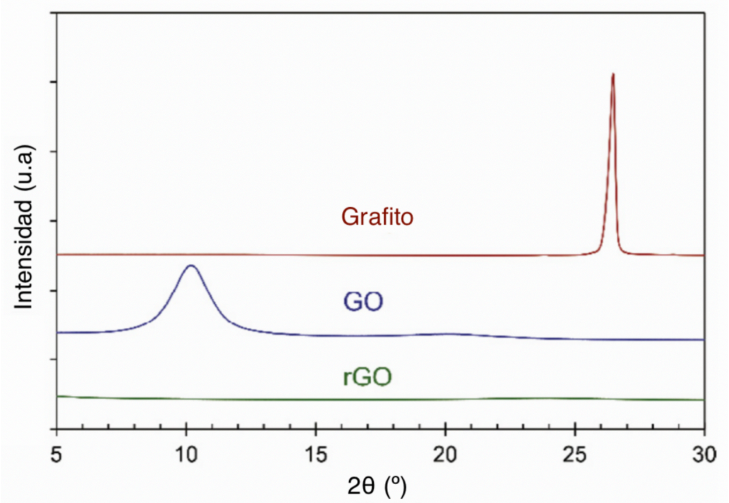


Figura 2.12. Difractogramas de rayos X tipo del grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. (Adaptado de [169] con permiso de Elsevier, licencia nº 4535480099759)

2) El grado de reducción alcanzado durante el procesado térmico también puede ser evaluado mediante XRD. La ausencia o presencia de los picos característicos de cada material pueden ayudar a determinar si la reducción u oxidación del material se ha llevado a cabo en su totalidad.
3) La determinación del número de láminas por la que está compuesto el material obtenido y la distancia interplanar existente entre estas láminas, para lo que se utiliza la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \tag{2.2}$$

Donde:

τ, es el tamaño medio de los dominios cristalinos.

K, es un factor de forma adimensional.

λ, es la longitud de onda del haz de rayos X. En este caso 1.5404 Å.

β, es la anchura a media altura del pico (FWHM, por sus siglas en inglés).

θ, es el ángulo de Bragg.

2.3.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica ampliamente utilizada en el campo de la física de la materia condensada con el objetivo de estudiar modos vibratorios (o rotacionales) de baja frecuencia. El efecto Raman se basa en la dispersión inelástica o Raman de la luz monocromática que se produce cuando los fotones interaccionan con la materia. Cuando esta radiación monocromática, habitualmente en el rango visible, del infrarrojo cercano o del ultravioleta cercano se hace incidir sobre un material, se produce una interacción entre el haz láser y el material provocando que estos fotones incidentes exciten las moléculas que componen el material conduciéndolas a un estado excitado virtual. Cuando este estado excitado decae se produce una emisión de fotones en los que se pueden identificar dos estados de dispersión. Por un lado, si los fotones emitidos poseen la misma energía que los fotones absorbidos, se da lugar lo que se conoce como dispersión elástica o Rayleigh, la cual es la base del funcionamiento de equipos de análisis como el difractómetro de rayos X comentado en el aparatado anterior. Este tipo de dispersión suele ser la que ocurre mayoritariamente, pero uno de cada 10^6-10^8 fotones incidentes [170] sufrirán un cambio energético tras el proceso de dispersión modificando su frecuencia. Este fenómeno se conoce como dispersión inelástica, o efecto Raman, de la cual existen dos tipos de dispersión: por una parte, la conocida como dispersión de Stokes, donde los fotones dispersados poseen una energía menor que los incidentes transmitiéndose parte de la energía al material, y por otra parte la conocida como dispersión anti-Stokes donde los fotones dispersados poseen una energía mayor que los incidentes. Generalmente el primer tipo de dispersión prevalece sobre la segunda, ya que la mayoría de las moléculas que componen el material se encuentran en su estado fundamental en condiciones de temperatura ambiente.

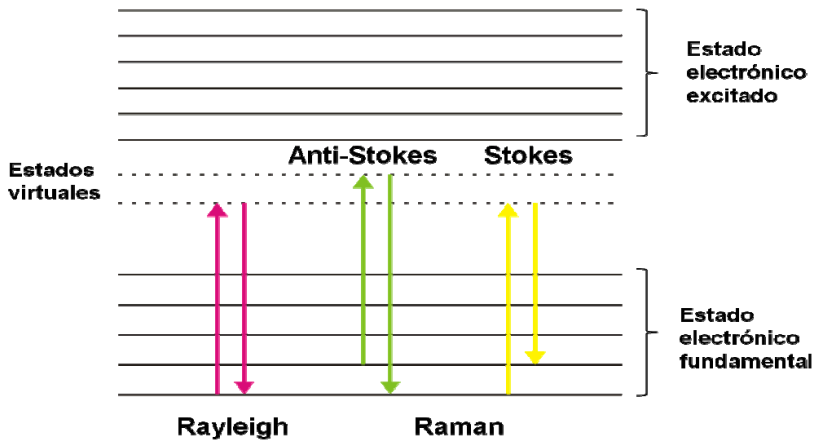


Figura 2.13. Diagrama energético con los distintos estados vibracionales y las transiciones entre estados de energía para diferentes interacciones luz-materia mostrando los diferentes estados implicados en la señal Raman.

En los dos tipos de dispersión Raman indicados anteriormente la energía de los fotones dispersados satisface la relación 2.3, aunque, debido a una serie de reglas impuestas por la mecánica cuántica, únicamente serán activos en el espectro Raman los modos de vibración que producen un cambio en la polarizabilidad.

$$\nu_R = \nu_0 \pm \nu_i \tag{2.3}$$

Donde ν_R es la frecuencia de los fotones dispersados desde el material, ν_0 es la frecuencia de los fotones que componen el haz incidente y ν_i es la frecuencia de los modos vibracionales (o rotacionales) del material con el que interacciona el fotón.

En función de lo indicado anteriormente, cada material poseerá en función de su naturaleza atómica un conjunto de valores de frecuencia dispersiva característicos, con lo que las diferencias existentes entre la ν_R y la ν_0 pueden emplearse en la caracterización de la estructura o composición de los materiales. En base a lo expuesto, el espectro Raman representa la intensidad de los fotones dispersados en función del cambio en la frecuencia que han experimentado, esta intensidad óptica comúnmente se representa en función del número de onda normalizado al que se produce. El número de onda posee unidades de cm^{-1} y es un parámetro inversamente proporcional a la longitud de onda y directamente proporcional a la frecuencia según la siguiente relación:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu_R}{c} = \frac{1}{\lambda} \tag{2.4}$$

Donde $\bar{\nu}$ es el número de onda normalizado, ν_R la frecuencia dispersiva, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda.

Únicamente se tendrá en cuenta la dispersión Raman Stokes, puesto que es unas 100 veces superior a la anti-Stokes. Esto es debido a que, según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman, aproximadamente el 99% de las moléculas de un material se encontrarán en un estado de mínima energía a temperatura ambiente, lo que provoca que sea más probable que ocurran transferencias de energía que den lugar al primer tipo de efecto dispersivo. Puesto que el desplazamiento de las frecuencias Raman con respecto a la frecuencia

incidente es independiente de ésta, suelen representarse en el eje de abscisas los espectros Raman de este desplazamiento, tomando como origen del eje el centro de la banda Rayleight, según la expresión 2.5, lo que se suele denominar desplazamiento Raman o *Raman shift*:

$$\bar{\nu} = \frac{(\nu_R - \nu_0)}{c} \tag{2.5}$$

Un espectrómetro Raman está constituido principalmente por una fuente de luz, con excitación monocromática y de alta intensidad, empleándose comúnmente láseres ya que cumplen estos requisitos y permiten un control preciso de la potencia; un sistema óptico de colección de luz que se encarga de focalizar la luz sobre la muestra de manera óptima, para lo que suele emplearse un microscopio óptico con diversas lentes y objetivos o sistemas de lentes más complejos; un sistema de dispersión, que consta de una red de difracción que divide la luz en diferentes haces, los cuales se difractan hacia un detector en función del espaciado de la red y la longitud de onda de la luz incidente; y un detector, donde el sistema más usual empleado es la cámara CCD de alta sensibilidad y bajo ruido que se encarga de recoger y transmitir la radiación difractada por el sistema dispersivo proveniente de la muestra.

Para el análisis de las muestras se ha utilizado el espectrómetro confocal inVia Reflex de Renishaw, el cual posee dos sistemas láser con control de potencia como fuentes de luz con longitudes de onda de 514 nm y 785 nm, un microscopio confocal Leica DM como sistema de colección, dos redes de difracción de alta resolución y una cámara CCD de alta sensibilidad como sistema de detección. Durante la elaboración del trabajo de investigación no se ha requerido de una preparación especial previa de las muestras para realizar su medición en este equipo, pudiendo realizarse el análisis directo de un fragmento de material. Todas las mediciones se han realizado empleando la fuente de luz láser de iones de Ar con longitud de onda de 514 nm empleando un 50% de la intensidad máxima de la fuente y realizando una única acumulación utilizando con un tiempo de acumulación de 10 segundos.

Esta técnica instrumental se ha empleado principalmente para valorar la calidad del óxido de grafeno y óxido de grafeno obtenidos, evaluando el grado de defectos que posee cada material, así como la completa y correcta transformación en cada etapa del proceso de transformación de grafito a rGO.



Figura 2.14. Fotografía del espectómetro Raman inVia Reflex de Renishaw empleado.

2.3.4. Análisis reológico

La evaluación de las propiedades de flujo de las tintas elaboradas se ha realizado mediante análisis reológico, donde, por una parte, se ha intentado simular el flujo del fluido durante el proceso de extrusión, y por otra parte la capacidad de retener la integridad de la estructura una vez ha sido impresa.

En esencia, el análisis reológico consiste en el estudio el flujo y deformación de los materiales, y se emplea para estudiar las relaciones constitutivas entre esfuerzos (fuerzas) y deformaciones (velocidad de cizalla y deformación de cizalla) que se producen en estos materiales. Un reómetro funciona en base a la ecuación fundamental de la dinámica de rotación, la cual es una aplicación de la segunda Ley de Newton para un caso rotacional:

$$M = I \cdot \alpha \tag{2.6}$$

Donde:

M, se define como el torque o par motor, el cual es una medida de la rotación que produce una fuerza que se ejerce sobre un cuerpo.

I, es el momento de inercia, el cual permite cuantificar la dificultad para comenzar a rotar un cuerpo o de alterar su movimiento de giro. Cada tipo de geometría presenta un momento de inercia diferente.

α, es la aceleración angular y es una expresión cuantitativa del cambio en la velocidad angular que sufre un cuerpo en rotación por unidad de tiempo.

En un reómetro el esfuerzo se calcula a través del torque según la siguiente fórmula:

$$\sigma = K \cdot M \tag{2.7}$$

Donde:

σ, es el esfuerzo cortante o de cizalla aplicado tangencialmente al plano en el que actúa la fuerza, y definido como F/A, donde F es la fuerza y A el área de aplicación.

K, es la constante de esfuerzo, la cual es dependiente de la geometría.

M, es el torque o par motor.

El funcionamiento de un reómetro puede visualizarse fácilmente suponiendo un sistema de dos placas planas separadas una distancia y_0 tal y como se ilustra en la figura 2.15. Al aplicar una fuerza tangencial por unidad de área sobre la placa superior ésta se desliza una distancia $x(t)$ con respecto a la placa inferior que está inmóvil.

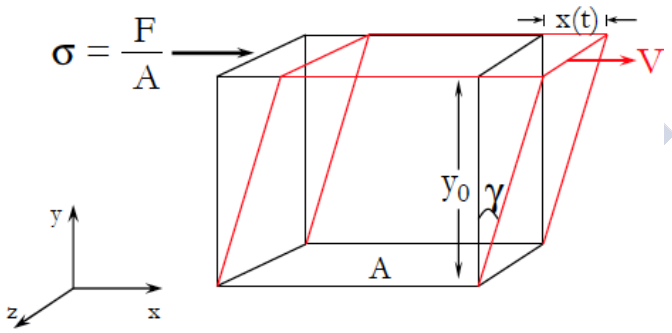


Figura 2.15. Esquema del deslizamiento de un sistema de dos placas planas separadas entre sí una distancia y_0 donde la placa superior se desliza una distancia $x(t)$.

Según lo expuesto, la deformación (γ) que ha sufrido el material estaría representada por el desplazamiento que ha experimentado en un instante t con respecto a la distancia entre placas del siguiente modo:

$$\gamma = \frac{x(t)}{y_0} \tag{2.8}$$

Por otra aparte, la velocidad de deformación de cizalla o *shear rate* ($\dot{\gamma}$), se define como la variación en la velocidad de cizalla por unidad de tiempo, o lo que es lo mismo, la variación producida en la deformación por unidad de tiempo:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{y_0}\frac{dx(t)}{dt} \tag{2.9}$$

La deformación relativa a la velocidad de cizalla se conoce como deformación de cizalla (γ) y es una variable adimensional. La Ley de Newton que hace referencia al transporte de cantidad de movimiento, la cual indica que la resistencia que *dx* que surge de la falta de deslizamiento en el interior de un fluido es proporcional a la velocidad con la que unas partes del líquido se separan de otras, permite relacionar las variables de esfuerzo y deformación anteriormente mencionadas del siguiente modo:

$$\sigma = \mu \cdot \dot{\gamma} \tag{2.10}$$

Donde μ es el coeficiente de viscosidad y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla en s^{-1}.

Por otra parte, la ley de Hooke, la cual indica que la fuerza de recuperación de un muelle es directamente proporcional a la tensión a la que es sometido permite relacionar un comportamiento ideal mecánico entre esfuerzo (σ) y deformación (γ) mediante el módulo de rigidez (G) mediante la siguiente ecuación constitutiva:

$$\sigma = G \cdot \gamma \tag{2.11}$$

Tanto la ley de Newton, como la ley de Hooke son leyes lineales, lo que indica que para la mayoría de los materiales únicamente se obedecen estas dos leyes en un rango limitado de esfuerzos. Este rango lineal de esfuerzo se denomina región lineal viscoelástica o región Newtoniana y debe ser definida para cada fluido analizado con el fin de establecer las mejores condiciones de ensayo posibles y de comprobar el rango de validez de los ensayos llevados a cabo.

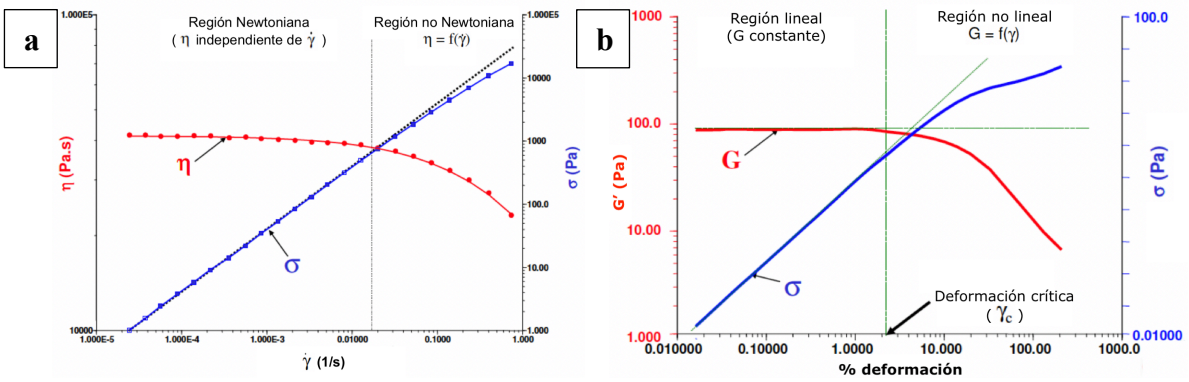


Figura 2.16. Diagramas tipo obtenidos tras un ensayo de flujo (a) y un ensayo oscilatorio (b) donde se aprecian dos regiones diferenciadas, lo que es indicativo de un cambio en las propiedades reológicas del fluido analizado.

Mediante el empleo del análisis reológico se han empleado dos metodologías claramente diferenciadas al tratar de simular cada uno de los dos fenómenos principales de flujo de fluidos que ocurren durante el proceso de impresión.

2.3.4.1. Ensayo de flujo

Se ha empleado para simular el flujo de la tinta a través de la punta de la jeringuilla. En este tipo de ensayo se evalúa habitualmente la variación de la viscosidad del fluido respecto a la velocidad de cizalla (*shear rate*) aunque también puede evaluarse la viscosidad respecto al esfuerzo de cizalla (*shear stress*), o el *shear stress* frente al *shear rate*. En este tipo de ensayos se obtienen curvas de viscosidad, lo que permite evaluar el comportamiento que presenta la tinta en función de la respuesta obtenida.

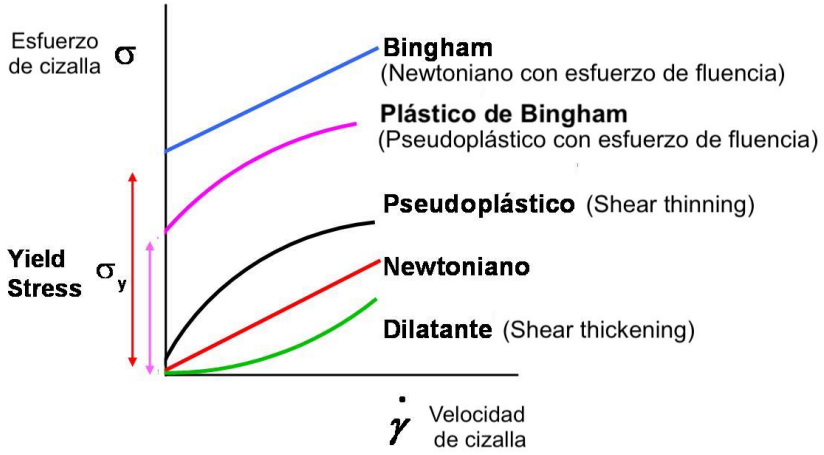
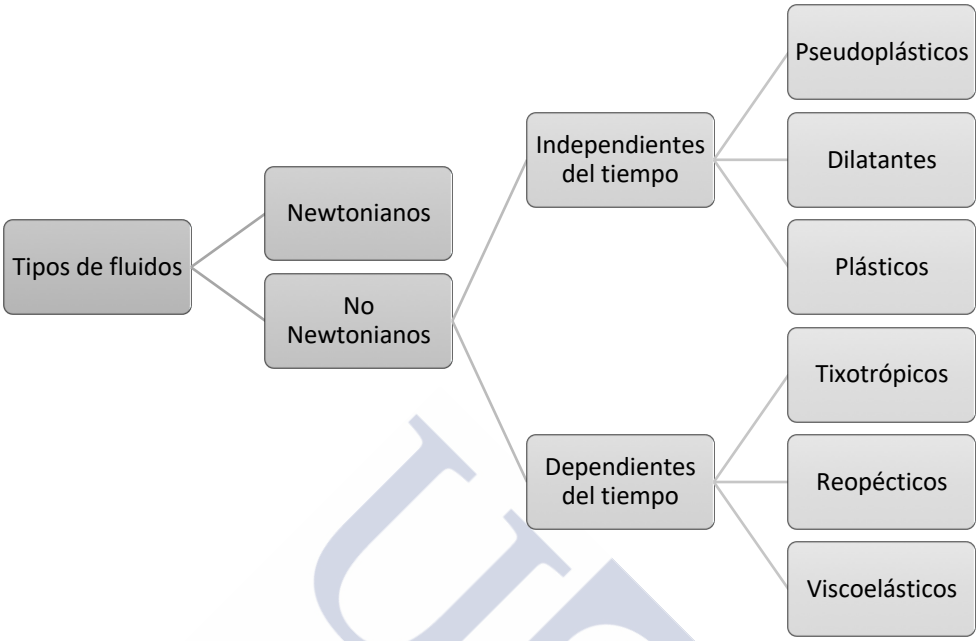


Figura 2.17. Diversos tipos de fluidos dependiendo de la relación existente entre el esfuerzo de cizalla (*shear stress*) y la velocidad de cizalla (*shear rate*) obtenida mediante un ensayo de flujo tipo.

Según este tipo de relaciones los fluidos se pueden clasificar del siguiente modo:



Fluidos newtonianos: Son aquellos fluidos que poseen un valor de viscosidad independiente de la velocidad de deformación. Este tipo de fluidos cumplen la ecuación 2.10 y su comportamiento está asociado con moléculas de pequeño tamaño o compuestos como agua, gases o disolventes orgánicos.

Fluidos no newtonianos: Son aquellos en los que la viscosidad es directamente dependiente de la velocidad de deformación del fluido. Este tipo de comportamiento está asociado a fluidos con estructura compleja, sistemas de más de una fase o aquellos que están compuestos por moléculas de alto peso molecular. Dentro de este grupo se diferencian dos tipos de fluidos no newtonianos en función de su respuesta con el tiempo de aplicación del esfuerzo cortante:

Independientes del tiempo: En este tipo de fluidos no existe variación de la viscosidad con respecto al tiempo de aplicación del esfuerzo cortante. La viscosidad de estos únicamente se ve afectada por la composición del fluido, el gradiente de velocidad aplicado, la temperatura o el tipo de esfuerzo realizado.

- *Pseudoplásticos:* Fluidos cuya viscosidad decrece conforme aumenta la velocidad de deformación. Este grupo de fluidos incluyen principalmente dispersiones y emulsiones, donde a partir de un valor umbral, conocido como límite de fluencia (*yield stress*), se destruye la estructura del medio líquido con motivo del deslizamiento de la muestra, rompiendo las fuerzas interatómicas y se reconstruyendo la estructura mediante movimiento browniano. Esto provoca que hasta el límite de fluencia el material se comporte como sólido y a partir de ahí como un fluido.
- *Dilatantes:* Fluidos en los que se produce un aumento de la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación siguiendo un comportamiento y mecanismo opuesto al del apartado anterior.
- *Plásticos:* Fluidos que almacenan energía cuando se someten a esfuerzos inferiores al límite de fluencia.

Dependientes del tiempo: Son aquellos fluidos en los que la viscosidad aparente depende del tiempo de aplicación del esfuerzo de deformación, y suelen volver a su estado inicial cuando el esfuerzo cesa de aplicarse durante un tiempo prolongado. Al igual que ocurre con los fluidos independientes del tiempo, este tipo de fluidos también son dependientes de la velocidad de deformación.

- *Tixotrópicos:* En este tipo de fluidos la viscosidad disminuye al aumentar el tipo de aplicación del esfuerzo cortante.
- *Reopécticos:* Son aquellos fluidos en los que aumenta la viscosidad con el tiempo de aplicación del esfuerzo.
- *Viscoelásticos:* Son un tipo de fluidos no newtonianos que poseen propiedades elásticas y viscosas de forma simultánea. Es un comportamiento típico de materiales poliméricos, donde, por una parte, poseen un comportamiento elástico regido por la ley de Hooke, y bajo determinadas condiciones, pueden poseer un comportamiento viscoso gobernado por la ley de Newton.

El comportamiento de los fluidos estudiado mediante análisis reológico se puede ajustar a diferentes modelos matemáticos, donde los más habituales son los mostrados en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Diversos modelos reológicos empleados para describir el comportamiento de los fluidos.

Modelo	Ecuación	Aplicación
Ley de la potencia o de Ostwald-de Waele	$\sigma=k\cdot\dot{\gamma}^{n}$	Válida para caracterizar fluidos newtonianos y no newtonianos. El índice *k* representa el índice de consistencia y *n* indica la desviación que existe con respecto a un comportamiento newtoniano. Si el valor de *n=1* el fluido es newtoniano, si el valor es *n<1* posee comportamiento pseudoplástico (*shear thinning*), y si *n<1* es dilatande (*shear thickening*). En el caso de un fluido newtoniano el índice de consistencia se denomina viscosidad aparente.
Newtoniano	$\sigma=\mu\cdot\dot{\gamma}$	Válida para caracterizar únicamente fluidos newtonianos.
Bingham	$\sigma=\sigma_y+\mu_B\cdot\dot{\gamma}^{n}$	Válida para caracterizar fluidos que al superar el límite de fluencia se comportan como newtonianos.
Herschel-Bulkey	$\sigma=\sigma_y+k\cdot\dot{\gamma}^{n}$	Ampliamente utilizada para caracterizar fluidos no newtonianos.
Cross	$\mu = \mu_0 + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + (k\cdot\dot{\gamma})^{(1-n)}}$	Modelo empleado para caracterizar fluidos newtonianos a velocidades de deformación bajas y altas.

En este caso en particular se ha realizado un barrido de *shear rate* desde valores de 0.0001 s^{-1} hasta 100 s^{-1} abarcando todas las posibles presiones a las que puede estar sometida la tinta durante el proceso de impresión. En los ensayos realizados se ha hecho uso de la trampa de disolvente con el fin de evitar en la medida de lo posible la evaporación del mismo, lo que podría alterar las propiedades reológicas del fluido.

2.3.4.2. Ensayo dinámico u oscilatorio

La realización de este tipo de ensayos pretende simular el mantenimiento de la integridad de la estructura una vez ha sido impresa.

En los ensayos oscilatorios se aplica una perturbación de forma sinusoidal, donde se define la amplitud de la deformación o esfuerzo y su frecuencia (número de oscilaciones en un periodo determinado). En un reómetro, la deformación se calcula como la amplitud del pico en

la onda de desplazamiento y el esfuerzo como la amplitud del pico en la onda de torque. El cambio medido entre ambas ondas se denomina ángulo de fase.

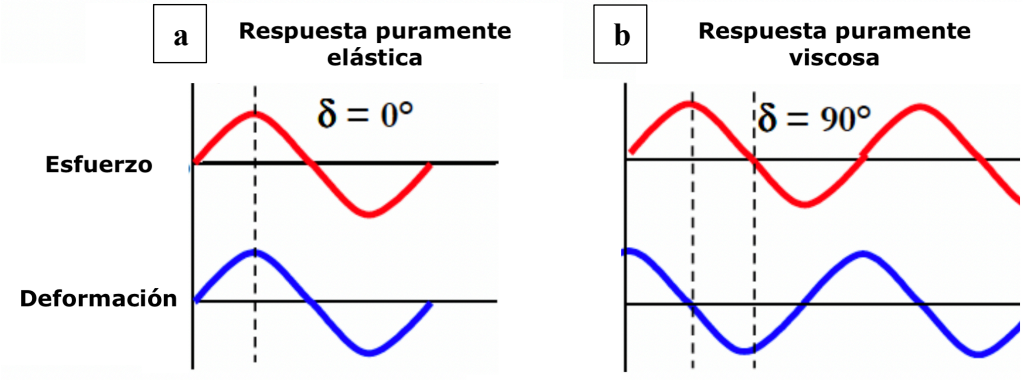


Figura 2.18. Diagrama mostrando el ángulo de desfase obtenido para un fluido cuyo comportamiento es completamente elástico (a) y un fluido con comportamiento puramente viscoso (b) en función en base a la perturbación generada (esfuerzo) y la respuesta obtenida (deformación).

Si toda la energía almacenada durante la aplicación del esfuerzo es liberada cuando este cesa, el cuerpo se comporta elásticamente; mientras que, si existe un desfase entre la perturbación y la respuesta, el cuerpo posee una respuesta viscosa. El estímulo realizado puede ser un esfuerzo o una deformación, al igual que la respuesta obtenida.

Matemáticamente, la perturbación o estímulo varía sinusoidalmente con el tiempo. Considerando la realización de un esfuerzo, puede describirse el estímulo según la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot sen(\omega t) \qquad (2.12)$$

Donde σ_0 es la tensión máxima, ω la velocidad angular y t el tiempo.

Del mismo modo, la respuesta obtenida presentará un desfase δ con respecto al estímulo realizado. Considerando esta respuesta como una deformación, puede describirse la respuesta sinusoidal mediante la siguiente expresión:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot sen(\omega t + \delta) \qquad (2.13)$$

Donde γ_0 representa la deformación máxima.

En un experimento dinámico el esfuerzo se detona como esfuerzo complejo (σ^*). Este parámetro proporciona una idea del grado de comportamiento como líquido ideal de un material y se puede separar en dos componentes. Por una parte, una componente elástica en fase con la deformación (σ') y por otra parte una componente viscosa en fase con la velocidad de deformación (σ''). De la unión de las dos expresiones anteriores se obtiene que el esfuerzo complejo es igual a:

$$|\sigma^*| = \sigma' + i\sigma'' \tag{2.14}$$

Del tratamiento matemático de las ecuaciones 2.11, 2.12, 2.13 y 2.14, y aplicando el principio de superposición de Boltzman, se puede obtener:

$$\sigma(t) = \gamma_0[G' sen(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \tag{2.15}$$

Cuyo desarrollo conduce a:

$$\sigma(t) = \sigma_0[\cos(\delta)\, sen(\omega t) + sen(\delta)\cos(\omega t)] \tag{2.16}$$

De las expresiones anteriores se puede despejar que:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\cos(\delta) \tag{2.17}$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} sen(\delta) \tag{2.18}$$

Donde G' representa el módulo elástico o de almacenamiento, el cual mide la elasticidad del material, o lo que es lo mismo, su capacidad para almacenar energía. Por otra parte, G'' representa el módulo viscoso o de pérdida, el cual proporciona información de la capacidad del material para disipar energía en forma de calor. Ambas variables proporcionan una información clara de la respuesta elástica o viscosa de las tintas fabricadas. Mientras que G'' y G' son iguales a cero en un sólido ideal y en un liquido ideal respectivamente, en materiales con comportamiento viscoelástico ambas variables G' y G'' son distintas de cero.

El valor del módulo complejo se obtiene por analogía con la ecuación 2.14, el cual proporciona información de la resistencia del material al ser deformado y se denota por:

$$G^* = G' + iG'' \tag{2.19}$$

Por último, la tangente del ángulo de fase (δ) es un parámetro importante de evaluación del comportamiento reológico del material el cual representa el cociente de la energía disipada en relación con la almacenada, y proporciona un indicativo de la proporción de componente elástica que posee el sistema:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \tag{2.20}$$

Esta relación sólo resulta válida cuando el material posee un comportamiento deformación-esfuerzo lineal, lo que suele ocurrir cuando se evalúa empleando bajas tasas de deformación.

Al emplear tiempos prolongados de análisis en al llevar a cabo un ensayo oscilatorio debido a la dependencia directa de ambos módulos G' y G'' con la frecuencia, se obtiene una medida más precisa de la tinta, ya que no ha sido sometida por efecto de las fuerzas de cizalla a cambios súbitos en la microestructura del material.

A continuación, se enumeran los diferentes tipos de ensayos oscilatorios que pueden llevarse a cabo:

Barrido dinámico de deformación o esfuerzo. En este tipo de ensayo se mide la respuesta de un material con comportamiento no newtoniano al incremento en la amplitud de la perturbación, sea esfuerzo o deformación, medida a una frecuencia y temperatura constante. Principalmente, este tipo de ensayos se lleva a cabo sobre fluidos cuyo comportamiento es independiente del tiempo, ya que suele asumirse que la muestra es estable durante todo el tiempo de realización del ensayo, no ocurriendo, por ejemplo, procesos de sedimentación.

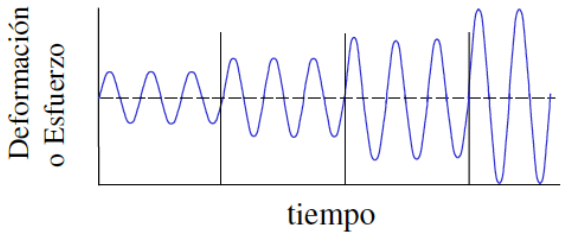


Figura 2.19. Diagrama de la perturbación generada sobre el fluido en un barrido dinámico de deformación o esfuerzo.

El principal uso de este tipo de ensayo es la determinación de la región lineal viscoelástica (LVR), ya que todos los experimentos posteriores requieren conocer los límites entre los que se extiende esta región. La LVR constituye la zona lineal donde no existen cambios en el módulo del material frente a cambios en la deformación o en el esfuerzo, tal y como se ilustra en la figura 2.16 (b).

Por norma general, el límite de la LVR se extiende hasta que se produce un 5% de cambio relativo al módulo inicial, y según su extensión se obtiene información sobre la estabilidad de la tinta, siendo más estable cuanto mas grande sea esta.

La LVR es dependiente de la temperatura y de la frecuencia, por lo que las mediciones realizadas se han realizado siempre a temperatura ambiente y empleando unos valores definidos de frecuencia. Así mismo, las tintas empleadas son en esencia dispersiones, lo que puede provocar una desestructuración del material durante el proceso de carga de esta, lo que conduciría a la obtención de un valor erróneo en lo que respecta a la extensión de la LVR. Para evitar este efecto se han realizado un ensayo de flujo a una velocidad determinada (*pre-shear*) previamente a la realización de los ensayos oscilatorios, y se ha proporcionado el tiempo de espera suficiente entre ambos para que la estructura se reconstruya, evitando, de este modo, el proceso de desestructuración provocado por la carga de muestra.

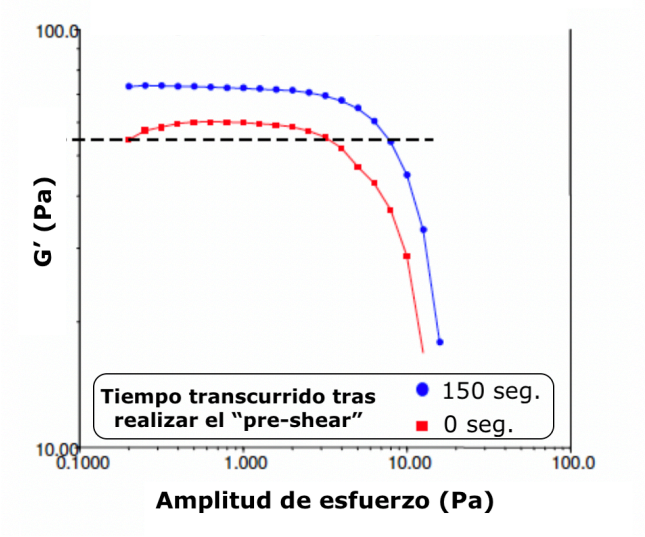


Figura 2.20. Efecto de la aplicación de un ensayo de flujo a una velocidad determinada previamente a la realización del ensayo (*pre-shear*) sobre el módulo elástico.

Barrido dinámico temporal. En este tipo de ensayos oscilatorios la respuesta del material es monitorizada a una frecuencia, amplitud y temperatura constante y son de especial importancia para simular el proceso de evaporación del disolvente, conocer la estabilidad del fluido o realizar estudios de curado isotermos. Al igual que sucedía con el barrido de deformación o esfuerzo es importante conocer si las propiedades del material varían con el tiempo de ensayo.

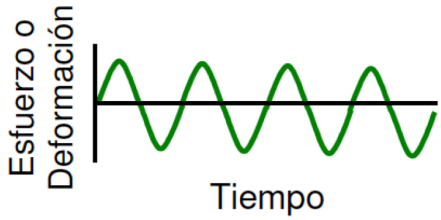


Figura 2.21. Diagrama de la perturbación generada sobre el fluido en un barrido dinámico temporal.

En el caso de las tintas este tipo de barridos se emplean para la simulación de la deformación de los filamentos una vez la tinta ha sido extruida. Puesto que el proceso de impresión es relativamente rápido, el material dispone de un tiempo corto para recuperar la viscosidad después de la extrusión, por eso se requiere del empleo de aditivos gelificantes que posean un comportamiento pseudoplástico.

La estabilidad de los filamentos de tinta una vez extruidos se evalúan a partir de la variación del módulo elástico G' con el tiempo de relajación de la tinta, donde este debe poseer un valor igual o superior al mostrado en la ecuación 2.21 para que se mantenga correctamente la integridad de la estructura construida [171].

$$G' \geq 1.4 \cdot P_e \cdot s^4 \cdot D \qquad (2.21)$$

En la ecuación 2.21, P_e representa el peso específico de la tinta (P_e=0.25·ρ_{tinta}·g_0, siendo ρ_{tinta} la densidad de la tinta y g_0 la constante gravitacional) y s el cociente entre la longitud de separación entre filamentos (L) y el diámetro del filamento (D).

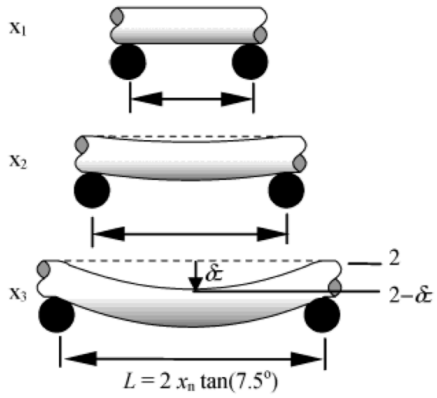


Figura 2.22. Esquema de la aparición de defecto de pandeo por incumplimiento de la condición de G' mínimo mediante el aumento de la relación entre separación entre filamentos y diámetro del filamento. (Adaptado con permiso de [172]. Copyright 2002 American Chemical Society)

La mencionada variación con el tiempo de G' se puede modelar a su vez a partir de una modificación de la ecuación propuesta por Rueb y Zukoski [173]:

$$G'(t) = (G'_{\infty} - G'_0)[1 - \exp(\alpha - t)] + G'_0 \qquad (2.22)$$

Donde t es el tiempo, $G'(t)$ la variación del módulo elástico con el tiempo, α una constante que indica la velocidad con la que se forma una estructura de gel y G'_0 y G'_{∞} los valores del módulo elástico a $t=0$ y $t=\infty$ respectivamente.

Barrido de frecuencia. En este tipo de ensayos se determina el comportamiento del material con la frecuencia estableciendo una amplitud de esfuerzo o deformación y una temperatura constantes. Al igual que sucedía con los ensayos anteriormente expuestos, la muestra no debe presentar variación en su comportamiento con el tiempo. Además, la amplitud del esfuerzo o deformación realizadas deben encontrarse dentro de la LVR.

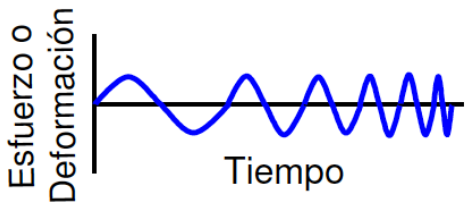


Figura 2.23. Diagrama de la perturbación generada sobre el fluido en un barrido de frecuencia.

Este tipo de ensayos son de especial utilidad para encontrar las propiedades de los módulos elástico y viscoso a bajas y altas frecuencias, lo que resulta de especial utilidad, debido

a la alta sensibilidad del ensayo, para obtener información sobre cambios en la microestructura del material. Debido a este grado de dependencia con la estructura del material, este tipo de ensayos son altamente sensibles a determinados factores como el tamaño de partícula o la concentración de la suspensión.

La figura 2.24 muestra la evolución típica de los módulos *G'* y *G''* de un fluido no newtoniano cuando se realiza un barrido de frecuencias. En esta representación puede observarse como el material analizado sufre diferentes alteraciones estructurales a medida que aumenta la frecuencia a la que es sometido. A frecuencias bajas el existe una primera región, denominada región viscosa o terminal donde el módulo viscoso es superior al módulo elástico ($G'' > G'$), a medida que aumenta la frecuencia el módulo elástico predomina mayoritariamente sobre el viscoso ($G' > G''$) hasta alcanzar finalmente una región donde el material tiene comportamiento vítreo.

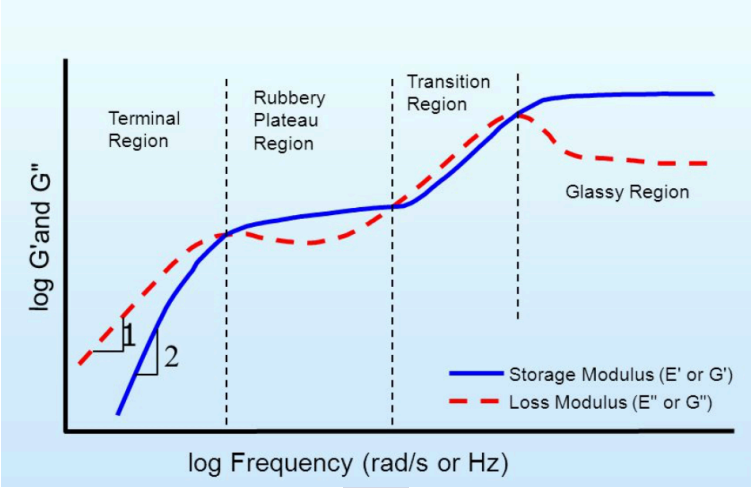


Figura 2.24. Evolución típica de los módulos elástico y viscoso, así como la relación con las alteraciones estructurales del material durante la realización de un barrido de frecuencia. (Fuente: TA Instruments)

Rampa dinámica de temperatura. El último tipo de ensayo oscilatorio que puede realizarse consiste en la observación de la evolución del material con el tiempo al realizar una rampa de temperatura. Para llevar a cabo este tipo de ensayo se establece una velocidad de calentamiento constante, y se observa la respuesta del material estableciendo una frecuencia y amplitud de deformación constantes. Puesto que la elaboración de las estructuras y el análisis de las mismas se ha llevado a cabo a temperatura ambiente, este tipo de ensayo no resulta de especial interés en el presente trabajo.

El equipo empleado para la realización de los análisis indicados ha sido el reómetro rotacional Kinexus Pro de Malvern Instruments Ltd., donde se ha empleado una configuración de plato Peltier y plato plano con 20 mm de diámetro utilizando un *gap* de 800 μm y cubriendo el montaje con una trampa para disolvente para evitar la evaporación del agua contenida en las muestras de modo que altere lo mínimo posible las medidas reológicas. Los ensayos de flujo se han realizado empleando un rango de velocidades de cizalla comprendido entre 0.01 y 100 s^{-1} realizando previamente un *pre-shear* de un minuto de duración a 10 s^{-1} seguido de 3 minutos de reposo antes de comenzar los ensayos, consiguiendo de este modo minimizar los efectos de alteración de la estructura durante el proceso de carga de muestra. Los ensayos dinámicos oscilatorios se han realizado mediante un barrido de esfuerzo empleando una frecuencia constante de 1 Hz en un rango de esfuerzos de cizalla comprendido entre 0.1 y 500 Pa para la realización de los análisis de las propiedades de las tintas de material compuesto Al_2O_3/GO, mientras que el rango empleado de esfuerzos de cizalla para la evaluación de las propiedades de la tinta de GO se ha encontrado entre 0.1 y 800 Pa.

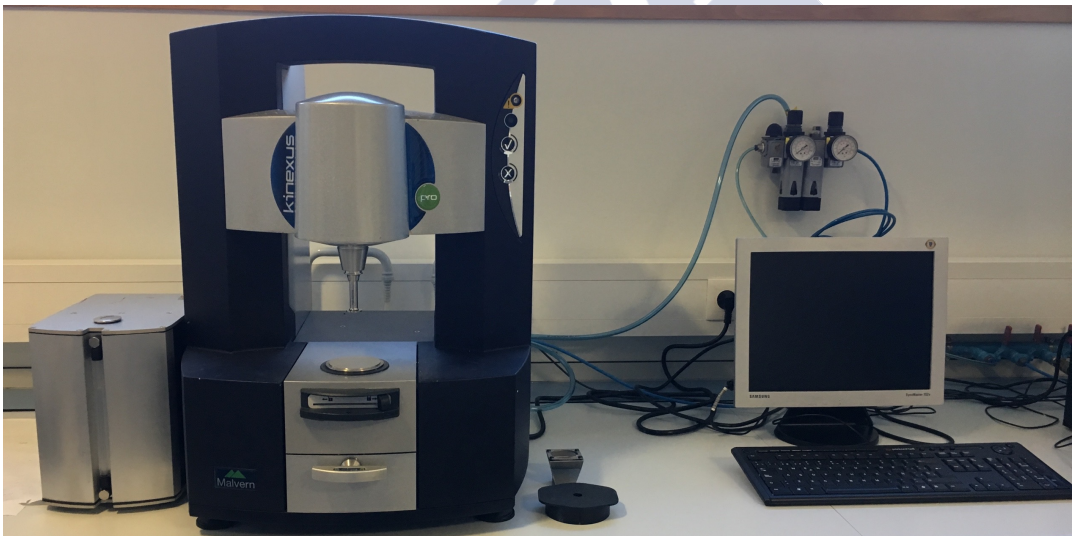


Figura 2.25. Fotografía del reómetro Kinexus Pro de Malvern Instruments empleado para la realización de las medidas reológicas de las tintas utilizadas en la elaboración del presente trabajo de investigación.

2.3.5. Potencial zeta

La determinación de la estabilidad de la tinta empleada se ha realizado mediante análisis de potencial zeta. El potencial zeta (ζ) es una magnitud que permite determinar el grado de dispersión de las partículas sólidas contenidas en un medio líquido, ya que se encuentra

asociada a los fenómenos de repulsión o atracción entre las partículas. En lo que respecta a estas fuerzas de interacción entre partículas, los fenómenos de atracción suelen estar relacionados con fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas o fuerzas estéricas entre otras, mientras que los fenómenos de repulsión están relacionados con fuerzas electrostáticas, estéricas y electrostéricas. El equilibrio existente entre las fuerzas repulsivas y atractivas define el grado de aglomeración de una suspensión coloidal. Según la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek pueden darse tres fenómenos diferenciados: floculación, cuando predominan las fuerzas atractivas; coagulación y dispersión, cuando predominan las fuerzas repulsivas [174].

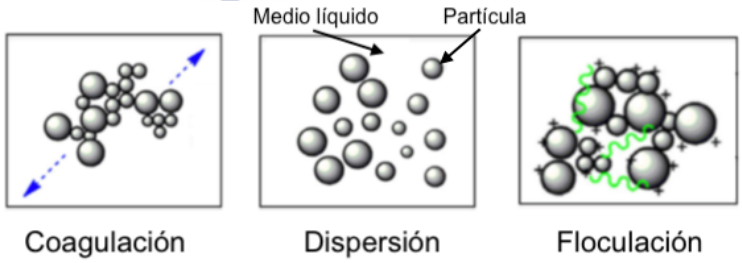


Figura 2.26. Esquema ilustrando los diversos estados de aglomeración de una dispersión coloidal en función del equilibrio existente entre las fuerzas atractivas y repulsivas.

Se considera estable una suspensión coloidal cuando predominan las fuerzas repulsivas y las partículas que la conforman esta suspensión permanecen separadas durante largos periodos de tiempo sin producirse sedimentación.

La medida de potencial zeta se encuentra relacionada con el movimiento electroforético de las partículas de una suspensión por las ecuaciones de Hückel, Smoluchowski o Henry [175]. Este movimiento electroforético viene inducido por la aplicación de un campo eléctrico, el cual se genera por la diferencia de potencial y la existencia de cargas eléctricas en la superficie de las partículas. Según algunos estudios [176] una suspensión se considera estable cuando presenta un potencial zeta de $|\zeta| > 20$ mV.

En el presente trabajo se ha estudiado la estabilidad de las suspensiones de óxido de grafeno mediante la técnica analítica de potencial zeta, para lo que se ha empleado el equipo Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments utilizando celdas Zeta de capilar plegado desechables. La estabilidad de las suspensiones se ha evaluado a 25 ºC empleando suspensiones con valores de pH comprendidos entre 1 y 10.



Figura 2.27. (a) Fotografías del analizador de potencial zeta Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments. (b) Fotografía de una celda Zeta de capilar plegado desechable.

2.3.6. Impresión en tres dimensiones (3D)

Para la realización de las estructuras producidas mediante impresión 3D se emplea un sistema denominado de escritura directa con tinta (DIW) o *robocasting*. Este tipo de equipos están constituidos por un inyector y un sistema de posicionamiento en los tres ejes espaciales. La pasta empleada, comúnmente también denominada tinta, contenida en una jeringuilla es extruida en un fino filamento a través de una pequeña aguja. El diseño de la estructura que se desea construir debe de representarse mediante un sistema CAD. Este programa informático traduce esta representación en un vector de posicionamiento espacial, lo que permite construir la estructura deseada mientras se realiza el proceso de extrusión mencionado anteriormente.

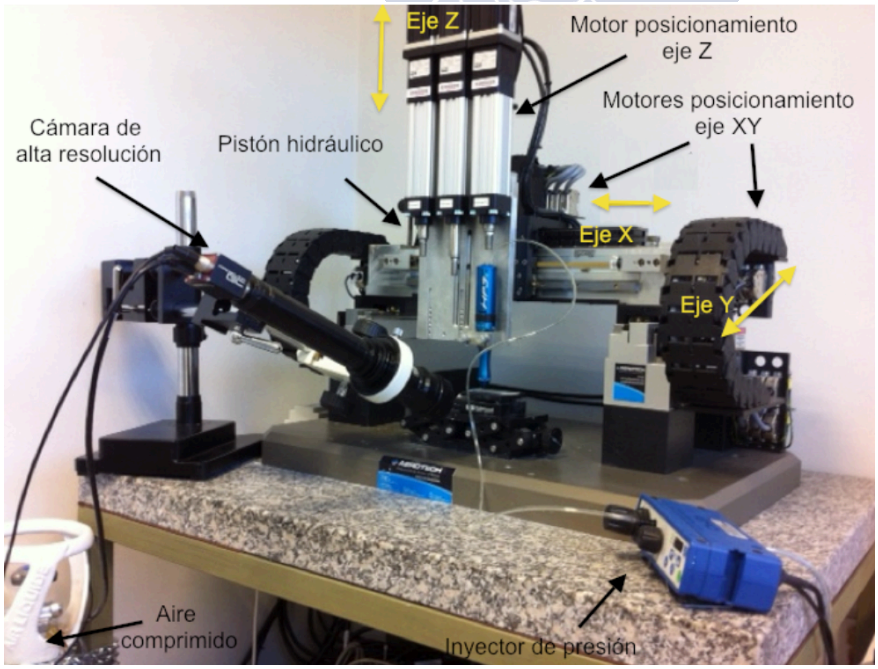


Figura 2.28. Fotografía del equipo de robocasting A3200 de Aerotech utilizado. (Extraído de [177])

Para la realización del proceso de impresión 3D se emplea un equipo de escritura directa (*robocasting*) A3200 de Aerotech Inc. Este equipo presenta la particularidad de ser especialmente preciso en sus movimientos, presentando una resolución en el plano XY de 100 nm y de 500 nm en el eje Z. La aplicación de la presión puede llevarse a cabo empleando el sistema de tres pistones disponibles en el equipo, pero, en el caso de fabricación de las estructuras producidas, donde se requiere un alto grado de precisión en la presión aplicada, se ha empleado el dosificador de aire comprimido Performus VII de Nordson EFD. En el caso de fabricación de las estructuras compuestas de Al_2O_3/rGO se ha empleado, adicionalmente, el dispositivo manual HP7x de Nordson EFD que permite aumentar la presión en hasta 49 bares. Debido a la naturaleza de las tintas, las cuales poseen un bajo contenido en humedad, el mezclado se realiza en una mezcladora Thinky ARE-250 a tiempos variables comprendidos entre los 2 y 5 minutos a 2000 r.p.m.

El diseño de las estructuras, y el posterior movimiento del equipo, se realiza mediante el software Robocad 3.4, el cual controla los parámetros de movimiento espacial en los ejes XYZ así como la velocidad de traslación de la aguja.

En el proceso de impresión de todas las estructuras se han empleado jeringas de 3 cm^3 de volumen con un diámetro aproximado de 11.1 mm de Nordson EFD empleando un pistón Optimun de Nordson en el extremo opuesto de la jeringa, el cual proporciona un deslizamiento suave durante el proceso de extrusión. Acoplada a esta jeringa se han utilizado agujas de 410 μm de diámetro de Nordson EFD para la fabricación de las estructuras 3D de rGO y Al_2O_3/rGO, mientras que para la fabricación de barras de Al_2O_3/rGO destinadas al estudio de las propiedades mecánicas se ha utilizado una aguja con diámetro de 1mm sobre la que se ha realizado un corte, aumentando el diámetro de esta hasta aproximadamente 3,85 mm. Una vez cargada la jeringuilla se coloca en la ubicación del equipo destinada a este fin, donde se fija mediante sendos tornillos, y se coloca debajo del punto de salida del material extruido un sustrato de vidrio o teflón, siendo preferible este último cuando se imprimen piezas de gran dimensión como las barras de Al_2O_3/rGO destinadas a análisis mecánicos, ya que se evita su rotura durante la contracción de las mismas durante el proceso secado.

2.3.7. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA)

Este tipo de ensayo analítico se encuentra dentro del grupo de técnicas de análisis calorimétrico, donde alguna de las propiedades de la muestra, bien sean pérdidas de materia volátil, procesos de reducción u oxidación o cambios de fase, varían en función de la temperatura. En base a la propiedad medida o al grado de sensibilidad requerido se pueden emplear diferentes métodos de análisis calorimétrico. La presente técnica combina dos tipos de análisis en un único ensayo, donde los cambios que ocurren en la energía del sistema constituyen la base del análisis térmico diferencial (DTA), mientras que las variaciones producidas en la masa de la muestra por efecto de la temperatura componen el fundamento del análisis termogravimétrico (TGA) [178].

El fundamento de esta técnica analítica radica en la medición de la variación en la masa y la energía disipada o absorbida de una muestra con respecto a un patrón de referencia relativamente inerte. Para llevar a cabo esta tarea, la muestra y el patrón de referencia se colocan en una microbalanza y se calientan en una atmósfera definida empleando una rampa de temperatura determinada. La muestra puede sufrir dos tipos de procesos en función de su respuesta frente al aumento de temperatura. Por un lado, si desciende localmente la temperatura de la muestra esta estará sometida a un proceso endotérmico, mientras que, si aumenta esta temperatura local la muestra está sufriendo un proceso exotérmico de transformación. Estas diferencias de temperatura son registradas con respecto a la temperatura a la cual se dan lugar, pudiéndose emplear el área de pico asociada a cada proceso para realizar un análisis semicuantitativo. Por otra parte, mediante el empleo de la microbalanza se pueden detectar las pérdidas o ganancias de peso de la muestra durante el proceso de calentamiento, conociendo el rango de combustión de los componentes constitutivos de la muestra. Esta técnica analítica resulta de utilidad para la realización un análisis cuantitativo de los mismos.

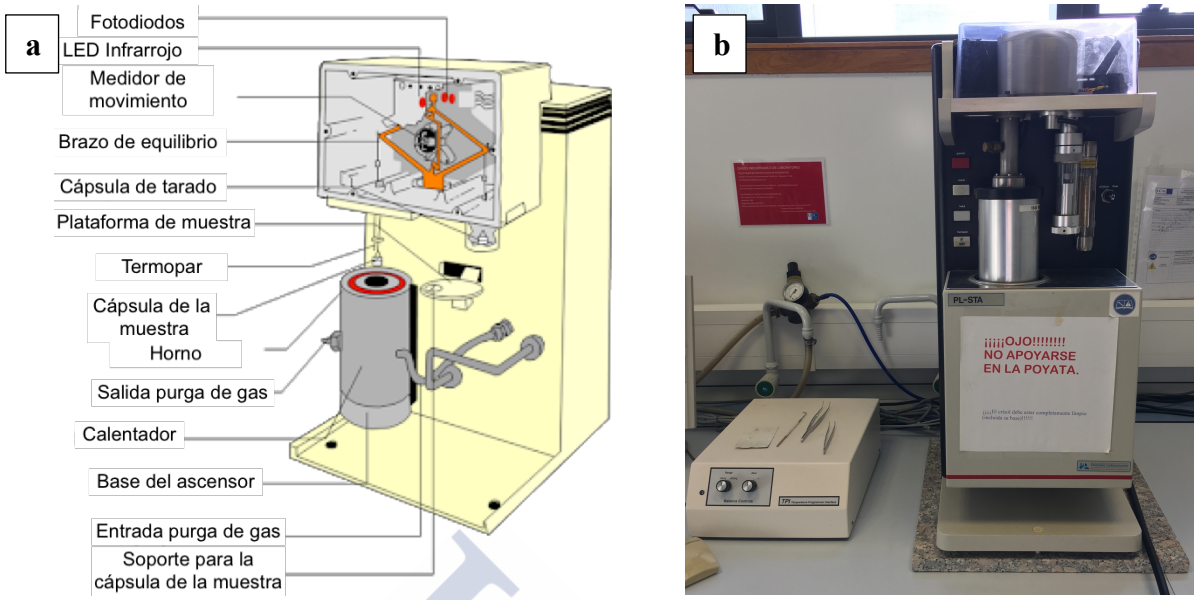


Figura 2.29. (a) Esquema de un TGA/DTA donde se indican las diferentes partes constituyentes (Modelo TA Q500 TGA, TA Instruments). (b) Fotografía del equipo STA-1640 de Polymer Laboratories empleado.

Para la realización de este trabajo de investigación se ha empleado el equipo STA-1640 de Polymer Laboratories. La microbalanza de este equipo consta de dos crisoles de platino los cuales se colocan en el interior de un horno. En uno de los crisoles se deposita la muestra objeto de análisis y en otro el material de referencia que, en este caso, es alúmina calcinada. Esta microbalanza registra las diferencias de masa entre la muestra y el material de referencia a medida que aumenta la temperatura, la cual se registra por medio de un termopar.

Esta técnica analítica se ha empleado con el objetivo de determinar el contenido real de GO en las tintas elaboradas con respecto a la cantidad teórica adicionada. Para llevar a cabo este estudio se han calentado las muestras hasta 1000 ºC en aire empleando una rampa de calentamiento de 25 ºC/min, de modo que se produzca la combustión del material.

2.3.8. Análisis de las propiedades eléctricas

2.3.8.1. Respuesta intensidad-voltaje

La relación existente entre la intensidad (I) y el voltaje (V) es un método común de análisis para la determinación de la respuesta eléctrica de los materiales. La representación de la respuesta de intensidad de corriente que fluye a través de un material frente al voltaje

proporciona una representación gráfica que resulta de especial utilidad para definir el tipo de comportamiento eléctrico que pose dicho material.

A pesar de que existe un número infinito de relaciones entre la intensidad y el voltaje, estas pueden agruparse dentro en un número reducido de respuestas características en función de los cuadrantes del plano de representación I-V donde se muestra la respuesta, tal y como se ilustra en la figura 2.30. Dentro de esta representación gráfica, los cuadrantes 1 y 3 del plano cartesiano se corresponden con materiales que poseen un valor de resistencia (R) mayor que cero, por lo tanto, se tratan de materiales que consumen energía, mientras que los cuadrantes 2 y 4 se corresponden con materiales que poseen un valor de resistencia menor que cero, o lo que es lo mismo, se trata de materiales que producen energía.

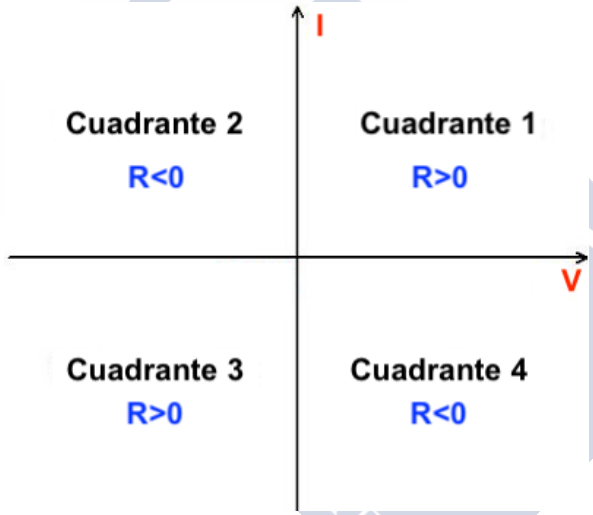


Figura 2.30. Representación en el sistema de cuadrantes del número de posibles respuestas características en función de la intensidad y el voltaje.

Los materiales pueden agruparse en las siguientes categorías según su respuesta eléctrica:

- **Activos/pasivos**: son dispositivos pasivos aquellos cuya respuesta I-V está limitada a los cuadrantes 1 y 3 y pasan por el origen de coordenadas. Estos dispositivos consumen energía, como ocurre los con los resistores y los motores eléctricos. En contraposición, los dispositivos activos poseen una respuesta similar pero limitada a los cuadrantes 2 y 4, siendo característica de dispositivos que generan energía, como baterías o generadores.

- **Lineales/no lineales**: poseen un comportamiento lineal aquellos dispositivos cuya respuesta verifica la ley de Ohm (I=V/R) como resistores, capacitores o inductores, mientras que diodos y transistores poseen una respuesta I-V no línea.
- **Resistencia negativa/positiva**: poseen una resistencia negativa aquellos materiales en los cuales un aumento de voltaje a través de este produce un descenso en la corriente eléctrica, como ocurre con los amplificadores. Un material con resistencia positiva posee el comportamiento opuesto.
- **Histéresis/valor individual**: los dispositivos que poseen este comportamiento son aquellos donde la relación I-V depende tanto del voltaje que circula a través de ellos en un momento dado como al que ha sido sometido con anterioridad. Los transformadores son un ejemplo de este tipo de dispositivos.

Para la realización de este tipo de análisis se ha construido un circuito eléctrico como el mostrado en la figura 2.31 (b). Se ha empleado una fuente eléctrica de corriente continua que permite la regulación del voltaje y la intensidad aplicadas al circuito. Se han dispuesto dos polímetros de tal modo que permitan medir la intensidad que circula por el circuito y la diferencia de potencial existente en la estructura de rGO objeto de análisis. Las estructuras de rGO producidas mediante impresión 3D se sitúan sobre dos pletinas de bronce que se encuentran separadas entre sí y se coloca sobre éstas un vidrio para mejorar el contacto existente entre el material conductor y la estructura. Finalmente, todo el montaje se encapsula y se inertiza el medio con un flujo de Ar constante, para evitar posibles efectos de combustión de las piezas.

Se estudia la respuesta en la diferencia de potencial de la muestra frente a variaciones generadas en la intensidad comprendidas entre -0.6 y 0.6 A.

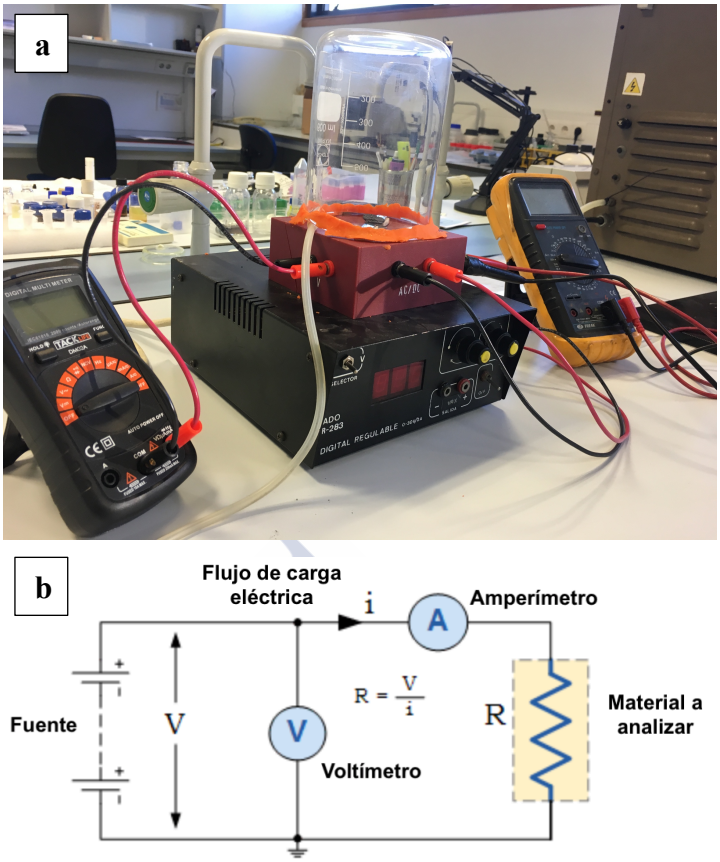


Figura 2.31. (a) Fotografía del equipo empleado y del montaje realizado para la medición de las propiedades eléctricas de las estructuras de rGO. (b) Esquema eléctrico del montaje realizado

2.3.9. Análisis de las propiedades mecánicas

2.3.9.1. Determinación del modulo de Young mediante la técnica de excitación por impulsos: *Buzz-O-Sonic*

El módulo elástico de los materiales compuestos Al_2O_3/rGO fabricados se determina mediante la técnica de excitación por impulsos, identificándose el software empleado con el nombre comercial de Buzz-O-Sonic. Esta técnica analítica, cuyos procedimientos experimentales se encuentran recogidos en las Normas ASTM E1876 y C1259, consiste en el análisis del espectro sonoro, donde se miden las frecuencias de resonancia en un rango comprendido entre 10 Hz y 20 kHz de un material excitado por diferentes tipos de impulsos. La principal ventaja de este procedimiento de análisis radica en consistir en una técnica no destructiva que proporciona un alto índice de reproducibilidad.

La metodología de análisis consiste en golpear con un percutor un sólido elástico. Este impacto genera la propagación de diversas vibraciones a lo largo de la muestra, lo que provoca la activación de alguno de los módulos naturales de vibración, como pueden ser el módulo de torsión, el de flexión o el longitudinal. La activación de cada uno de los módulos es dependiente de la colocación de la muestra y del lugar de impacto con el percutor, con lo que la muestra debe de disponerse de forma adecuada para obtener el módulo elástico deseado. En el caso concreto de la determinación del módulo de flexión, las barras cilíndricas se colocan entre dos apoyos de goma de unos 2 mm de espesor, dejando una distancia igual a 0.224 veces la longitud de la muestra entre los apoyos de goma y el extremo de esta. El micrófono se coloca en uno de los extremos de la barra, y se golpea con el percutor en el centro, realizándose el registro de las vibraciones generadas en el software.

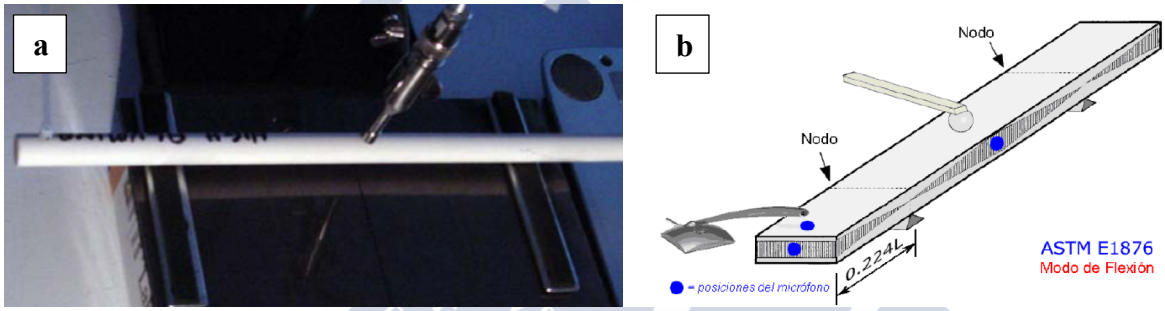


Figura 2.32. Fotografía (a) y esquema (b) de la disposición requerida del material objeto de análisis, micrófono y percutor para llevar a cabo la determinación del módulo de flexión según se recoge en la norma ASTM E1876.

El cálculo del módulo de Young se lleva a cabo mediante un algoritmo matemático aplicado a la onda registrada, conocido como la FFT ("*Fast Fourier Transform*"), donde la ecuación a emplear para la determinación del módulo de Young a flexión para barras cilíndricas es la siguiente:

$$E_f = 1.6067(m \cdot f_f^2)\left(\frac{L}{D}\right)^4 T_1' \qquad (2.23)$$

donde E_f es el módulo de Young por resonancia a flexión, f_f es la frecuencia fundamental de resonancia a flexión, m es la masa de la muestra, D el diámetro de la barra, L su longitud y T_1' es un factor de corrección que considera la geometría de la barra y el coeficiente de Poisson (ν) de la misma, cuya expresión es la siguiente:

$$T_1' = 1 + 4.939(1 + 0.0752\nu + 0.8109\nu^2)\left(\frac{D}{L}\right)^2 - 0.4883\left(\frac{D}{L}\right)^4 - \left[\frac{4.691(1 + 0.2023\nu + 2.173\nu^2\left(\frac{D}{L}\right)^4}{1 + 4.754\left(1 + 0.1408\nu + 1.536\nu^2\left(\frac{D}{L}\right)^2\right)}\right] \quad (2.24)$$

La longitud de la barra (L), su diámetro (D), la masa (m) y el coeficiente de Poisson (ν) son los parámetros que deben facilitarse para realizar el cálculo del módulo de Young. Puesto que se desconoce el valor del coeficiente de Poisson para las muestras analizadas y su influencia en el módulo elástico es limitada, a efectos comparativos se ha empleado siempre el mismo valor en todos los análisis realizados, estableciendo la variabilidad existente por la estimación de este parámetro como parte de la incertidumbre en la medida. Tomando como base que las expresiones anteriores 2.23 y 2.24 sólo son aplicables cuando la relación L/D es >10, si se realiza un análisis en el límite de aplicabilidad tomando una relación L/D=10 y el rango más amplio posible para los valores de ν (0 y 0.5), la variación máxima en el módulo de Young a flexión es menor del 1.1%, lo que se asume como un error admisible sobre las medidas realizadas.

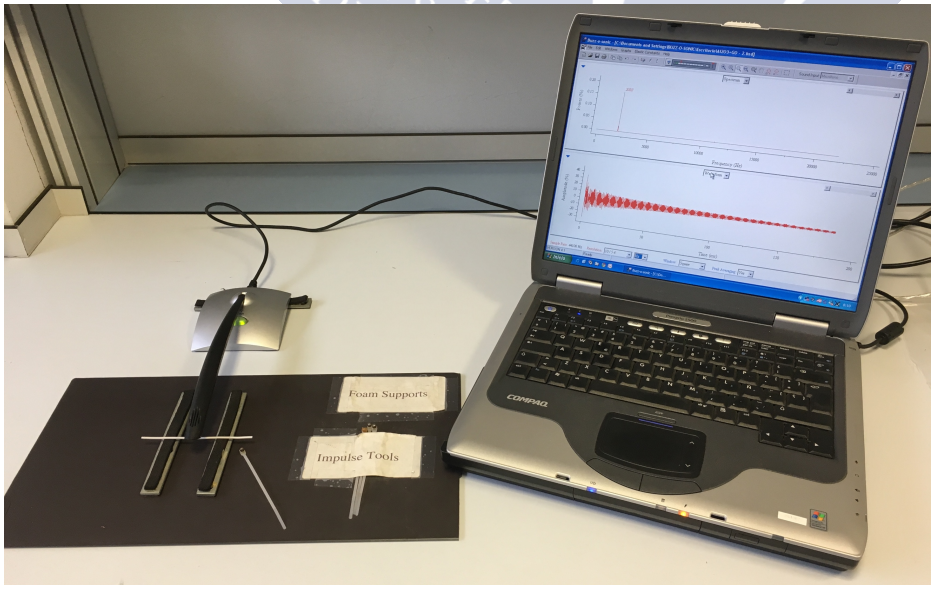


Figura 2.33. Fotografía del montaje realizado para la determinación del módulo elástico por el método de excitación por impulsos (Buzz-O-Sonic) recogiendo el espectro de frecuencia resonante.

2.3.9.2. Análisis mecánico dinámico (DMA)

El análisis mecánico dinámico, o DMA, es una de las técnicas instrumentales más empleadas para caracterizar frente a esfuerzos y deformaciones el comportamiento de materiales sólidos con comportamiento viscoelástico que poseen una geometría definida.

Cuando estos materiales son deformados, una parte de la energía suministrada se almacena en forma de energía potencial y otra parte es disipada como calor debido a procesos de fricción intramoleculares. La energía potencial almacenada por el material está relacionada con la componente elástica del mismo y se encuentra identificada por el módulo elástico o de almacenamiento (*E'*), mientras que la energía disipada en forma de calor está relacionada con la componente viscosa de este y se identifica como módulo viscoso o de pérdida (*E''*). Mediante la técnica de DMA se consiguen determinar las propiedades mecánicas de un material mediante el análisis de sus propiedades dinámicas por medio de la generación de estímulos como pueden ser variaciones en la frecuencia, presión, temperatura o tiempo entre otras y su relación con los parámetros estructurales de este.

Este tipo de técnica guarda muchas similitudes con la técnica de análisis reológico comentada previamente. La técnica de DMA se diferencia de otras técnicas mecánicas de análisis, principalmente, en dos aspectos:

- Tiene en cuenta el valor de la componente inelástica o viscosa del material, a diferencia de otras técnicas de análisis mecánico que únicamente se centran en la componente elástica. Esta componente viscosa permite determinar ciertas propiedades como la resistencia al impacto.
- Opera principalmente dentro de la región lineal viscoelástica, a diferencia de los dispositivos de ensayos a tracción que operan principalmente fuera de esta región, lo que resulta mucho más sensible a cambios en la estructura del material.

Al igual que sucedía con las técnicas de análisis reológico, el DMA permite la medición de las propiedades viscoelásticas de un material realizando ensayos oscilatorios o de transición.

2.2.9.2.1. *Ensayos oscilatorios*

En un ensayo oscilatorio una tensión (o una deformación) sinusoidal se aplica sobre el material, midiendo la respuesta sinusoidal de deformación (o tensión) resultante. En función del ángulo de fase (δ) entre las dos ondas puede determinarse el comportamiento elástico o viscoso del material, siendo el ángulo de fase de 0º para materiales puramente elásticos y de 90º para materiales puramente viscosos. Los materiales viscoelásticos poseen un comportamiento intermedio entre ambos extremos, donde, mediante analogía con el análisis reológico, cuando se aplica una tensión sobre el material y se obtiene una deformación como respuesta se obtienen las siguientes relaciones:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot sen(\omega t + \delta) \tag{2.25}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot sen(\omega t) \tag{2.26}$$

Donde σ es la tensión o esfuerzo a un tiempo t, σ_0 la tensión máxima, ω es la frecuencia de la oscilación, δ es el ángulo de fase, ε la deformación a un tiempo t y ε_0 es la deformación máxima.

Caracterizando el módulo complejo (E^*) como la relación existente entre tensión y deformación (ecuación 2.27), el desarrollo entre las relaciones existentes en estas dos variables conduce a las expresiones 2.28, 2.29 y 2.30.

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \tag{2.27}$$

$$E' = E^* + \cos(\delta) \tag{2.28}$$

$$E'' = E^* + \text{sen}(\delta) \tag{2.29}$$

$$\text{tg}(\delta) = \frac{E''}{E'} \tag{2.30}$$

Donde E' es el módulo elástico y E'' el módulo viscoso, existiendo la relación indicada en la ecuación 2.31 entre ambos módulos y el módulo complejo.

$$E^* = E' + iE'' \tag{2.31}$$

Estas expresiones son similares a las expuestas en el aparato 2.2.4, con la principal diferencia de que en el caso de análisis reológico el módulo hace referencia al módulo de

cizalladura (G) mientras que en este caso hace referencia a un módulo de elasticidad (E). Esta diferencia viene condicionada por la propia naturaleza de la perturbación generada para llevar a cabo el método de análisis. Es importante indicar que el modulo de elasticidad (E') determinado por DMA idealmente no se corresponde con el módulo de Young, ya que, a pesar de que conceptualmente son similares, el módulo de Young se obtiene a partir de la pendiente en la zona lineal de la relación existente entre tensión y deformación, mientras que E' deriva de lo que puede ser considerado un punto en esa zona lineal. Por otra parte, en el ensayo para la determinación del módulo de Young el material se está deformando de forma continuada, mientras que en un análisis mediante DMA esa deformación es intermitente, por tanto, para un material viscoelástico E' es diferente hasta cierto punto del módulo de Young [179].

Dentro de los ensayos oscilatorios, tal y como puede observarse en la figura 2.34, se pueden diferenciar los de multi-frecuencia, donde se registra el comportamiento viscoelástico del material como función de la frecuencia manteniendo valores constantes de amplitud de oscilación; y ensayos de multi-tensión/deformación, donde la frecuencia y la temperatura se mantienen constantes, y se estudia el comportamiento viscoelástico mediante variaciones en la tensión o la deformación. Este modo se suele emplear para determinar la LVR.

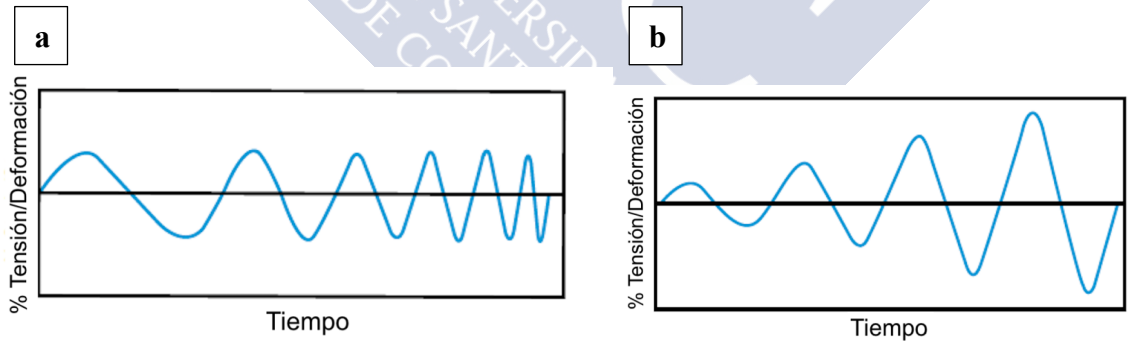


Figura 2.34. Representación del estímulo ejercido sobre una muestra en un ensayo muli-frecuencia (a) y en un ensayo multi-tensión/deformación (b) realizados en un DMA.

2.2.9.2.2. *Ensayos de transición*

Los ensayos de transición incluyen experimentos de *creep* (deformación por fluencia lenta) o de relajación de stress. En un ensayo de *creep*, se aplica un esfuerzo sobre el material de forma constante mientras se mide la deformación frente al tiempo. Cuando se retira la aplicación del esfuerzo se mide el porcentaje de recuperación alcanzado y la deformación del

material con respecto al tiempo. Por otra parte, en un ensayo de relajación de stress se aplica una deformación constante sobre la muestra, registrando con respecto al tiempo la variación de la tensión requerida para mantener esta deformación.

Una variación de este tipo de análisis es el estudio del comportamiento del material mediante un ensayo de velocidad de deformación o fuerza controlada. En este tipo de ensayo se lleva a cabo una rampa de tensión o deformación a velocidad constante en condiciones isotermas, lo que resulta de utilidad en la generación de representaciones tensión/deformación a través de las cuales se puede determinar el módulo de Young.

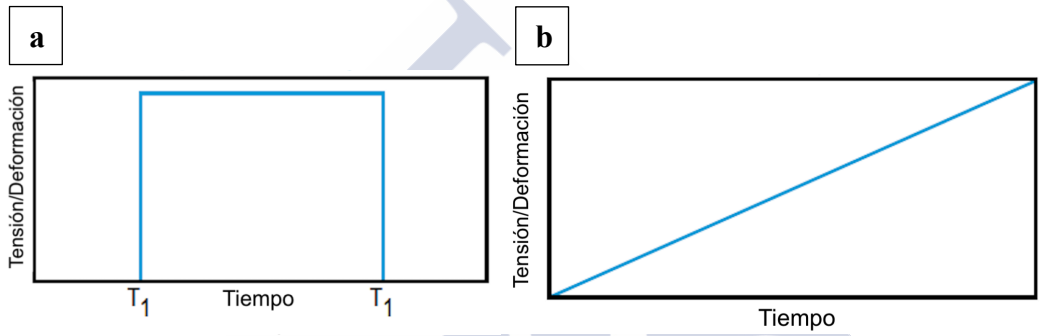


Figura 2.35. Representación del estímulo ejercido sobre una muestra en un ensayo de *creep/recovery* (a) y en un ensayo de velocidad de deformación o fuerza controlada (b) realizados en un DMA.

En lo que respecta a los modos de deformación más habituales empleados en DMA cabe destacar los siguientes:

- *Single/dual cantilever*: este es un ensayo de corte general válido para evaluar termoplásticos o elastómeros, así como la realización de estudios de curado en resinas termoendurecibles. En la realización de este montaje la muestra se afianza en los extremos mientras el centro es libre de vibrar. Puede realizarse con uno o dos puntos de flexión.
- *Flexión en 3 puntos*: en este ensayo la muestra se encuentra soportada en los dos extremos y se aplica una fuerza en la zona central. Se considera un modo puro de deformación ya que no existen efectos por el afianzamiento de la muestra.
- *Compresión*: en este ensayo la muestra se coloca sobre una superficie lisa fija y se aplica presión desde la parte superior con otro plato liso. Este método de ensayo ha sido el empleado en la elaboración de esta tesis, ya que resulta válido para materiales con un módulo elástico relativamente bajo como espumas y elastómeros.

- *Tracción*: en este ensayo la muestra se coloca en tensión entre dos abrazaderas, siendo una de ellas fija y la otra móvil. Si se realizan experimentos oscilatorios con este tipo de montaje debe prestarse especial cuidado a que durante la aplicación de la carga estática no se generen problemas de pandeo o deformación excesiva.

El equipo utilizado ha sido un Q800 de TA Instruments equipado con una geometría de compresión de 15 mm de diámetro con el que se han realizado dos tipos de ensayos sobre las estructuras de rGO: por una parte se han realizado ciclos de deformación por compresión empleando una velocidad de 3 %/min, y por otra parte, se han realizado ensayos sucesivos de *creep/recovery* sobre la misma muestra, donde esta ha estado sometida a valores de presión comprendidos entre 0.15 MPa y 1.20 MPa durante un minuto. Todos los ensayos se han llevado a cabo en condiciones isotermas a 25 ºC.

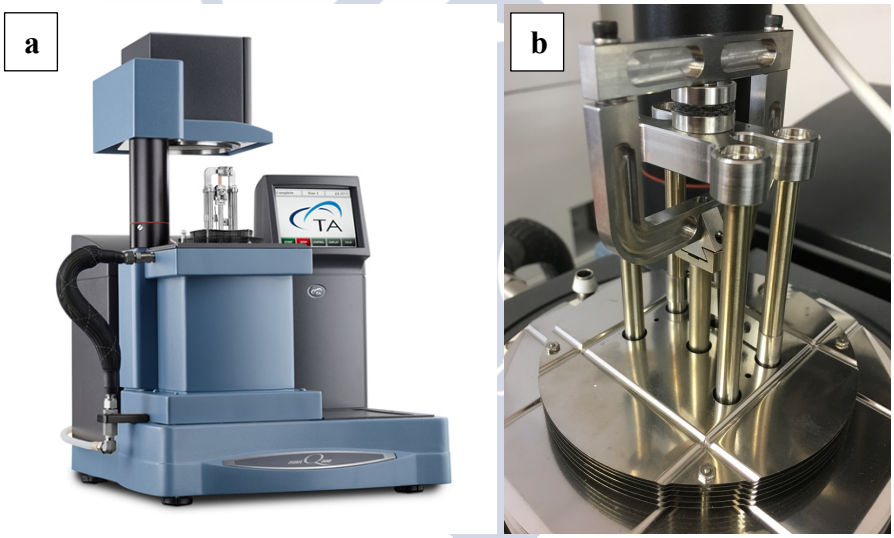


Figura 2.36. (a) Fotografía del DMA Q800 de TA Instruments empleado en la elaboración de la presente tesis. (b) Fotografía de la geometría de compresión utilizada durante el análisis de una estructura de rGO fabricada mediante impresión 3D.

2.3.10. Exfoliación por ultrasonidos

El procedimiento de separación de las láminas de GO del óxido de grafito de partida se ha realizado mediante tratamiento con ultrasonidos de alta potencia, donde se introduce una sonda, o *dedo,* en un recipiente que contiene el material a exfoliar. Este tipo de equipos permiten aprovechar de manera eficiente la energía acústica, ya que la transmisión se realiza de forma directa desde el generador de ultrasonidos hacia el material a través de la sonda, favoreciendo

de este modo la cavitación en el medio de exfoliación y existiendo una menor pérdida energética durante el proceso. Estos equipos permiten el intercambio de la sonda de ultrasonidos pudiendo variar de este modo la potencia del pulso de ultrasonidos aplicada. Adicionalmente, el equipo dispone de un selector de porcentaje de amplitud, el cual permite variar la frecuencia aplicada y, debido a que existe una relación directa entre la amplitud y la intensidad de sonicación, la potencia suministrada. El equipo también dispone de un selector del ciclo de pulso empleado, pudiendo ser regulable el porcentaje de tiempo que el equipo está aplicando energía al medio en cada ciclo.

El equipo empleado para la elaboración de esta tesis ha sido un sonicador Ikasonic U-200-S Control (figura 2.37 (a)) equipado con una punta de 7 mm de diámetro (figura 2.37 (b)). Esta configuración de equipo proporciona una potencia máxima de 300 W/cm^2 a una frecuencia de 24 kHz. Las experiencias realizadas se han llevado a cabo empleando pulsos semicontinuos, donde en el ciclo utilizado el 90% del tiempo se está promoviendo la exfoliación del material y un 10% del tiempo el equipo está apagado. Todo el proceso de exfoliación se ha llevado a cabo a máxima potencia durante 30 minutos empleando un volumen aproximado de 2 litros de óxido de grafito disperso en agua.

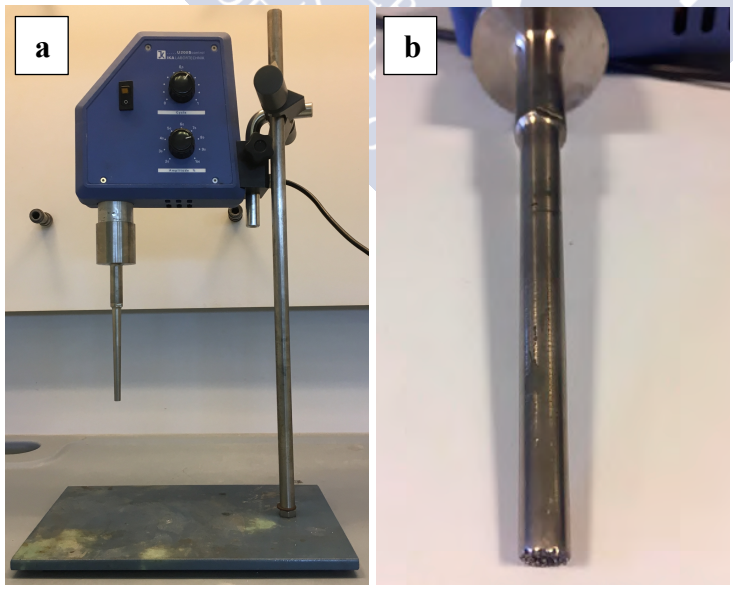


Figura 2.37. (a) Equipo de ultrasonidos Ikasonic U-200-S Control. (b) Punta de ultrasonidos de 7 mm.

Debido a los efectos de aumento de temperatura por fenómenos de cavitación al someter a ultrasonidos la muestra, es necesario colocar el recipiente en un baño de agua fría donde exista

renovación constante. De este modo se consiguen minimizar los posibles efectos de reducción térmica parcial a baja temperatura a los que podría estar sometido el óxido de grafeno durante el proceso de exfoliación, los cuales pueden ser de especial relevancia si el material se encuentra disperso en medio ácido, ya que podría producir un proceso reducción hidrotérmica del material [180].

2.3.11. Proceso de sinterización/reducción térmica

Una vez impresas las estructuras de Al_2O_3/GO y GO, y conformadas las barras de Al_2O_3/GO, se someten a un proceso combinado en el que se lleva a cabo la sinterización de la alúmina y la reducción térmica del GO a rGO.

Previamente a la realización del indicado tratamiento térmico se realiza un análisis dimensional de las estructuras y barras fabricadas, para cuantificar la contracción producida, así como el pesaje de estas para determinar las pérdidas de peso. Todas las muestras se colocan en crisoles de alúmina y se someten a procesos de tratamiento térmico diferenciados en función de sus constituyentes.

2.3.11.1. Obtención de estructuras y barras de Al2O3/rGO

El tratamiento combinado de reducción y sinterización se ha llevado a cabo empleando un horno de grafito Modelo HI-16L/17 de Pyrox Technologies.

Los ensayos se realizan bajo atmósfera de N_2, proporcionando unas condiciones ambientales reductoras al combinarse las trazas de oxígeno presentes en el gas y en el GO con el grafito que compone el interior del horno, dando lugar a CO.

Con el fin de purgar la posible humedad residual de las muestras o de las paredes del equipo, así como eliminar la mayoría del oxígeno presente en el medio que podría dar lugar a la combustión de las paredes de grafito, se realizan sucesivos ciclos de vacío y purga con N_2. Se ha considerado que no resulta relevante la humedad ni el oxígeno contenido en el horno

cuando se alcanza una presión de vacío menor o igual a $3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Tras alcanzar esta presión se vuelve a llenar el horno con N_2 y se ejecuta el ciclo de temperaturas establecido.

La rampa de temperatura tipo empleada es la mostrada en la figura 2.38, donde se emplea una velocidad de calentamiento de 2 ºC/min hasta 500 ºC, manteniendo esta temperatura durante 30 min con el objetivo de descomponer la HPMC y no afectar a la integridad de las piezas. Posteriormente, se emplea una velocidad de calentamiento de 5 ºC/min hasta 1600 ºC y se mantiene a esta temperatura durante otra hora. Durante este proceso se lleva a cabo la sinterización de la alúmina y la reducción térmica del GO a rGO. La velocidad de enfriamiento se ha establecido en 5 ºC/min hasta alcanzar temperatura ambiente.

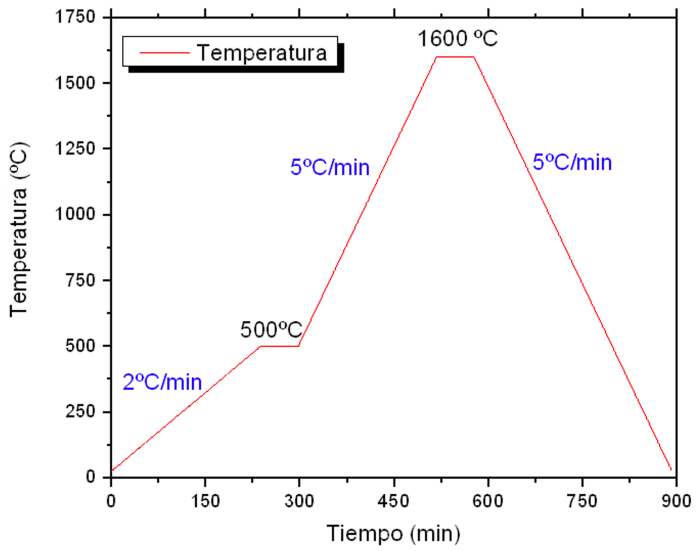


Figura 2.38. Diagrama del ciclo térmico empleado para la realización del proceso simultáneo de sinterización/reducción de las estructuras y barras de Al_2O_3/rGO.

La determinación de la temperatura máxima de compromiso entre sinterizado y reducción se ha llevado a cabo empleando el mismo tipo de hornos y de tratamiento térmico. Se han empleado temperaturas máximas de 1100 ºC, 1500 ºC y 1600 ºC, donde se han comparado la calidad del rGO obtenido mediante espectroscopía Raman. Durante los ensayos de determinación de la temperatura óptima para llevar a cabo este proceso se ha depositado únicamente GO en los crisoles de alúmina. Se ha tomado como base estudios llevados a cabo por diversos investigadores [181][182][183][184] en la consideración de la temperatura adecuada para la sinterización de la alúmina.

2.3.11.2.Obtención de estructuras de rGO

El proceso de reducción térmica de las estructuras fabricadas en base GO, tomando como base diversos trabajos de investigación [185][103], y con el objetivo de conseguir una relación C:O lo más alta posible, se ha llevado a cabo en un horno de tubo Thermolyne modelo 59300 equipado con un tubo de alúmina que permite alcanzar una temperatura máxima de 1700 ºC, donde se ha empleado atmósfera de Ar/H_2 con un contenido de un 5% en H_2. Debido a la gran capacidad reductora de esta atmósfera se ha utilizado una temperatura máxima de reducción a 1100ºC. La rampa de temperatura empleada, ilustrada en la figura 2.39, consta de una etapa de calentamiento a 10 ºC/min hasta alcanzar 1100 ºC, temperatura que se ha mantenido durante 1 hora, tiempo tras el cual se ha realizado un proceso de enfriamiento a 20 ºC/min hasta temperatura ambiente.

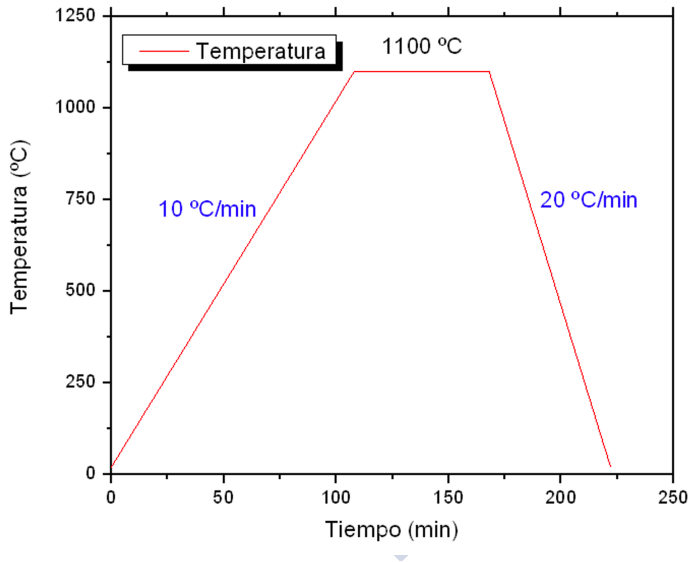


Figura 2.39. Diagrama del ciclo térmico empleado para la realización del proceso simultáneo de reducción de las estructuras de rGO.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA



Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

En este capítulo se exponen y analizan los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo de investigación. Inicialmente se muestra la metodología de fabricación del óxido de grafeno que se ha empleado como material de partida en la elaboración de las diferentes estructuras producidas mediante impresión 3D, así como la caracterización del material obtenido. Seguidamente, se expone la metodología de fabricación empleada para la obtención de estructuras 3D en base al óxido de grafeno producido, el cual se ha empleado como fase dispersa en la fabricación de materiales compuestos donde se ha empleado alúmina como fase matricial, así como la caracterización de estas. Finalmente, se presenta el método de producción mediante impresión 3D de estructuras en base óxido de grafeno donde no se han empleado ningún tipo de aditivos para tal fin, donde se ha llevado a cabo tanto la caracterización de las estructuras producidas como de las tintas empleadas.

3.1. SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Entre las diferentes rutas existentes para la obtención de grafeno, se ha escogido como método de producción su obtención a través del empleo de óxido de grafeno como precursor. Debido a la mayor distancia interplanar existente entre las láminas de óxido de grafito con respecto a la distancia que existe entre láminas de grafeno, mediante un método de exfoliación mecánica se consiguen separar con relativa mayor facilidad las láminas de óxido de grafeno que las de grafeno.

El método escogido para la obtención de óxido de grafeno ha sido a partir del proceso de síntesis química de óxido de grafito empleando una modificación del método elaborado por Hummers, Staudenmaier y Offeman [186]. Este procedimiento se basa en el poder oxidante del permanganato potásico ($KMnO_4$) empleado, así como en la síntesis de Mn_2O_7, el cual es un agente oxidante fuerte que permite llevar a cabo el proceso de oxidación del grafito a óxido de grafito de forma efectiva. Las reacciones principales que ocurren durante el proceso de síntesis son las expuestas a continuación:

$$KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K^+ + MnO_3^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^- \quad (3.1)$$

$$MnO_3^+ + MnO_4^- \rightarrow Mn_2O_7 \quad (3.2)$$

Mediante este procedimiento de oxidación se consigue la inclusión en el material grafítico de diversos grupos funcionales epoxídicos, grupos ácidos o hidroxílicos que promoverán una mayor repulsión entre las diferentes capas de óxido de grafeno que componen el óxido de grafito.

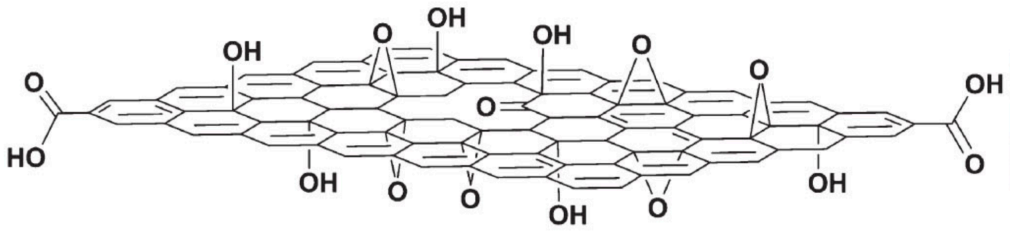


Figura 3.1. Representación del modelo teórico para el óxido de grafeno propuesto por Lerf-Klinowski. (Adaptado de [100] con permiso de John Wiley and Sons, licencia nº 4535490167291)

A pesar de que existen múltiples variaciones del método de Hummers', como la modificación del proceso de reacción mediante un pretratamiento con ácido [82], lo que permite obtener un mayor grado de oxidación del grafito mediante la formación de persulfato potásico al reaccionar con el ácido sulfúrico, debido a la mayor complejidad de estas rutas sintéticas y su mayor peligrosidad, ya que el empleo de este oxidante fuerte requiere la utilización de pentóxido de fósforo, que es un agente deshidratante, necesario porque el persulfato potásico reacciona violentamente con aniones de óxido de cloro en presencia de agua, y al alto rendimiento obtenido en el proceso de reacción, no se ha considerado necesario el empleo de este método habiéndose empleado una variación propia del método original.

El siguiente paso es la anulación de todos los reactivos empleados de forma que únicamente se disponga de una suspensión de grafito oxidado en agua, para seguidamente proceder a separar las láminas de grafeno oxidado mediante la aplicación de ultrasonidos. La última parte del proceso consiste en la reducción de las láminas de grafeno oxidadas para lo que se empleará un método de tratamiento térmico en horno de grafito y atmósfera de N_2.

El montaje necesario para llevar a cabo este proceso de fabricación consta de las partes expuestas en la figura 3.2, donde en un baño termostatizado con agitación, se ha introducido agua y se ha enfriado inicialmente a una temperatura inferior a 20 ºC. En este baño se introduce un balón de vidrio que debe poseer al menos una boca para la adición del material. Como

sistema de agitación se emplea una varilla metálica con aspas de teflón conectada a un sistema de agitación que permite al menos alcanzar 1000 r.p.m.

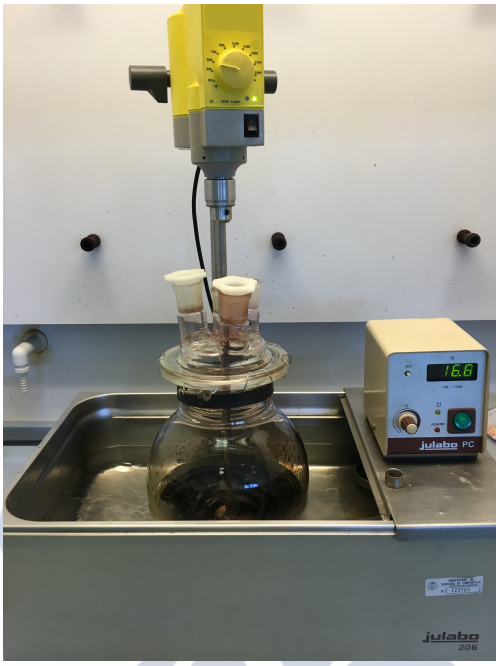


Figura 3.2. Montaje realizado para llevar a cabo el proceso de síntesis del óxido de grafito.

El procedimiento sintético empleado para la fabricación de 16 gramos de óxido de grafito, los cuales tras el proceso de dispersión mediante ultrasonidos se transformarán en aproximadamente 0.36 gramos de óxido de grafeno, ha sido el que se muestra continuación.

- En el interior de un balón de vidrio se realiza la mezcla de 10 g de grafito y 5 g de $NaNO_3$ en 229.6 mL de H_2SO_4 concentrado (96%). El baño termostatizado debe estar frío y lo más cerca posible de 0 ºC como medida de seguridad. La mezcla se mantiene agitando durante 30 minutos para asegurar que se alcanza la temperatura del baño en la mezcla.

- A continuación, se añaden lentamente 60 g de $KMnO_4$ asegurando que en ningún momento la temperatura supera los 20 ºC. Debido a la alta exotermicidad de este tipo de reacción, la adición se hará en un intervalo aproximado de 1 hora con agitación vigorosa, para asegurar que todo el calor desprendido se transmite al baño termostático. Durante el proceso de adición, el color del medio de reacción pasa de un color negro a un color verde oscuro, tal y como se muestra en la figura 3.3.

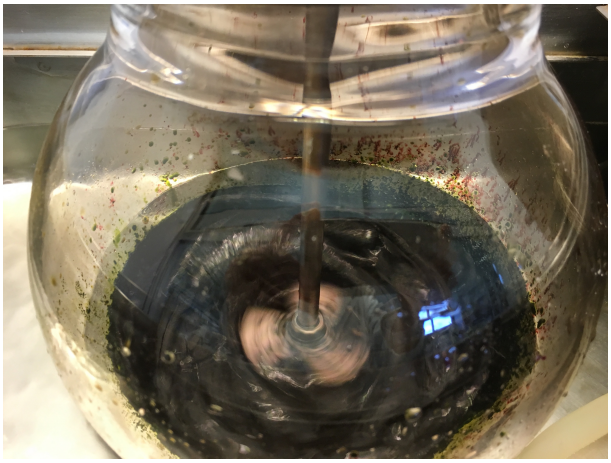


Figura 3.3. Aspecto del medio de reacción tras el proceso de adición de $KMnO_4$.

- Una vez finalizada la adición del $KMnO_4$ se mantiene agitada la mezcla durante aproximadamente 1 hora a una temperatura de 25 ºC. De este modo se asegura un mayor rendimiento en la reacción, consiguiendo una mayor transformación del $KMnO_4$ a Mn_2O_7.

- Seguidamente, se calienta la mezcla lentamente a 45 ºC y se mantiene a esta temperatura durante un mínimo de 2 horas. A medida que la reacción tiene lugar se produce un espesamiento y reducción de la efervescencia formándose una pasta de color marrón grisáceo, tal y como se muestra en la figura 3.4. Debido al desprendimiento de vapores de $KMnO_4$ durante el proceso de calentamiento, las paredes del balón pasan a tener un color rosáceo metálico. Esta etapa del proceso de síntesis debe realizarse de forma cuidadosa, ya que la alta reactividad del Mn_2O_7 puede ocasionar su detonación cuando se calienta a temperaturas superiores a 55 ºC o cuando se pone en contacto con compuestos orgánicos [187][188].



Figura 3.4. Aspecto del medio de reacción tras el proceso de calentamiento a 45 ºC.

- A continuación, se vierten 918.8 mL de agua destilada lentamente. Este proceso debe de realizarse cuidadosamente, ya que al entrar en contacto el agua con el H_2SO_4 no reaccionado causará una gran efervescencia y un aumento de temperatura que por motivos de seguridad no debería superar los 45 ºC. Se ha reducido la temperatura del baño unos 10 ºC antes de realizar esta etapa del proceso con el objetivo de evitar que la alta exotermicidad de la reacción provoque la detonación del Mn_2O_7. Una vez finalizada la adición del agua se mantiene la mezcla durante 1 hora a 45 ºC. En esta etapa de la síntesis el medio de reacción posee un color marrón, tal y como se muestra en la figura 3.5.

A pesar de que determinados autores [186] comentan que en esta etapa del proceso debería calentarse la mezcla a 98 ºC y mantenerse durante 15 minutos, se ha comprobado que debido a las condiciones ácidas del medio puede darse un proceso de reducción hidrotérmica catalizada en medio ácido [189] que podría promover la reducción del material eliminando los grupos funcionales existente en el GO, recuperando de este modo la estructura aromática y disminuyendo el rendimiento de la reacción.

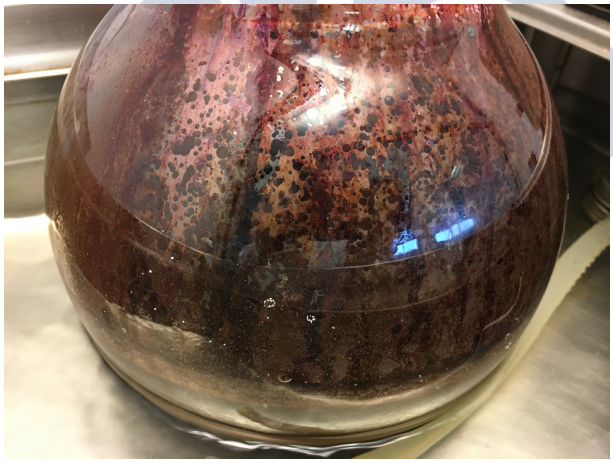


Figura 3.5. Aspecto del medio de reacción tras la etapa de adición de agua.

- El siguiente paso del proceso consiste en la dilución de la suspensión en 1400 mL de agua templada y 114.8 mL de H_2O_2 del 33 %, formándose una disolución de 3% de H_2O_2 puro, con el objetivo de llevar a cabo la reducción del permanganato y óxido de manganeso residual a sulfato de manganeso ($MnSO_4$), el cual se solubiliza en el medio. El color resultante de la suspensión es de un marrón claro tal y como se ilustra en la figura 3.6. Esta suspensión debe filtrarse mientras todavía se encuentra templada para evitar la precipitación de las sales solubles de ácido mellítico.



Figura 3.6. Aspecto del medio de reacción tras adicionar una disolución de H_2O_2 al 3%.

- Seguidamente, se realizan dos lavados empleando en cada uno 400 mL de agua destilada y 47 mL de HCl del 37% preparando de este modo una disolución del 5 % en peso de HCl. Este lavado con HCl permite eliminar el efecto de gelificación y suprimir los iones de los productos empleados. Finalmente, el objetivo es conseguir neutralizar el sólido sintetizado, para lo que se lava sucesivas veces empleando un montaje de matraz kitasato y embudo Büchner hasta que las partículas de pequeño tamaño consiguen taponar el filtro, el cual posee un diámetro medio de 43-38 μm. A partir de este punto se comienza a lavar el sólido mediante centrifugación a 3000 rpm durante 5 minutos hasta que el pH del sobrenadante alcanza un valor comprendido entre 4 y 5.



Figura 3.7. Aspecto del óxido de grafito durante el proceso de lavado por filtración.

Debido a la imposibilidad de alcanzar pH neutro empleando un número razonable de lavados mediante centrifugación, ya que tras 50 lavados el valor de pH no logra superar un

valor de 6, se adicionan unas pocas gotas de NH_3 hasta obtener un valor de pH = 7, puesto que existen dos efectos que dificultan alcanzar pH neutro durante el proceso de lavado. Por una parte, la ionización de los grupos carboxilo, y la presencia de grupos hidroxilo y fenol, provoca que el pKa del material se encuentre en torno a 4.3 [190]. Por otra parte, el proceso de gelificación del óxido de grafito durante el proceso de lavado dificulta sobremanera la realización de lavados efectivos que promuevan la desacidificación del medio [191]. La importancia de alcanzar un valor de pH neutro radica en, como se mostrará más adelante mediante mediciones de potencial zeta, alcanzar las condiciones idóneas de dispersión de las partículas de óxido de grafeno para obtener un mejor rendimiento en el proceso de exfoliación por ultrasonidos y un mejor desempeño durante el proceso de impresión.

En el proceso sintético mostrado, tras realizar el proceso de secado del óxido de grafito a 80 ºC durante 24 horas, se ha obtenido una masa total de 15,32 g con respecto a los 16 g esperados, obteniendo un rendimiento experimental del 95,75 %.

Los grupos funcionales epóxido, hidroxilo, carbonilo y carboxilo presentes en el óxido de grafeno que conforma la estructura del óxido de grafito obtenido, alteran las interacciones de van del Waals entre las capas de óxido de grafeno y confieren un cierto carácter hidrofílico al óxido de grafeno, facilitando el proceso de exfoliación en medio acuoso. Del mismo modo, cuando se eliminan dichos grupos funcionales mediante la reducción del óxido, éste se vuelve altamente hidrofóbico y forma aglomerados en agua [192]. El mencionado carácter hidrofílico del óxido de grafeno en medio acuoso, así como las fuerzas de repulsión generadas entre las láminas de óxido de grafeno que proporcionan una distancia interplanar comprendida entre 6 y 8 Å [86], pudiendo llegar a alcanzar hasta 12 Å [85][87], facilitan el proceso de exfoliación del óxido de grafito en óxido de grafeno.

El proceso de separación de las láminas de óxido de grafeno se realiza mediante el empleo de un dispositivo de generación de impulsos de ultrasonidos Ikasonic U-200-S de Ika Labortechnik, donde la masa total de óxido de grafito se dispersa en un volumen aproximado de 2 litros de agua destilada. En este medio se introduce un dedo de ultrasonidos de 7 mm de diámetro, y durante 30 minutos se aplica una potencia efectiva total de 300 W/cm^2 en un ciclo semicontinuo donde se emite el pulso de ultrasonidos durante el 90% del tiempo de exfoliación.

Finalmente, se centrifuga la dispersión obtenida a 3000 r.p.m durante 5 minutos. Tras el ciclo de centrifugado se retira el sobrenadante, el cual está formado por óxido de grafeno y agua, y se descartan el depósito. Este proceso se repite dos veces, comprobando que ya no se generan depósitos y la dispersión obtenida en el sobrenadante está formada íntegramente por GO y agua. La dispersión obtenida se ha comprobado que es estable durante meses, únicamente apreciándose una ligera decantación del material que se redispersa fácilmente con una agitación leve.

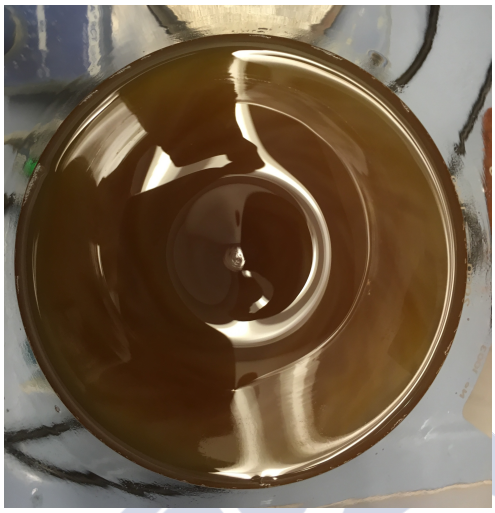


Figura 3.8. Vista superior de un vaso de precipitados mostrando el aspecto de la dispersión de GO obtenida tras el proceso de separación de dispersión por ultrasonidos.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

El proceso de caracterización del óxido de grafeno se lleva a cabo empleando las técnicas de análisis microscópico TEM y SEM, así como su estudio empleando las técnicas de espectroscopía Raman y análisis mediante difracción de rayos X (XRD).

3.2.1. Análisis microscópico

3.2.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para proceder a la observación mediante TEM la preparación de la muestra se lleva a cabo depositando una gota de una dispersión diluida de óxido de grafeno sobre una rejilla de carbono.

Mediante esta técnica de análisis microscópico se aprecia una estructura continua con apariencia sedosa, la cual, según diversos autores, es la correcta para la combinación de este tipo de material, preparación de muestra y técnica empleada [193][192]. Así mismo las láminas observadas poseen un tamaño variable, habiéndose establecido el tamaño medio de éstas en 1.4 μm, lo que indica que se produce un efecto de rotura de las láminas de grafito empleadas como material de partida (300 – 500 μm) durante el proceso de síntesis del GO. En las diversas imágenes mostradas en la figura 3.9 se aprecia una capa continúa de óxido de grafeno con aspecto sedoso, intercalada en ocasiones por láminas de óxido de grafeno de menor tamaño, este efecto ya ha sido observado con anterioridad por otros autores [194] y está condicionado principalmente por del método de dispersión empleado para el óxido de grafito.

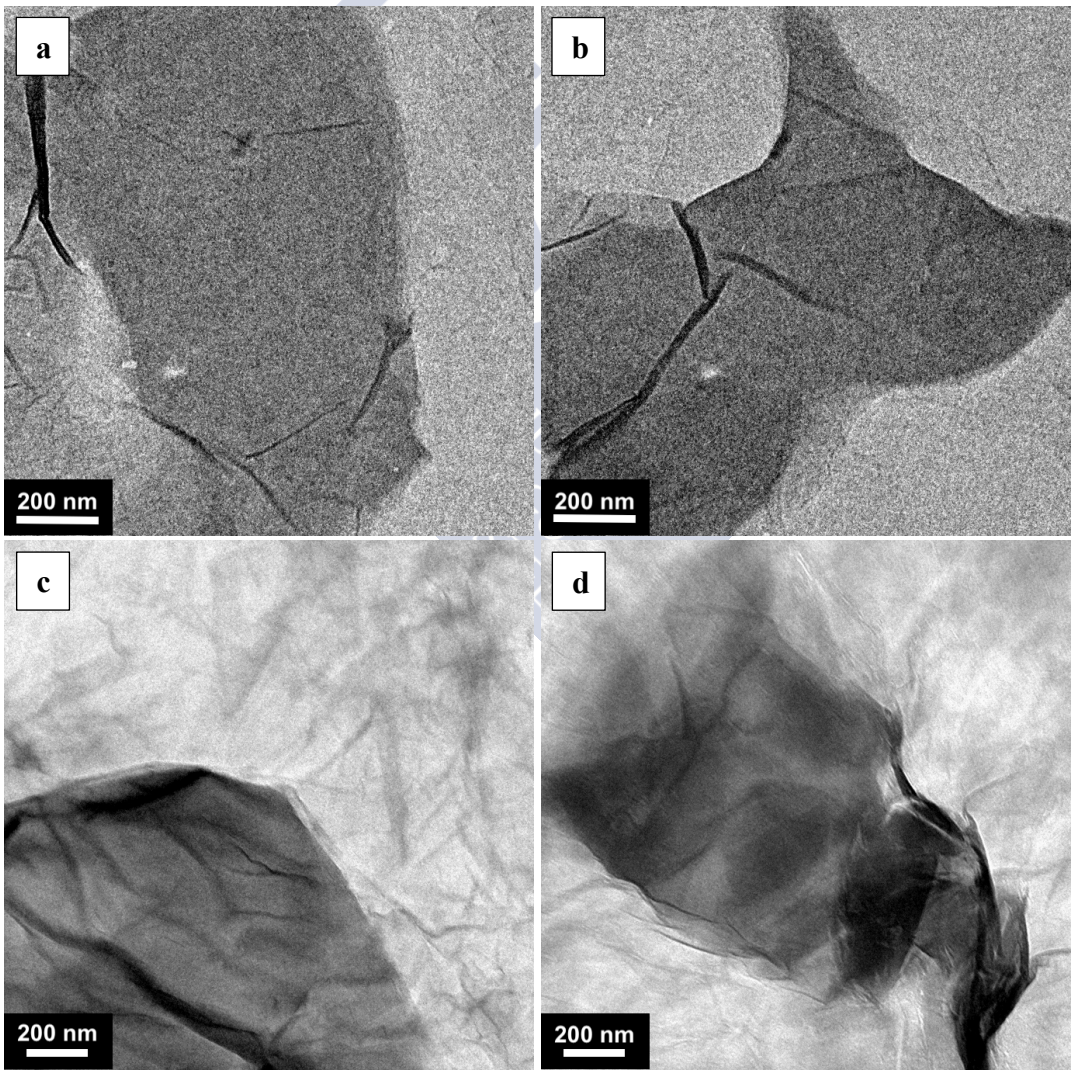


Figura 3.9. Diversas imágenes obtenidas mediante TEM mostrando la microestructura del óxido de grafeno, donde la estructura continua de aspecto sedoso que constituye el material se encuentra superpuesta por láminas de óxido de grafeno de menor tamaño.

3.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La preparación de las muestras para análisis mediante SEM se ha realizado depositando sobre un portamuestras de bronce una muestra de GO secada previamente a 60 ºC. Debido al fenómeno de aglomeración de las láminas de GO que se produce durante la eliminación del disolvente, este material se muele ligeramente y se pega con cinta de grafito al portamuestras.

La visualización del GO mediante esta técnica microscópica permite apreciar, tal y como se ilustra en la figura 3.10, diversos grupos de láminas, compuestas a su vez por aglomerados de pequeñas láminas de GO, tal y como ha podido observarse en el análisis mediante TEM en el apartado anterior. Estos aglomerados de láminas de GO siguen manteniendo la estructura sedosa típica del material.

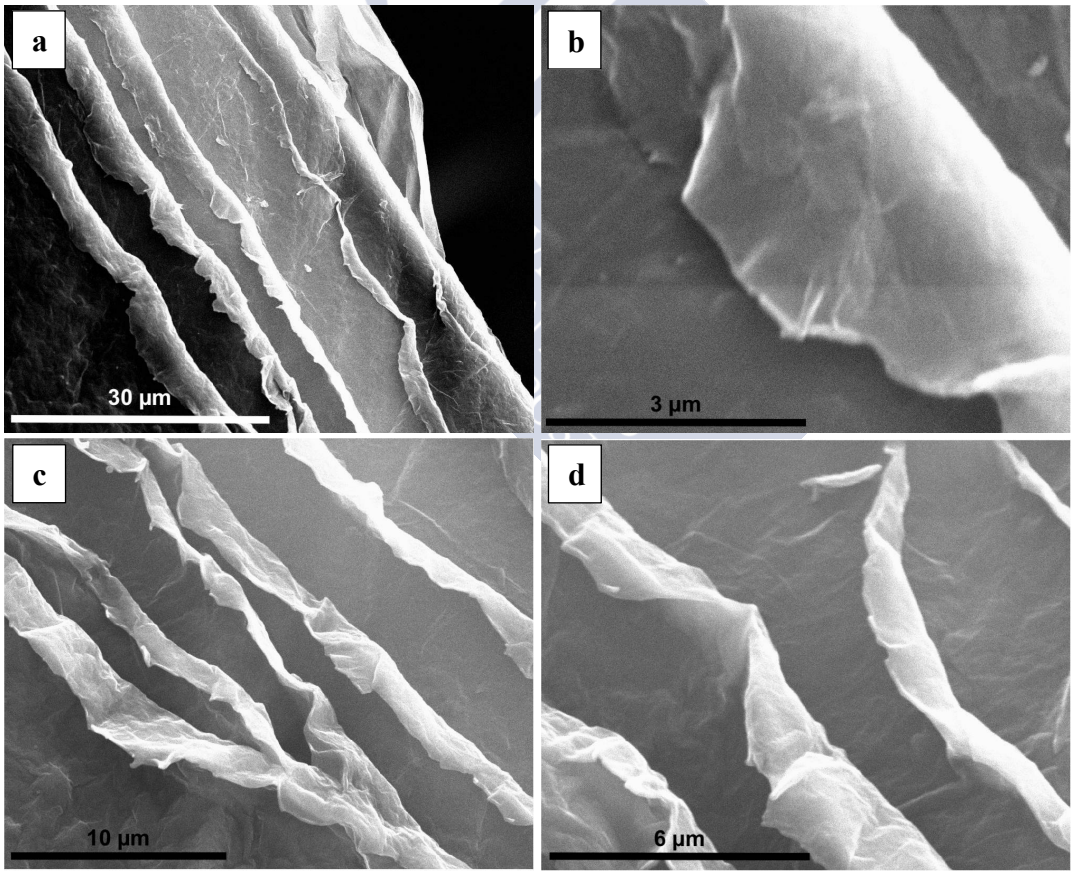


Figura 3.10. (a – d) Diversas fotografías ilustrando la aparición de aglomeraciones de láminas de GO obtenidas mediante SEM.

Con objeto de observar la influencia del método de preparación de la muestra a analizar, se deposita, y se deja secar a temperatura ambiente, una muestra de la dispersión de óxido de

grafeno sobre un soporte metálico de bronce. Se ha observado mediante SEM como se produce la contracción del material depositado durante el proceso de eliminación del disolvente, tal y como se ilustra en la figura 3.11. Mediante este procedimiento de preparación de muestra no se aprecia la presencia de aglomerados de láminas de GO.

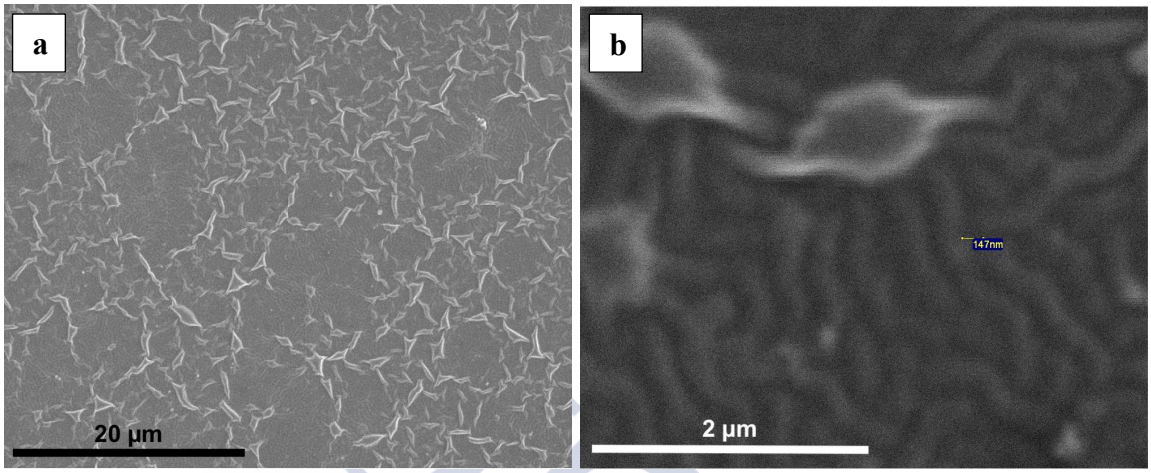


Figura 3.11. Imágenes obtenidas mediante SEM de una alícuota de la dispersión de GO depositada sobre un portamuestras y secada al aire.

3.2.2. Espectroscopía Raman

La calidad del GO producido se ha evaluado mediante la técnica de espectroscopía Raman. A partir de la relación entre intensidades de las bandas D y G puede determinarse el grado de desorden existente en el GO, y por tanto puede establecerse una base comparativa del número de defectos existentes en el plano basal de este material. La relación existente entre las intensidades de estas dos bandas del espectro Raman es el parámetro empleado por excelencia para evaluar el grado de desorden de todos los derivados de grafeno [195] [196]. En las muestras de GO analizadas, cuyos espectros se muestran en la figura 3.12, se han obtenido unas relaciones entre intensidades I_D/I_G con valores comprendidos entre 0.89 y 1.00, lo que indica la existencia de un gran número de defectos en el plano basal si se compara con el material grafítico de partida, cuya relación I_D/I_G obtenida ha sido de 0.055. Este mayor número de defectos se encuentra asociado con la inclusión en la estructura del material de diferentes grupos oxigenados durante el proceso de síntesis del GO.

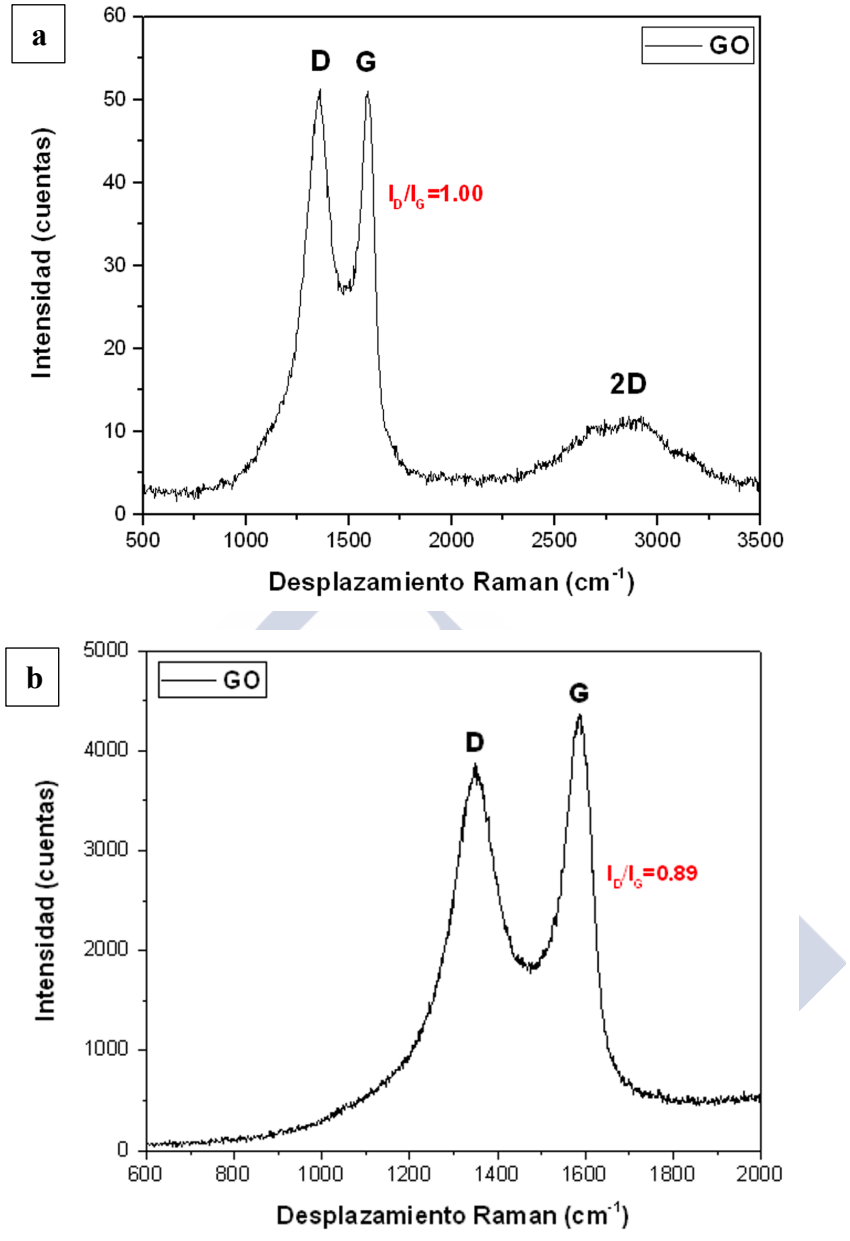


Figura 3.12. (a - b) Espectros Raman de diferentes muestras de óxido de grafeno.

El análisis del espectro Raman también proporciona información acerca del espesor del grupo de láminas de GO que componen cada una de las capas, donde en este caso, la mayor intensidad de la banda G (4680 cuentas) con respecto al grafito (2312 cuentas) indica que las capas que constituyen el material están compuestas por un menor número de láminas, fruto del proceso de exfoliación por ultrasonidos del material.

Por otra parte, el mayor desplazamiento Raman (ω) existente en la banda G del GO, con valores obtenidos comprendidos entre 1588 cm^{-1} y 1592 cm^{-1} es un claro indicativo de que este material posee en todos los casos un menor espesor de capa que el grafito empleado como material de partida (1580 cm^{-1}), fruto nuevamente del proceso de exfoliación del material.

El número de láminas de grafeno en cada aglomerado se puede determinar de forma aproximada mediante el parámetro *M* según se expone en el trabajo de Coleman y colaboradores [197], los cuales han determinado que el espesor del grupo de láminas de grafeno se puede obtener a partir de diferentes parámetros que conforman la banda 2D del espectro Raman [198]. Se realizará una estimación del número de láminas de GO mediante el empleo de este factor.

Este parámetro *M* está constituido por la relación entre dos intensidades en la banda 2D del espectro, donde se establece una relación entre el pico de la banda 2D del espectro del grafito de partida empleado, y el desplazamiento Raman del pico secundario de baja energía de la banda 2D de este material. Puesto que la observación de este parámetro es de difícil identificación, de forma habitual se estima que este pico secundario, denominado como hombro de la banda 2D, se encuentra desplazado en 30 cm^{-1} con respecto al pico de la banda 2D (figura 3.13) del siguiente modo:

$$\omega_{hombro,grafito} = \omega_{pico,grafito} - 30\ cm^{-1} \tag{3.3}$$

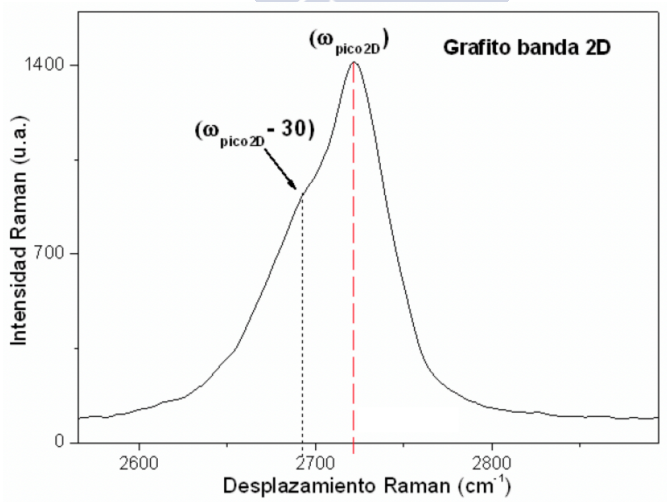


Figura 3.13. Ilustración del valor de desplazamiento Raman en torno al cual se encuentra la banda 2D y del hombro de baja energía de esta banda, la cual se localiza aproximadamente a 30 cm^{-1} de distancia en el desplazamiento Raman.

La expresión que establece el valor del parámetro *M* en base al ratio de intensidades de la banda 2D es la mostrada en la ecuación 3.4,

$$M = \frac{I_{Grafeno}(\omega_{pico,grafito})/I_{Grafeno}(\omega_{hombro,grafito})}{I_{Grafito}(\omega_{pico,grafito})/I_{Grafito}(\omega_{hombro,grafito})} \quad (3.4)$$

Donde:

$I_{Grafeno}(\omega_{pico,grafito})$, es la intensidad del espectro Raman del derivado de grafeno medido en el desplazamiento Raman determinado por el pico 2D del espectro del grafito de partida.

$I_{Grafeno}(\omega_{hombro,grafito})$, es la intensidad del espectro Raman del grafeno medida en el desplazamiento Raman del grafito a un valor 30 cm^{-1} menor del valor que el pico de la banda 2D.

$I_{Grafito}(\omega_{pico,grafito})$, es la intensidad del espectro Raman del grafito medida en el pico de la banda 2D.

$I_{Grafito}(\omega_{hombro,grafito})$, es la intensidad del espectro Raman del grafito medida a un valor 30 cm^{-1} menor que el valor del pico de la banda 2D.

El número de láminas (N_G) de derivado de grafeno que componen el aglomerado se puede determinar mediante el empleo del parámetro *M* según la expresión 3.5.

$$N_G = 10^{0.84M+0.45M^2} \quad (3.5)$$

Mediante el empleo de la ecuación 3.5 se obtiene para el GO sintetizado un valor del parámetro *M* comprendido entre 0.570 y 0.629, que mediante la aplicación en la expresión 3.5 permite obtener un valor aproximado de entre 4 y 5 láminas de GO en cada aglomerado.

3.2.3. Difracción de rayos X (XRD)

A través del análisis mediante difracción de rayos X de la muestra de GO obtenida también puede estimarse el número de láminas que componen cada aglomerado, así como la distancia interplanar existente entre cada lámina dentro de cada grupo de láminas. El

difractograma de partida obtenido se muestra en la figura 3.14, donde la muestra analizada ha sido secada previamente en estufa a 60 ºC, creando un film compuesto por la aglomeración de grupos de láminas de GO durante el proceso de pérdida de disolvente.

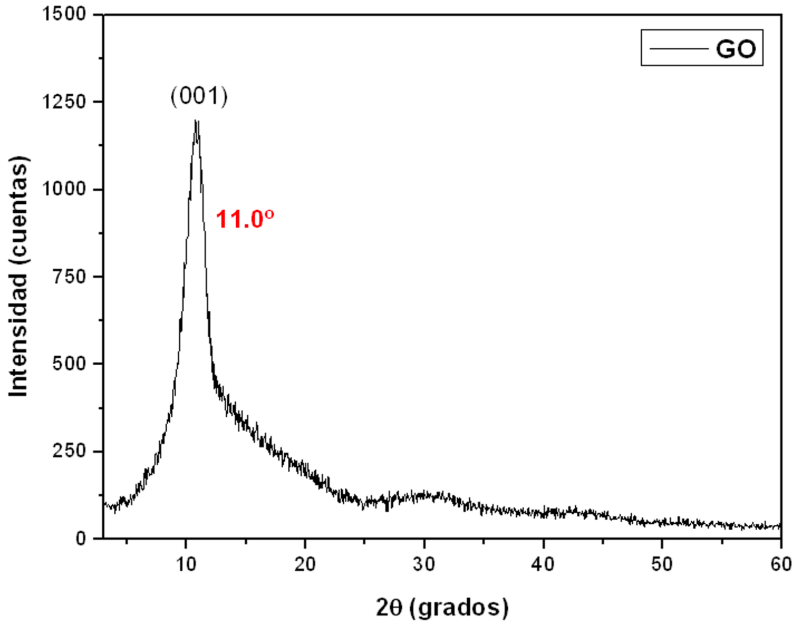


Figura 3.14. Difractograma de rayos X de un film de óxido de grafeno compuesto por una aglomeración de láminas de este material donde se observa la aparición de un pico de baja intensidad a 2θ =11.0º.

En el difractograma obtenido puede apreciarse la aparición de un pico de relativa baja intensidad en el plano (001) en torno a 2θ =11.0º, correspondiéndose con el difractograma habitual para este tipo de material [199]. Esta pérdida de intensidad en el pico de GO representa una notable pérdida de cristalinidad en comparación con el grafito empleado como material de partida (figura 3.15). Además, se aprecia una ausencia total del pico de grafito correspondiente al plano (002) que aparece en torno a 2θ = 26.4º, confirmando que se ha llevado a cabo la oxidación completa del grafito. El resto de los picos del grafito que aparece en el difractograma mostrado en la figura 3.15, correspondientes a los planos (100), (101) y (004), desaparecen completamente al llevar a cabo el proceso de oxidación del material.

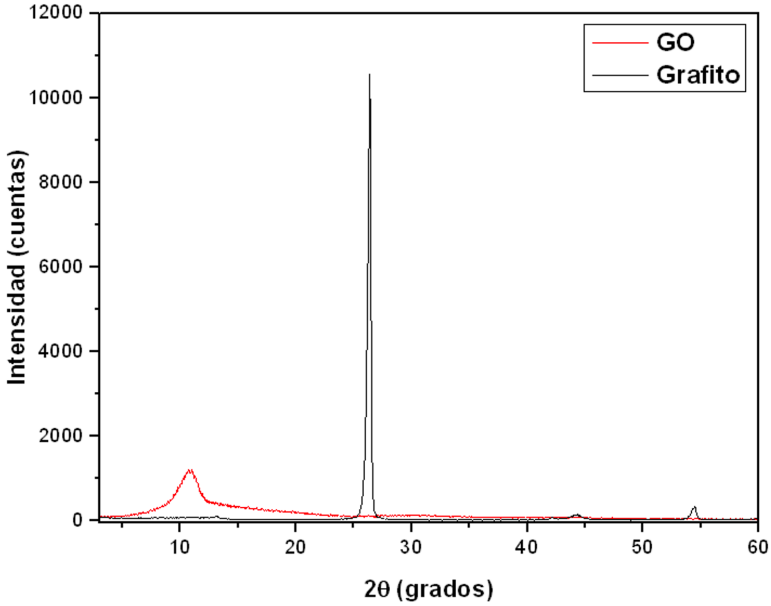


Figura 3.15. Difractograma de rayos X comparativo entre el grafito empleado como material de partida y del óxido de grafeno obtenido.

Debido al proceso de ordenamiento de los aglomerados de láminas de GO que se produce durante el secado del material, en un intento de reducción de la existencia de un plano cristalográfico preferente, la muestra se muele manualmente hasta obtener un fino polvo. Como puede observarse en la figura 3.16, la intensidad del pico a un ángulo aproximado de 2θ = 10.9º disminuye sobre una muestra molida hasta la práctica desaparición, indicando la ausencia del proceso de reordenación del material.

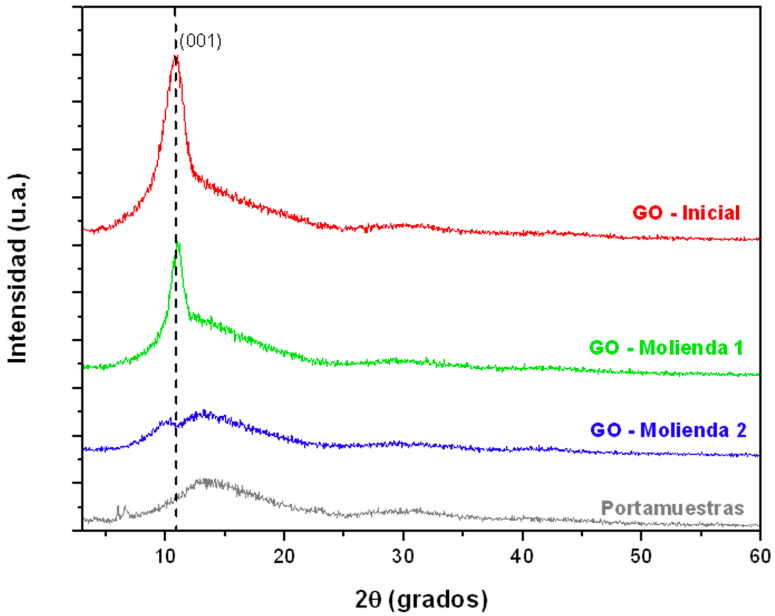


Figura 3.16. Difractogramas de rayos X del óxido de grafeno tras sucesivos procesos de molienda.

Mediante la aplicación de la ley de Bragg (ecuación 2.1) y la ecuación de Scherrer (ecuación 2.2), y con el objetivo de contrastar los resultados expuestos en el apartado anterior, se ha determinado la distancia interplanar entre láminas de GO, así como el número aproximado de láminas que componen cada aglomerado de GO mediante la siguiente expresión:

$$N = \frac{L}{d} \tag{3.6}$$

Donde:

L, es el espesor del dominio cristalino, también denominado aglomerado en el caso del GO al no poseer este material, técnicamente, cristalinidad.

N, es el número de láminas que componen cada dominio cristalino o aglomerado.

d, es la distancia interplanar.

Para el caso del grafeno, la constante de Scherrer (*K*) toma un valor de 0.89 [200][201], con lo que, tras emplear las ecuaciones anteriormente indicadas, se obtiene para el caso del GO una distancia interplanar comprendida entre 8.05 Å y 8.08 Å, coincidiendo con los resultados aportados por diversos autores [202][203], y unas dimensiones para cada aglomerado de láminas de GO comprendido entre 6.0 nm y 8.2 nm, correspondiéndose con unos agregados compuestos por entre 7 y 10 láminas de GO. Este valor difiere levemente del obtenido por la técnica de estimación empleada mediante espectroscopía Raman, posiblemente debido a que la metodología que emplea la técnica de espectroscopía Raman está elaborada expresamente para el análisis de grafeno, y no para la evaluación de su derivado oxidado. Aún así, entre ambas técnicas el resultado obtenido no difiere demasiado, poseyendo una mayor dependencia de las características de la muestra analizada que de la técnica empleada.

Comparando las características del grafito empleado como material de partida mostradas en el capítulo 2 con las del GO obtenido, se observa un notable aumento de la distancia interplanar desde 3.38 Å a un mínimo de 8.05 Å, fruto de la repulsión generada por la introducción de diversos grupos funcionales oxigenados. Así mismo, el espesor del dominio cristalino se reduce de aproximadamente 26 nm a unos 7 nm de media, mientras que el número de láminas por cada grupo se reduce unas 10 veces, de unas 70 en el caso del grafito a unas 7 de mínimo en el caso del GO, con lo que se verifica que el proceso de exfoliación del material

a partir del derivado oxidado del grafito se ya llevado a cabo de forma efectiva mediante el método expuesto en el apartado 3.1.

3.3. OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (rGO)

De los diversos métodos de reducción del óxido de grafeno a óxido de grafeno reducido se ha elegido una vía de procesamiento mediante reducción térmica, puesto que como se muestra en el apartado 3.5, este método permite realizar conjuntamente la sinterización del material cerámico empleado en la fabricación de composites y el proceso de reducción del óxido de grafeno. Este procedimiento presenta una significativa ventaja a cerca de la simplicidad y seguridad del mismo frente al empleo de agentes reductores químicos fuertes como pueden ser la hidrazina, el hidruro de litio o aluminio y sus derivados, además de no ser necesario realizar el proceso por vía húmeda, lo cual presenta una ventaja significativa en lo que se refiere al mantenimiento de la integridad de las estructuras fabricadas mediante impresión 3D, principalmente las producidas íntegramente con GO.

Como se ha expuesto en el apartado 2.2.11 se emplean diferentes hornos y procesos de reducción térmica en función del tipo de estructuras fabricadas. Previamente, como se expone en el apartado 3.4, se realiza un estudio sobre la calidad del rGO producido a partir de GO cuando se emplean diferentes temperaturas máximas de reducción en atmósfera de N_2 o de Ar/H_2. Estas temperaturas comprenden los 1100 ºC, 1500 ºC y 1600 ºC cuando se realiza el proceso de reducción en atmósfera de N_2, y a 1100 ºC cuando se lleva acabo en atmósfera reductora de Ar con un contenido del 5 % de H_2 en horno de tubo, con el objetivo de conseguir una relación C:O lo más alta posible [185][103].

Las etapas que tienen lugar durante el proceso de reducción han sido investigadas por diversos autores [204], los cuales indican que, cuando la muestra se encuentra a temperaturas inferiores a 200 ºC se lleva a cabo el proceso de eliminación del agua presente en el GO, a temperaturas comprendidas entre 500 ºC y 600 ºC se produce la eliminación de la mayor parte de los grupos hidroxilo y carboxilo, mientras que los restantes grupos hidroxilo y epóxido se eliminan gradualmente a temperaturas comprendidas entre 600 ºC y 1100 ºC.

3.4. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (rGO)

El proceso de caracterización y evaluación del óxido de grafeno reducido se lleva a cabo empleando la técnica de análisis microscópico SEM, con el objetivo de observar la microestructura del material y realizar además el análisis mediante EDS del rGO para comprobar el grado de reducción de éste. La evaluación de la calidad del rGO producido se ha realizado mediante espectroscopía Raman y difracción de rayos X (XRD).

3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El procedimiento de preparación de muestra para su visualización en SEM ha consistido en la colocación de un polvo molido de rGO sobre una cinta de grafito, la cual a su vez se ha pegado sobre un portamuestras de bronce. Siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2, a pesar del comportamiento de buen conductor eléctrico del óxido de grafeno reducido, la muestra se ha sometido al proceso de metalizado donde se ha depositado una fina capa de oro sobre ésta con el objetivo de hacerla más conductora y conseguir, de este modo, la mejor calidad de imagen posible al ser observada mediante SEM.

En la figura 3.17 se puede observar que el material presenta una microestructura irregular constituida por la superposición de diversas escamas del material, las cuales a su vez están constituidas por aglomerados de láminas de rGO. La estructura de este material difiere significativamente de la observada para el GO (figura 3.10), produciéndose la desaparición completa de la estructura continua con aspecto sedoso, esto es debido a dos efectos; por un lado a la reducción de la distancia interplanar de entre láminas fruto de la eliminación de los diferentes grupos óxido que forman parte del GO, y por otra parte, como indican algunos autores [205][206], durante el proceso de reducción también se da lugar un proceso de exfoliación debido a un aumento de la presión de vapor entre las láminas que componen el GO promovida por la evaporación súbita de las moléculas de agua que se encuentran intercaladas.

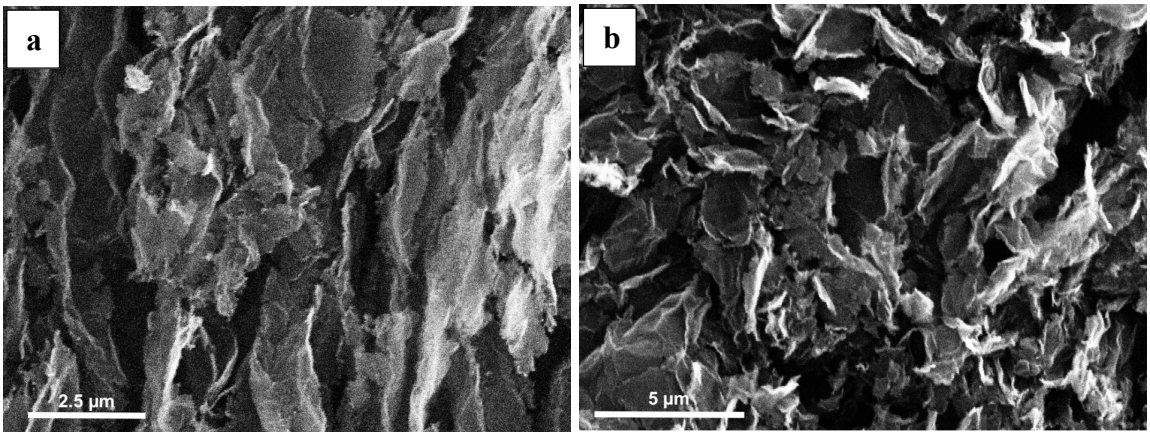


Figura 3.17. Imágenes de la microestructura del rGO obtenidas mediante SEM.

El análisis mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) de la superficie de la muestra (figura 3.18) permite observar una ausencia completa de oxígeno en ésta, pudiendo apreciarse únicamente la presencia de carbono, lo que permite garantizar que se ha llevado a cabo de forma completa el proceso de reducción del material de GO a rGO, con una eliminación completa de todos los grupos oxigenados generados durante el proceso de síntesis del GO.

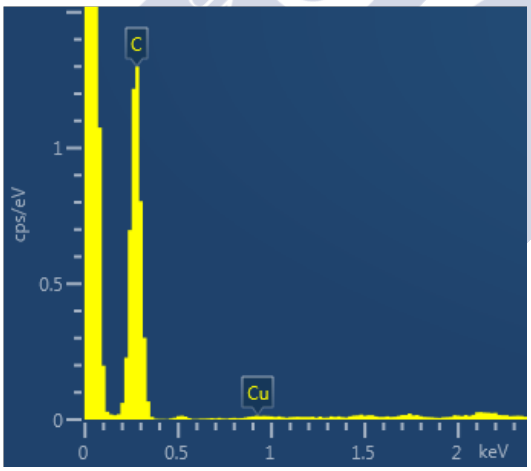


Figura 3.18. Espectro EDS de la superficie del rGO obtenido.

3.4.2. Espectroscopía Raman

El análisis del espectro Raman para diferentes muestras de rGO, obtenidas en horno de grafito bajo atmósfera de N_2 a distintas temperaturas de reducción, se muestra en la figura 3.19.

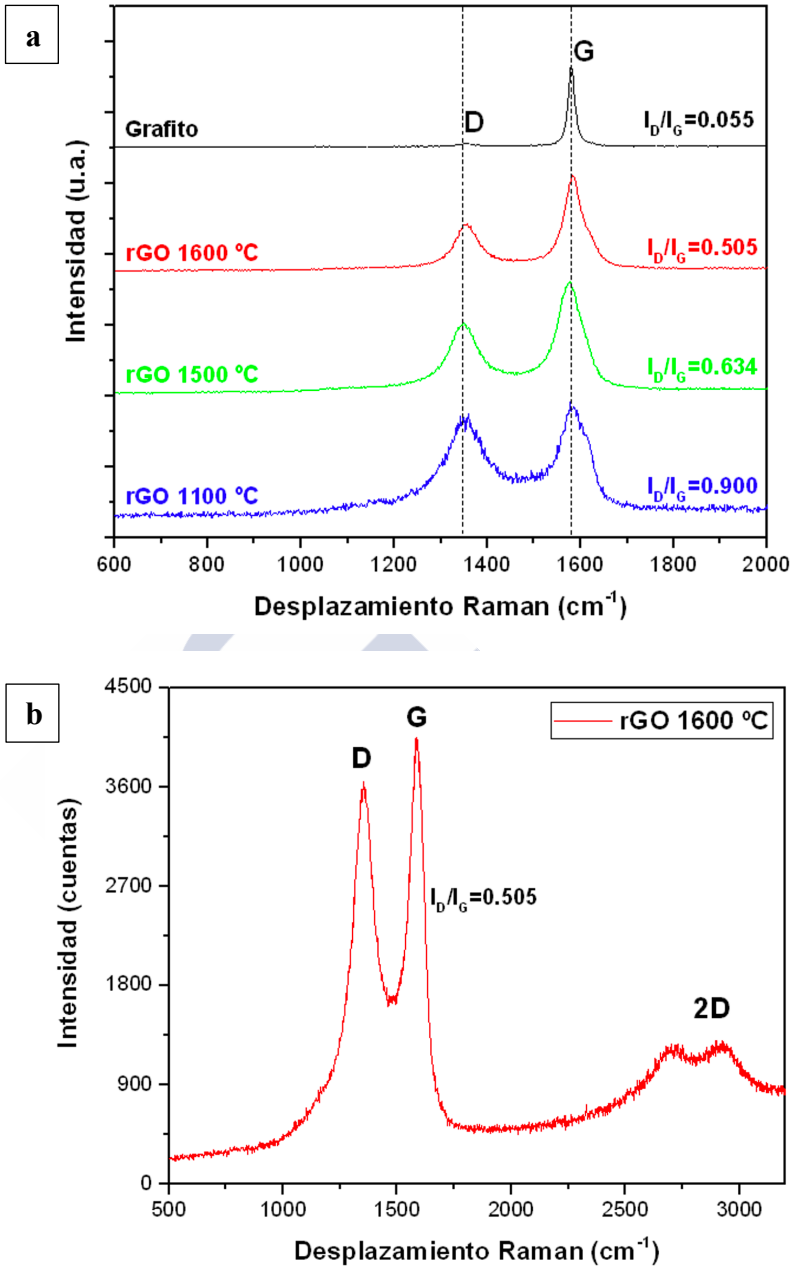


Figura 3.19. (a) Espectros Raman de las muestras de rGO obtenidas tras el proceso de reducción térmica en horno de grafito bajo atmósfera de N_2 empleando diferentes temperaturas de reducción. (b) Espectro Raman completo del rGO a 1600 ºC en horno de grafito bajo atmósfera de N_2.

El rasgo más destacable de los diferentes espectros obtenidos está relacionado con la variación en la intensidad de la banda G, donde se observa que todas las muestras de rGO, independientemente de la temperatura de reducción, poseen una menor intensidad en la banda G que la muestra de grafito. Esta banda está directamente relacionada con los modos vibracionales de los átomos de carbono que poseen hibridación sp^2, por tanto, es un indicativo de que las muestras de rGO poseen un menor número de láminas en cada aglomerado que el

grafito de partida. Por otra parte, en lo que respecta al grado de desorden de cada variante de rGO producida y que está representado por la banda D del espectro Raman, se observa que el grado de desorden disminuye a medida que se aumenta la temperatura de reducción, mostrando unos valores de I_D/I_G = 0.900 para una temperatura de reducción de 1100 ºC; I_D/I_G = 0.634 para una temperatura de reducción de 1500 ºC; y I_D/I_G = 0.505 para una temperatura de reducción de 1600 ºC. Aún así, la calidad del grafeno obtenido dista mucho de estar libre de defectos, no llegando a alcanzarse en ningún momento una relación I_D/I_G próxima a la del grafito de partida, el cual posee un valor de I_D/I_G = 0.055, y distando mucho de la del grafeno prístino [207]. Este hecho, mediante analogía con el procesado térmico de composites Al_2O_3/GO llevado a cabo por algunos autores [208], puede justificarse a través del empleo de ciclos de procesado térmico excesivamente largos y a altas temperaturas, lo que provoca una degradación estructural del GO.

El desplazamiento Raman en la banda G para las diversas variantes de rGO producidas, el cual como ya se ha comentado es altamente sensible para al número de láminas presentes en la muestra, difiere del valor obtenido de 1580 cm^{-1} para el grafito de partida, encontrándose en torno a 1583 cm^{-1}, correspondiéndose este valor con un valor típico [209][210] de grafeno con un bajo número de láminas, comúnmente denominado FLG (*few layer graphene*) por sus siglas en inglés. Este valor concuerda con el cálculo realizado mediante el empleo de las ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5 donde se obtienen, independientemente de la temperatura de reducción empleada, aglomerados compuestos por entre 3 y 4 láminas de rGO.

Por otra parte, el espectro Raman del proceso de reducción de GO a rGO llevado a cabo en horno de tubo a 1100ºC en atmósfera reductora de Ar/H_2 se muestra en la figura 3.20.

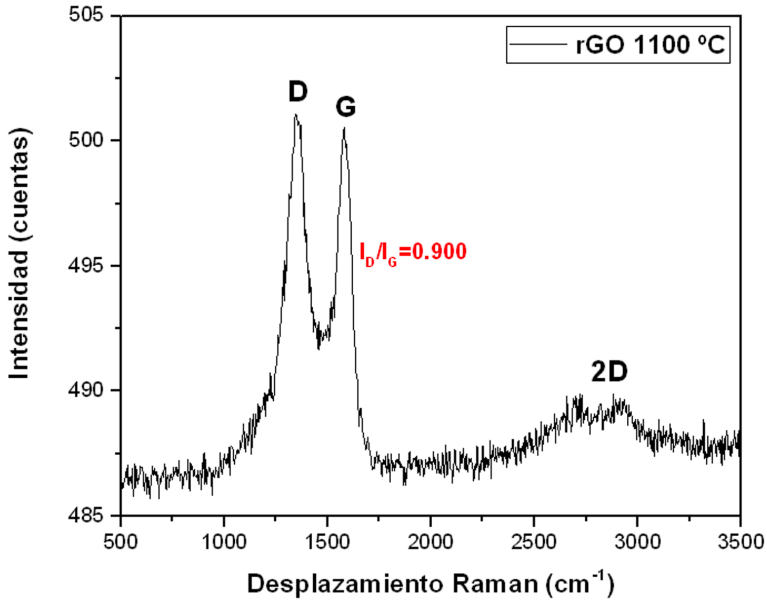


Figura 3.20. Espectro Raman del rGO obtenido tras reducción térmica a 1100ºC en horno de tubo bajo atmósfera de Ar/H_2.

En este caso se observa un mayor grado de desorden en el material obtenido, presentando un valor de I_D/I_G = 0.900, lo que es un indicativo de un mayor número de defectos en esta muestra que en la producida a 1600ºC en atmósfera de N_2, posiblemente fomentada por el empleo de una mayor velocidad de calentamiento en este proceso de reducción. Con respecto al desplazamiento Raman de la banda G, se ha obtenido un valor de 1583 cm^{-1}, confirmando la obtención de aglomerados con un bajo número de láminas, lo que puede comprobarse mediante el empleo de las ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5, cuya resolución indica la presencia de aglomerados formados por 4 láminas de rGO.

3.4.3. Difracción de rayos X (XRD)

Un método de corroborar la presencia de aglomerados de rGO con un bajo número de láminas es a través de la comprobación del nivel de pérdida de cristalinidad del material mediante difracción de rayos X. En la figura 3.21b puede observarse que el pico de grafito en el plano (002) que aparecía a 2θ = 26.4 º se reduce significativamente, llegando casi a su desaparición, lo que indica una ausencia clara de ordenación en los apilamientos de las láminas de grafeno dentro del material debido a la pérdida de cristalinidad del mismo [112]. Todavía se observa una reminiscencia del pico grafítico en el plano (002), posiblemente debida a un leve

efecto de reagregación durante el procesado de la muestra debido a un proceso de grafitización de una pequeña parte del material durante la etapa de reducción térmica. Los resultados de difracción de rayos X son comparables, tanto en el rGO obtenido a 1600 ºC en atmósfera de N_2 como en el obtenido a 1100ºC en atmósfera de Ar/H_2.

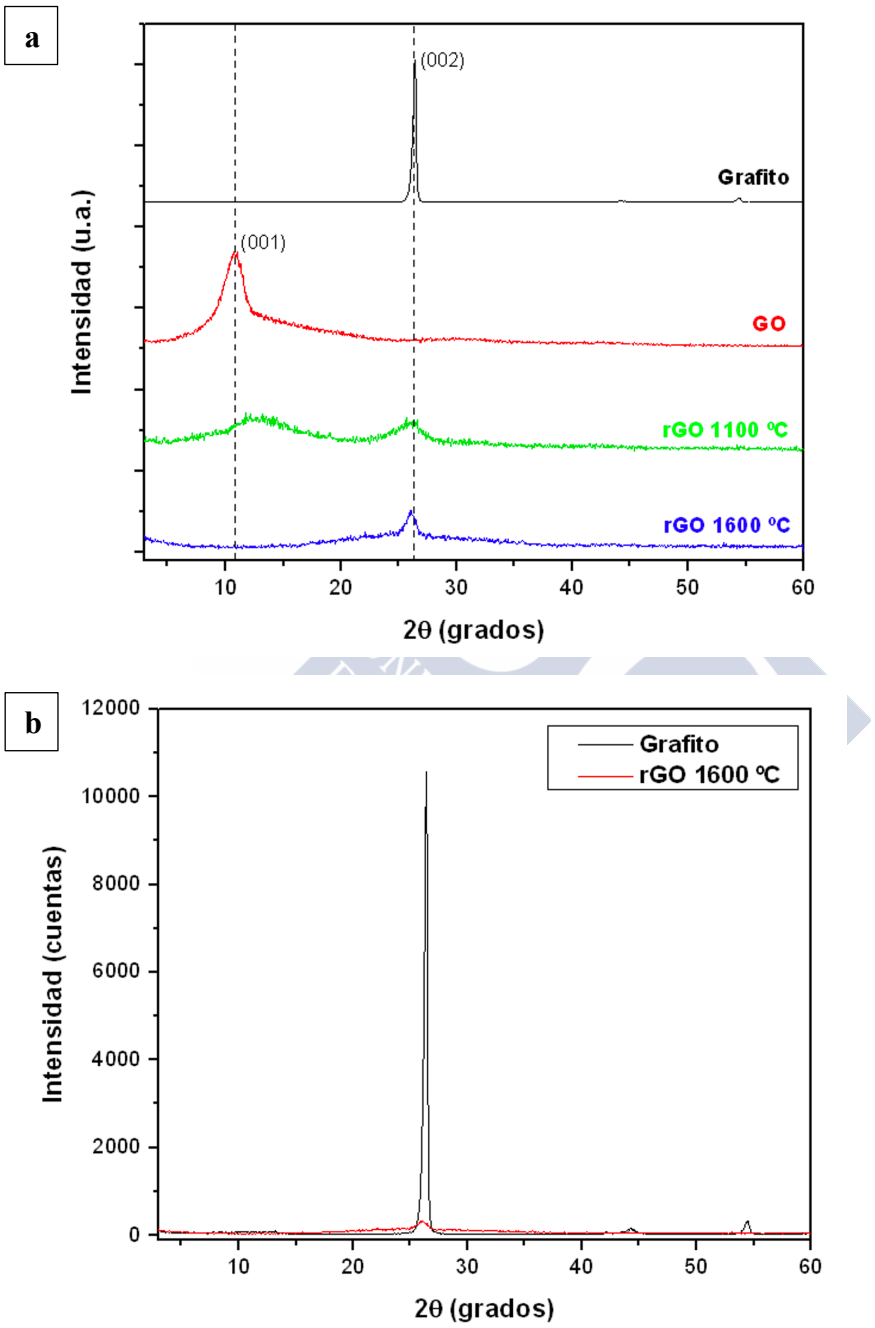


Figura 3.21. (a) Difractograma de rayos X del GO, el rGO obtenido a diferentes temperaturas y el grafito empleado como material de partida y el GO, donde se aprecia una pérdida prácticamente completa de cristalinidad tras el proceso de reducción térmica. (b) Difractograma de rayos X mostrando la relación entre intensidades del grafito y el rGO a 1600 ºC.

La metodología llevada a cabo en el apartado 3.2.3 para determinar el número de láminas en cada aglomerado y la distancia interplanar entre éstas no se puede emplear en este caso para obtener valores relativamente fiables debido a la presencia de una gran cantidad de ruido en la señal.

3.5. FABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS Al_2O_3/rGO MEDIANTE IMPRESIÓN 3D

En este subapartado se presenta el procedimiento de fabricación de las estructuras producidas mediante impresión 3D empleando como material de partida un composite de alúmina y óxido de grafeno. Se expone la metodología llevado a cabo para la fabricación de la tinta utilizada en la elaboración de las estructuras de Al_2O_3/GO, así como su caracterización en base a una adecuada capacidad de impresión. Finalmente, se muestra el procedimiento de impresión empleado para la producción de las estructuras, donde, a través de un proceso simultáneo de sinterización y reducción térmica, permite la obtención de estructuras en base Al_2O_3/rGO con la morfología deseada.

3.5.1. Fabricación y caracterización de la tinta de material compuesto Al_2O_3/GO

La elaboración de la tinta de material compuesto alúmina y óxido de grafeno se ha efectuado mediante el empleo de las diversas materias primas expuestas en el capítulo 2. La fabricación ha consistido en la mezcla de alúmina, HPMC, PEI y óxido de grafeno en diferentes proporciones con el objetivo de preparar tintas coloidades acuosas de alúmina con contenidos variables de GO del 0.5, 1 y 5 % en peso en base alúmina, mediante el empleo de una misma metodología en la fabricación de las diferentes tintas, y tomando como base el procedimiento llevado a cabo por otros investigadores en la elaboración de tintas en base alúmina [182].

Aproximadamente 20 g de Al_2O_3 en polvo, cuyas propiedades se encuentran reflejadas en el apartado 2.2.2, se mezclan las diferentes proporciones en peso de GO (0.5 ,1 y 5 % en base alúmina) tomando como material de partida suspensiones estables de GO con una concentración comprendida entre 30 y 40 g/L con pH = 4. Como ha podido comprobarse, estas

suspensiones de GO permanecen estables durante varias semanas sin mostrar indicios de precipitación de las láminas de GO, este fenómeno ha sido estudiado por varios investigadores [211][212][190], los cuales han conseguido corroborar la existencia de un fenómeno de estabilización electrostática entre las láminas de GO mediante mediciones de potencial zeta a diferentes valores de pH, habiéndose obtenido dispersiones estables de GO en medios ácidos y neutros donde los valores absolutos de potencial zeta han sido > 30 mV. Una vez que se ha llevado a cabo la mezcla de los dos componentes, se homogeniza un mínimo de 3 veces en una mezcladora orbital (ARE-250, Thinky, USA) empleando ciclos de 2 minutos a 1800 r.p.m. En todas las etapas de mezclado se ha asegurado la homogeneización completa de los materiales, presentando la tinta, en las diferentes etapas del proceso de elaboración, una ausencia total de grumos compuestos por aglomeraciones de partículas, repitiendo los ciclos de mezclado tantas veces como sea necesario hasta obtener una homogeneidad total. En esta etapa del proceso de elaboración, la tinta adquiere una tonalidad grisácea tal y como se ilustra en la figura 3.22b como consecuencia de la adición del GO, de color negro, sobre la alúmina, de color blanco.

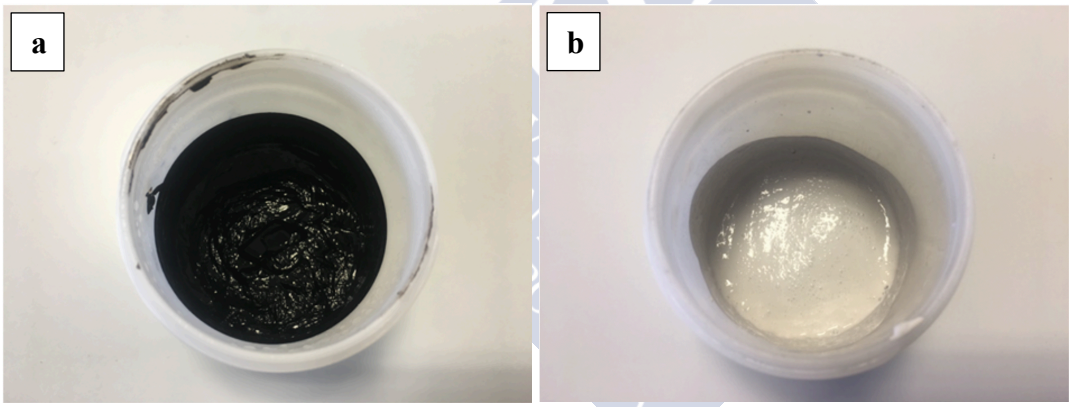


Figura 3.22. (a) Suspensión acuosa de GO. (b) Tinta Al_2O_3/GO con un contenido en GO del 1%.

La suspensión obtenida se concentra, mediante evaporación del agua a temperatura ambiente, hasta alcanzar un contenido del 50 % de alúmina en volumen, repitiendo el proceso de mezclado entre cada etapa de evaporación para mantener la homogeneidad de la tinta. Una vez alcanzada la concentración deseada se añade un 0.13 % en peso con respecto a la alúmina de HPMC, cuyas propiedades se encuentran reflejadas en el apartado 2.2.3, con el objetivo de aumentar la viscosidad de la tinta, repitiendo tras la adición de este componente el proceso de mezclado de la tinta durante 2 minutos a 1800 r.p.m. La mezcla de materiales se deja reposar durante 60 min, durante los cuales se produce una ligera expansión del volumen de la tinta como consecuencia del efecto de inclusión de la red polimérica entre las partículas de alúmina.

A continuación, se añade un 0.17 % en peso con respecto a la alúmina de PEI, cuyas características se muestran en el apartado 2.2.4, con motivo de facilitar la gelificación de la suspensión debido al efecto ligante que ejerce este floculante catiónico polielectrolítico entre las diversas partículas que componen la tinta. Por último, se repite el proceso de mezclado durante 2 min a 1800 r.p.m tras la adición de este último componente.

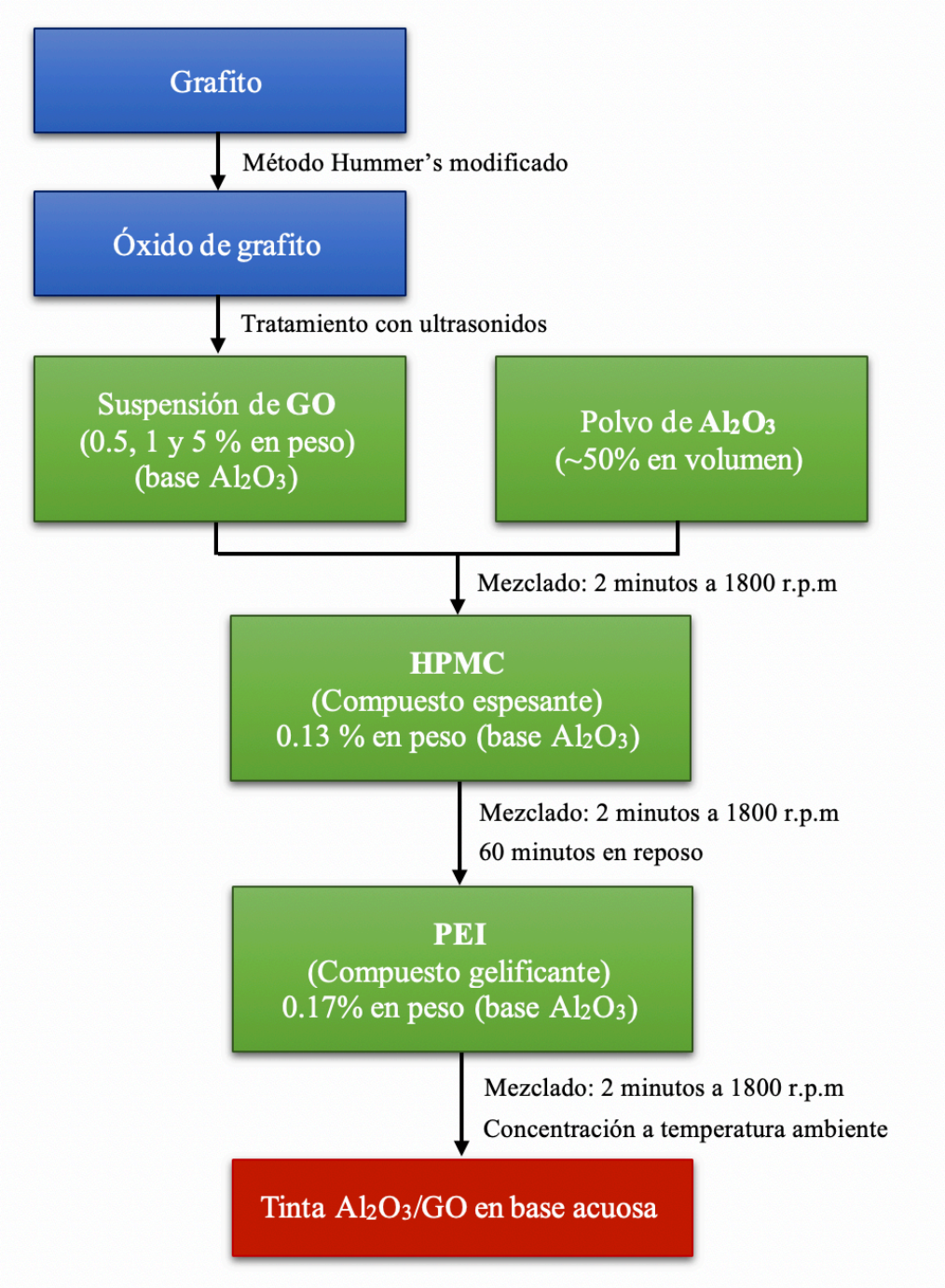


Figura 3.23. Esquema del procedimiento llevado a cabo para la elaboración de las tintas de Al_2O_3/GO.

El proceso final de ajuste de la viscosidad de la tinta a las condiciones de impresión utilizadas se realiza mediante la evaporación del agua contenida a temperatura ambiente, seguido de diversos ciclos de mezclado de 2 minutos de duración a 1800 r.p.m. hasta obtener una homogeneidad total de la mezcla. En el caso de que la tinta no posea un aspecto completamente uniforme, la mezcladora orbital empleada permite realizar ciclos de desaireación de la tinta, favoreciendo de este modo la eliminación de las burbujas de aire que puedan quedar ocluidas durante el proceso de mezcla, mejorando de este modo la calidad de la tinta. El ciclo habitual de desaireacion empleado es de 2 minutos de duración a 500 r.p.m. La figura 3.23 resume de forma esquemática las etapas principales del proceso de fabricación de la tinta.

Es importante indicar que los porcentajes teóricos de GO empleados sobre el total de la mezcla en las diferentes tintas fabricadas han sido de un 0.496, 0.987 y 4.75 % en peso tras la adición de un 0.5, 1 y 5 % de GO en base alúmina respectivamente. Puesto que los valores teóricos de contenido en GO en las tintas son muy próximos a los utilizados en base alúmina, por facilidad y claridad en la identificación de las tintas elaboradas, se empleará durante el desarrollo de la tesis la terminología de 0.5, 1 y 5 % de contenido total en GO para la identificación de las diversas tintas producidas.

3.5.1.1. Análisis reológico

El estudio de la adecuación de la tinta formulada a las condiciones de impresión empleadas se ha llevado a cabo a través de la simulación del proceso de impresión mediante análisis reológico. Como se comprobará más adelante, la adición de GO sobre la alúmina afecta notablemente sobre las propiedades reológicas de la tinta resultante con respecto a una formulación que emplease únicamente alúmina.

La figura 3.24 ilustra los resultados de la realización de diversos ensayos de flujo sobre tintas de Al_2O_3/GO con diferentes contenidos en GO según lo expuesto en el apartado 2.3.4. Se aprecia que todas las tintas analizadas poseen un comportamiento similar, presentando un descenso acusado de la viscosidad aparente a valores bajos de velocidad de cizalla (*shear rate*), estabilizándose en un valor mínimo a partir de 40 s^{-1}. Este tipo de comportamiento, donde la

viscosidad aparente disminuye a medida que aumenta la velocidad de deformación se denomina de adelgazamiento por cizalladura o *shear thinning* y es típico de los fluidos pseudoplásticos.

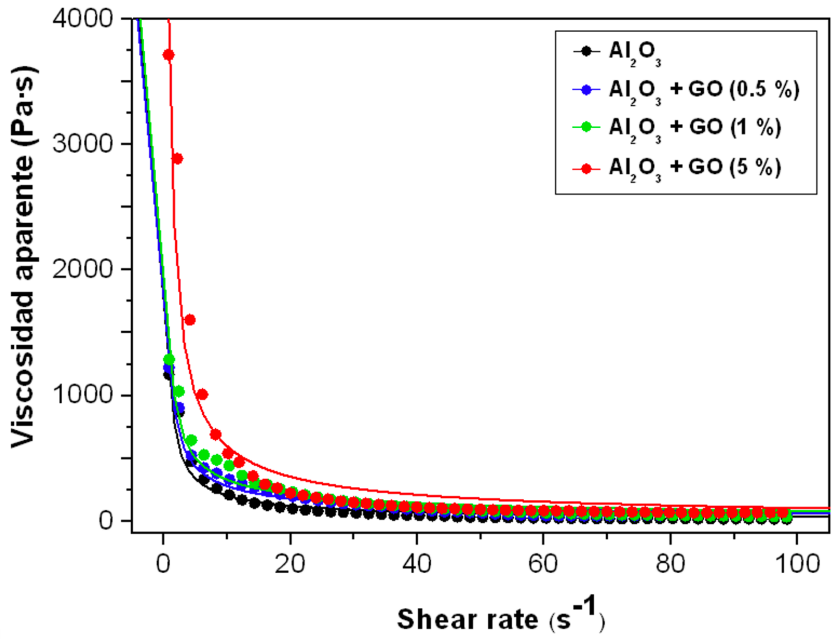


Figura 3.24. Ensayos de flujo de las diversas tintas de Al_2O_3/GO elaboradas con contenidos en GO comprendidos entre 0 y 5 % donde se evalúa la viscosidad aparente de la tinta en función del *shear rate*.

El valor al cual se estabiliza la disminución de viscosidad varia en función del contenido en GO adicionado, siendo mayor cuanto mayor sea éste, obteniéndose, así mismo, mayores valores de viscosidad cuanto mayor sea la cantidad de GO contenida en la tinta. Este comportamiento puede estudiarse mediante modelización matemática, donde los datos obtenidos se adecuan, con relativa buena calidad en el ajuste, a una adaptación de ley de la potencia de Ostwald-deWaele en base a la ecuación expuesta en la tabla 2.4, de modo que permita la obtención de una relación directa entre la viscosidad y el *shear rate*:

$$\mu = K \cdot |\dot{\gamma}|^{n-1} \tag{3.7}$$

Los valores obtenidos de los parámetros que constituyen esta ecuación mediante la linealización de ésta, así como la calidad del ajuste para cada tipo de tinta analizada, se representan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Parámetros de ajuste con respecto a la ley de la potencia de Ostwald-de Waele y coeficientes de correlación para las diferentes tintas Al_2O_3/GO elaboradas.

Contenido en GO (%)	Parámetros de ajuste		R^2
	K (Pa·s^n)	n	
0	1092	0.27	0.934
0.5	1174	0.38	0.965
1	1309	0.41	0.923
5	3349	0.25	0.923

En base a los datos expuestos puede observarse que todas las tintas elaboradas poseen un comportamiento pseudoplástico puesto que el índice de comportamiento de flujo (n) posee un valor menor que 1. Por otra parte, el ajuste realizado posee una relativa buena calidad, habiéndose obtenido en todos los casos valores del coeficiente de correlación (R^2) superiores a 0.9. Por último, se aprecia una relación directa entre el índice de consistencia de flujo (K) y el contenido en GO empleado en cada tinta. Estos valores varían entre 1092 Pa·s^n, en el caso de la tinta donde no se ha adicionado óxido de grafeno, hasta un valor de 3349 Pa·s^n, para la tinta que posee un 5% de GO. Así mismo, estos valores de K están relacionados con los valores obtenidos de viscosidad aparente a bajos valores de *shear rate*, siendo mayor este valor para el caso de la tinta en la que se ha utilizado un 5% de GO y reduciéndose proporcionalmente a medida que disminuye el contenido en GO empleado. En la figura 3.24 se aprecia que la tinta con un contenido del 5% en GO posee, con respecto a la tinta que no emplea GO, una viscosidad aparente prácticamente un orden de magnitud superior en el valor inicial de *shear rate* analizado (0.01 s^{-1}).

El análisis llevado a cabo permite obtener un indicativo de las condiciones a emplear para llevar a cabo el proceso de impresión con las tintas elaboradas, siendo necesario emplear una mayor presión en la jeringa a medida que se emplean tintas con un mayor contenido en GO, con el objetivo de obtener una velocidad de extrusión similar en todos los casos.

La figura 3.25 muestra los resultados obtenidos para los módulos elástico (G') y viscoso (G'') tras la realización de los ensayos oscilatorios, donde se han llevado a cabo variaciones

sobre el esfuerzo de cizalla (*shear* stress) para las tinta de alúmina sin GO, y las tintas con un contenido en GO del 0.5, 1 y 5 %, en un rango comprendido entre 0.1 y 500 Pa, tal y como se ha indicado en el apartado 2.3.4 del capítulo 2.

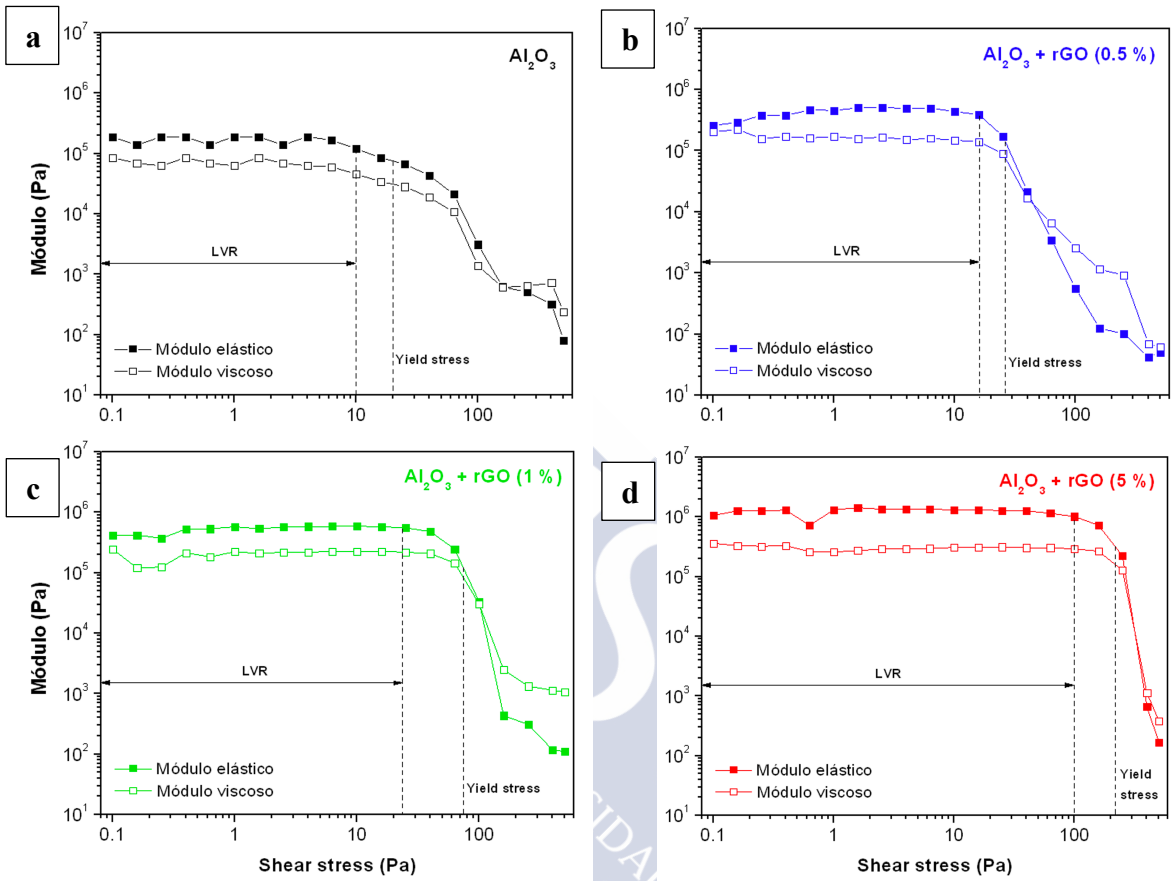


Figura 3.25. Ensayos oscilatorios las diversas tintas de Al_2O_3/GO elaboradas con contenidos en GO del (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1%, y (d) 5 %, donde se evalúan los módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función del *shear stress*.

Todas las tintas analizadas poseen un comportamiento similar, presentando una región lineal viscoelástica (LVR) a bajos valores de *shear stress*. En la LVR puede apreciarse que el valor del módulo elástico es en todos los casos superior a $1 \cdot 10^4$ Pa·s, condición que se ha establecido como adecuada para mantener la correcta integridad estructura de los filamentos una vez han sido extruidos, fomentando la ausencia de defecto de pandeo tras el proceso de fabricación de las piezas. La determinación del valor mínimo de *G'* para mantener la integridad estructural de las piezas fabricadas puede determinarse a partir de la ecuación 2.21.

$$G' \geq 1.4 \cdot P_e \cdot s^4 \cdot D \qquad (2.21)$$

La densidad obtenida para la tinta tras la creación de muestras cilíndricas de altura 14.2 mm y 7 mm de diámetro ha sido de 2.1 g/cm^3. Tomando como base este valor de densidad y las dimensiones de diseño de las estructuras, se obtiene que, para filamentos de diámetro 410 µm y separación entre el centro de dos filamentos contiguos de 1000 µm, el valor del módulo elástico mínimo para evitar defecto de pandeo en las estructuras es de 104.5 Pa, siendo superado ampliamente en todas las tintas analizadas en la LVR, donde, en todos los casos, los valores de *G'* son superiores a $1 \cdot 10^4$ Pa.

El valor de *G'* en la LVR aumenta a medida que se incrementa la cantidad de GO empleado en la formulación, alcanzando un valor máximo en el caso de la tinta con un 5 % en contenido en GO, la cual posee un valor del módulo elástico en la LVR ($1 \cdot 10^6$ Pa) en torno a una década superior que en la tinta que no emplea óxido de grafeno en su composición.

Tras la LVR puede apreciarse que todas las tintas presentan un punto de cruce entre los módulos *G'* y *G''* indicando un cambio de comportamiento en el fluido. En el caso de que *G'* sea mayor que *G''* las propiedades reológicas de la tinta serán principalmente de sólido, comportándose como un líquido en el momento que *G''* es superior a *G'*. Este aspecto es de gran importancia para un correcto desempeño del proceso de extrusión, puesto que únicamente la tinta podrá fluir a través de la aguja cuando el modulo viscoso sea superior al elástico (*G''*>*G'*). En el caso de las tintas sin GO, con un 1 % de GO y con un 5 % de GO se alcanza este comportamiento para valores de *shear stress* iguales o superiores a 100 Pa. Para la tinta con un 0.5 % de GO el valor de *shear stress* al cual se produce este cambio de comportamiento es sensiblemente menor que en los casos anteriores, ocurriendo a un valor en torno a los 40 Pa. Es probable que este comportamiento de fluidificación al emplear una cantidad de GO del 0.5% sea debido al un efecto de deslizamiento entre las partículas de alúmina que conforman la tinta inducido por las láminas de GO, las cuales proporcionan un efecto lubrificante entre las partículas cuando se adicionan en bajas cantidades [213][214][215]. El parámetro comúnmente utilizado para determinar el punto en el cual la tinta comienza a fluir a través de la aguja es el límite de fluencia (*yield stress*). En las tintas fabricadas se aprecia como el valor del *yield stress* aumenta a medida que el contenido en GO adicionado es mayor, variando desde 20 Pa para la tinta de alúmina pura, hasta 220 Pa para la tinta con un contenido del 5 % en GO. Por otra parte, también se aprecia que el punto de comienzo en la disminución en los módulos tras superar la LVR ocurre también a mayores valores de *shear stress* cuanto mayor es el contenido de GO

empleado en la tinta, variando desde 17 Pa en el caso de la tinta sin contenido en GO, hasta 100 Pa cuando se emplea un 5% de GO. La justificación a este comportamiento es un posible efecto de entrecruzamiento que se genera entre las láminas de GO y las partículas de alúmina, siendo este efecto más acusado cuanto mayor es el contenido en GO empleado debido a un aumento en la resistencia estructural, fruto de un posible proceso de adsorción del GO en las partículas de alúmina.

En base a los análisis reológicos llevados a cabo, todas las tintas fabricadas serían aptas para ser empleadas en el proceso de impresión 3D para la elaboración de estructuras fabricadas con material compuesto Al_2O_3/GO.

3.5.2. Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico (DTA/TGA)

Mediante la técnica combinada de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA), en base al procedimiento indicado en el apartado 2.3.7, se han estudiado las pérdidas de peso aproximadas de las tintas elaboradas con objeto de conocer la cantidad real de GO contenida en estas. Todos los ensayos se han realizado en atmósfera oxidante (aire) a presión atmosférica con el objetivo de provocar la combustión del GO existente en la muestra. Al tratarse de un material en base carbono, se asegura la combustión total del material, alcanzando durante la realización del ensayo, una temperatura máxima de 1000ºC. En la figura 3.26 se observa como las pérdidas de peso, tanto en el material con contenido en GO, como en el de alúmina pura, se estabilizan antes de alcanzar los 1000 ºC. Por otra parte, puede apreciarse como existe una mayor zona de exotermicidad entre 400 y 600 ºC en la muestra que contiene GO debido al proceso de combustión de este material.

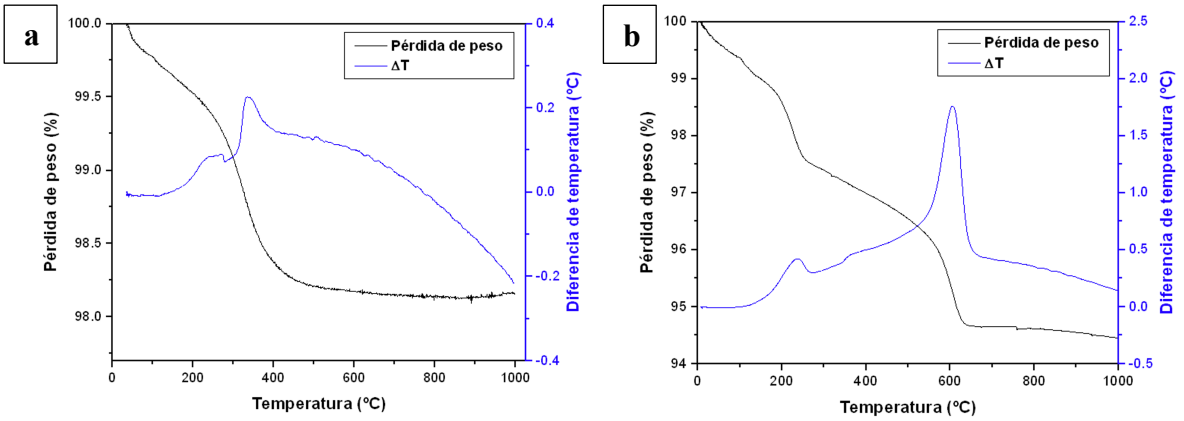


Figura 3.26. (a) Diagrama obtenido mediante TGA y DTA de la alúmina. (b) Diagrama obtenido mediante TGA y DTA para el material compuesto Al_2O_3/GO con un contenido del 5% en GO.

En la figura 3.27a se muestran las variaciones de temperatura producidas en cada pieza, destacando un notable efecto exotérmico en torno a 600 ºC, coincidiendo con el proceso de combustión del GO contenido en la tinta, siendo mayor la energía desprendida cuanto mayor es el contenido en GO en la muestra.

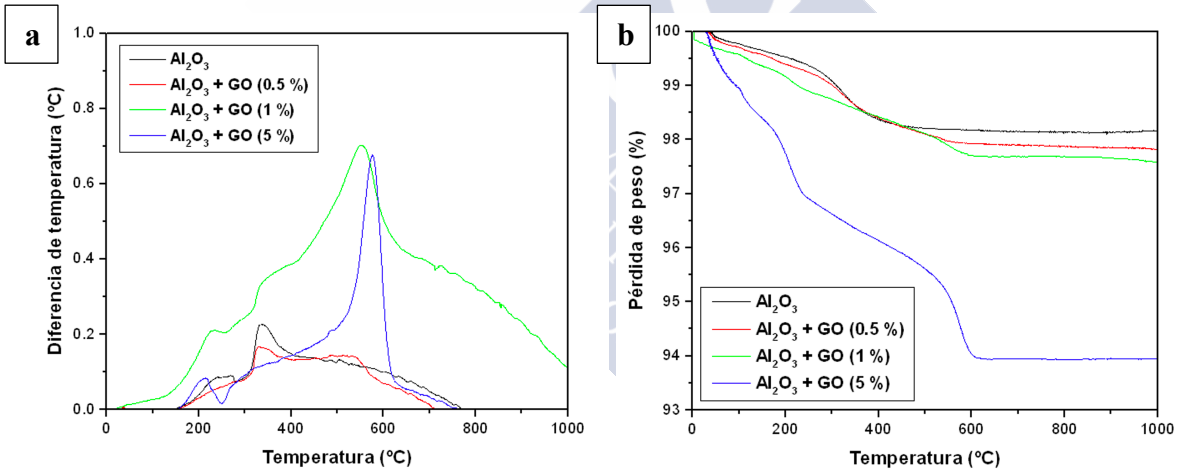


Figura 3.27. (a) Diagrama obtenido mediante DTA de las diversas tintas elaboradas en función del contenido en GO empleado. (b) Diagrama obtenido mediante TGA de las diferentes tintas elaboradas en función del contenido en GO adicionado.

Por otra parte, la figura 3.27b muestra las pérdidas de peso de las diferentes tintas. Puede observarse como la pérdida de peso aumenta a medida que el contenido en GO también aumenta. Los valores de pérdida de peso en cada una de las tintas se muestran en la tabla 3.2, donde destaca la existencia de un 1.9 % de pérdida de masa cuando la tinta producida no contiene GO. Este valor se ha descontado de las pérdidas de masa del resto de piezas ya que se ha atribuido a pérdidas de peso propias de la alúmina, de la HPMC y de la PEI.

Tabla 3.2. Cantidad de GO añadido sobre la alúmina en las tintas elaboradas y perdidas de peso determinadas mediante TGA.

Contenido en GO (%, base Al_2O_3)	Contenido en GO (%, total)	Pérdida de peso total (%)	Pérdida de peso GO (%)
0	0	1.9	0
0.5	0.496	2.2	0.3
1	0.987	2.4	0.5
5	4.75	6.1	4.2

En todos los casos, los valores obtenidos para las pérdidas de masa del GO obtenidas mediante TGA no coinciden exactamente con el valor de GO teórico adicionado en base alúmina para cada tinta analizada. Este suceso posiblemente sea debido a la propia sensibilidad del equipo, provocando que la pérdida de peso obtenida sea significativamente menor que la cantidad de GO teóricamente empleada cuando se analizan muestras con un bajo contenido en GO, obteniendo valores experimentales próximos a los teóricos cuando el contenido de GO empleado ha sido del 5%. Por otra parte, los errores de medición generados en el proceso de determinación de la concentración de la dispersión de GO utilizada, podrían fomentar la aparición de este tipo de discrepancias entre el valor teórico y el experimental para las cantidades de GO contenidas en el composite.

3.5.3. Fabricación de estructuras de Al_2O_3/rGO

Para llevar a cabo el procedimiento de fabricación de las estructuras producidas mediante impresión 3D empleando la tinta de material compuesto Al_2O_3/GO se emplea el equipo de escritura directa o *robocasting,* y los materiales expuestos en el apartado 2.3.6.

En base a la metodología propuesta, previa a la realización de la carga de la jeringuilla, debe asegurarse una completa homogeneidad de la tinta empleada, habiendo sido necesario en algunos casos la realización sucesivos ciclos de mezclado de 2 minutos de duración a 1800 r.p.m en mezcladora orbital hasta asegurar una ausencia total de aglomerados. Seguidamente se introduce la tinta en una jeringuilla que posee un volumen aproximado de 3 cm^3, sellando el

extremo por el que se realiza la carga con un émbolo y a la que se acopla en un extremo opuesto una aguja que posee un diámetro interno de 410 µm, tal y como se ilustra en la figura 3.28a. Para llevar a cabo la dosificación de la tinta se acopla en el extremo opuesto a la aguja un dosificador de aire comprimido equipado con un accesorio multiplicador de presión (HP7x, Nordson EFD Inc., Japón) que permite incrementar la presión máxima ejercida sobre el émbolo desde 7 bar hasta aproximadamente 48 bares. El montaje descrito se dispone en el equipo de escritura directa mediante la colocación en una pieza destinada a tal fin. El proceso de impresión se ha realizado sobre portamuestras de vidrio, ya que una vez secas, las estructuras se pueden despegar con relativa facilidad sin promover la rotura de los filamentos que las componen.

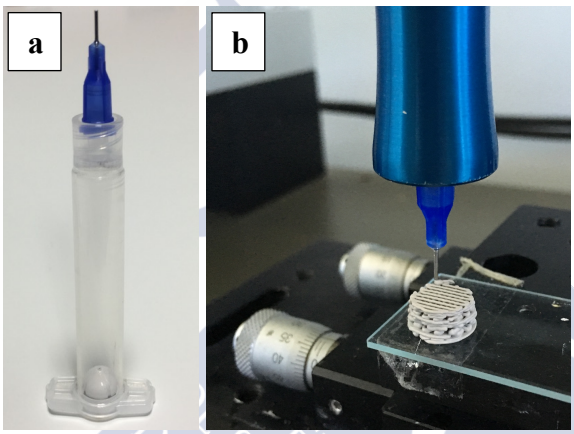


Figura 3.28. (a) Detalle de la jeringuilla, émbolo y aguja empleadas para la fabricación de las estructuras. (b) Fotografía de una estructura de Al_2O_3/GO sobre un sustrato de vidrio durante el proceso de impresión.

A continuación, mediante el software CAD conectado al dispositivo de impresión se realiza un esquema de la estructura a imprimir, tal y como se ilustra en la figura 3.29. Todas las estructuras impresas se han diseñado con forma de pila de leña (*woodpile*) cilíndrica, con un diámetro total de la estructura de 10 mm, un espaciado entre filamentos de 1000 µm y un diámetro de filamento de 410 µm proporcionado por el diámetro de orificio de la aguja empleada. La altura de las piezas se ha establecido en torno a 20 mm, con un espaciado entre capas de unas 800 µm, aunque debido a irregularidades en el soporte esta altura ha debido ser manualmente modificada para obtener estructuras con una geometría lo más plana posible.

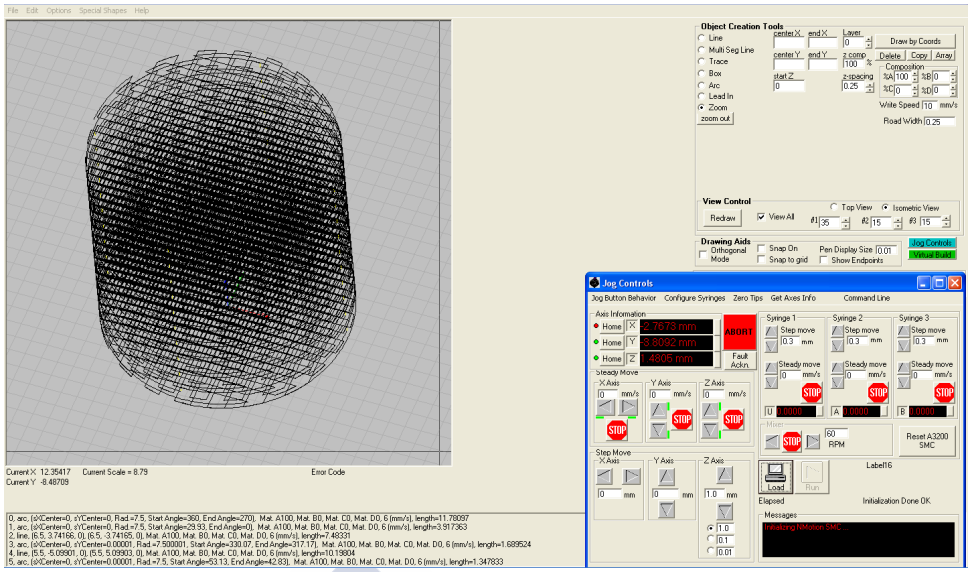


Figura 3.29. Captura de pantalla del software RoboCAD empleado para la realización del diseño de las estructuras.

Se han utilizado velocidades de impresión comprendidas entre 2 y 5 mm/s, y la presión aplicada sobre el émbolo de la jeringa ha variado entre 10 y 20 bares, con el objetivo de obtener un proceso de extrusión constante y uniforme de los filamentos en función de la composición de la tinta empleada. Puesto que no se posee un método fiable para cuantificar la velocidad de salida de la tinta a través de la aguja durante la impresión de las estructuras, se realiza un ajuste manual de la velocidad de impresión y la presión dentro de la jeringa hasta obtener unas condiciones de impresión similares en todos los casos. Como norma general, cuando se emplean tintas con mayor viscosidad debe utilizarse una mayor presión dentro de la jeringa y una mayor velocidad de impresión para obtener resultados similares a los conseguidos con tintas con menor viscosidad. El resultado del proceso de impresión se muestra en la figura 3.30, donde se ha obtenido una estructura con las dimensiones especificadas, pero en este caso en particular se han impreso 40 capas.

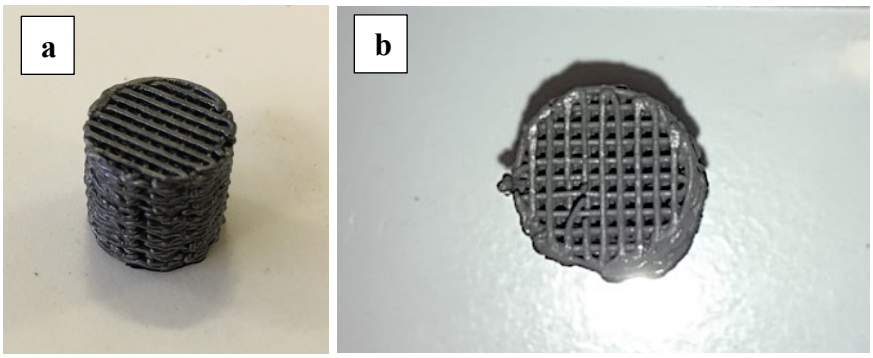


Figura 3.30. (a) Vista en perspectiva y (b) cenital de una estructura de material compuesto Al_2O_3/GO recién impresa con un contenido en GO del 5%.

Tras el proceso de impresión las piezas se secan a temperatura ambiente durante 24 horas y en estufa a 60 ºC durante otras 24 horas, con el objetivo de eliminar la mayor parte del agua presente en éstas y consolidarlas, evitando de este modo el colapso de la estructura que se produciría si se cociese directamente tras ser impresa. Tras esta etapa de secado, las piezas poseen una integridad estructural tal, que es posible manipularlas con relativa facilidad sin inducir deformaciones.

Por último, se lleva a cabo el proceso de tratamiento térmico en horno de grafito bajo atmósfera de N_2 según lo expuesto en el apartado 2.3.11.1. Mediante este proceso se consigue por un lado sinterizar la alúmina promoviendo la inclusión de láminas de GO en la matriz cerámica, y por otro lado se lleva a cabo el proceso de reducción térmica del GO a óxido de grafeno reducido (rGO). Para asegurar una completa reducción del GO y una adecuada sinterización de la alúmina se ha efectuado una rampa de calentamiento de 5 ºC/min hasta 1600 ºC, manteniendo la temperatura máxima durante 30 min. En la figura 3.31b se ilustra la apariencia de una estructura una vez sometida al proceso de tratamiento térmico.

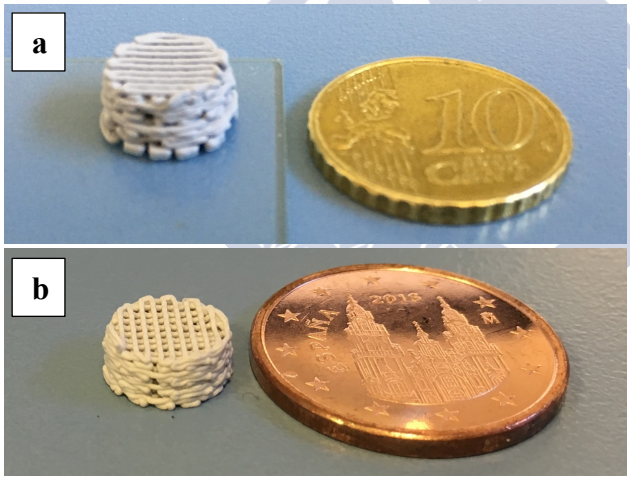


Figura 3.31. (a) Estructura de Al_2O_3/GO con un contenido en GO del 1% tras el proceso de secado. (b) Estructura de Al_2O_3/GO con un contenido en GO del 1% tras el proceso de sinterizado/reducción térmica.

3.5.4. Fabricación de barras de Al_2O_3/rGO

El proceso de fabricación de barras de material compuesto Al_2O_3/rGO está motivado por la necesidad de estudiar las propiedades mecánicas del material producido. El análisis de las propiedades mecánicas del material compuesto Al_2O_3/rGO mediante la realización de ensayos de resistencia a la flexión y de determinación del módulo elástico mediante la técnica

de excitación por impulsos (*buzz-o-sonic*) no pueden ser llevados a cabo a partir de las estructuras producidas mediante impresión 3D.

Para la realización de las barras de material compuesto se emplea un montaje similar al expuesto en el apartado anterior, consistente en jeringuilla de 3 cm^3 donde se introduce el material, sellado en uno de los extremos por un émbolo sobre el cual se acopla un dosificador de aire comprimido equipado con un multiplicador de presión. La principal diferencia con la metodología expuesta en el apartado anterior radica en el empleo de una aguja cónica de plástico con un diámetro interno en el extremo de 410 μm. Esta aguja se corta hasta alcanzar su base, lo que permite aumentar el diámetro interno hasta 2.2 mm, coincidiendo con el diámetro de salida de la zona de acople de la jeringuilla.

El proceso de extrusión se realiza de forma vertical con el objetivo de que, mediante gravedad, se mantenga la mayor linealidad posible en las barras producidas, evitando en la medida de lo posible las deformaciones por curvatura.

El proceso de extrusión se lleva a cabo en torno a 45 bares, lo que supone una presión cercana a la máxima permitida por el equipo, sobre portamuestras de teflón o sobre portamuestras de vidrio que han sido previamente aceitados. El motivo en el empleo de este tipo de soporte es el de reducir los problemas de rotura de las barras extruidas durante el proceso de secado, ya que el material tiende a adherirse al éste. Este fenómeno de adhesión puede generar tensiones en las barras al producirse la contracción del material durante el secado de las piezas, pudiendo llegar a provocar la rotura de las mismas. Para simplificar la metodología de fabricación, se ha extruido sobre los portamuestras una barra continua de material que posteriormente se corta a las dimensiones requeridas para la realización de cada tipo de ensayo.

Previamente a ser sometidas al proceso de tratamiento térmico, las barras fabricadas permanecen a temperatura ambiente durante 24 horas, secándose a continuación en estufa a 60 ºC durante otras 24 horas, promoviendo de este modo una eliminación gradual de agua que evite la rotura de la pieza. Con el objetivo de obtener unos resultados que permitan determinar las propiedades mecánicas de las estructuras elaboradas mediante impresión 3D, las barras producidas se someten al mismo proceso de tratamiento térmico en horno de grafito bajo atmósfera de N_2 descrito en el apartado 2.3.11.1, realizando una rampa de calentamiento de 2ºC/min hasta 500 ºC, donde esta temperatura se mantienen durante 30 min para promover el

proceso de degradación del HPCM, seguido de un proceso de calentamiento a 5 ºC/min hasta alcanzar 1600 ºC, manteniendo la temperatura máxima durante 30 min. En la figura 3.32 se ilustra el aspecto de diversas barras y estructuras con diferente contenido en GO antes y después del proceso de sinterización/reducción térmica.

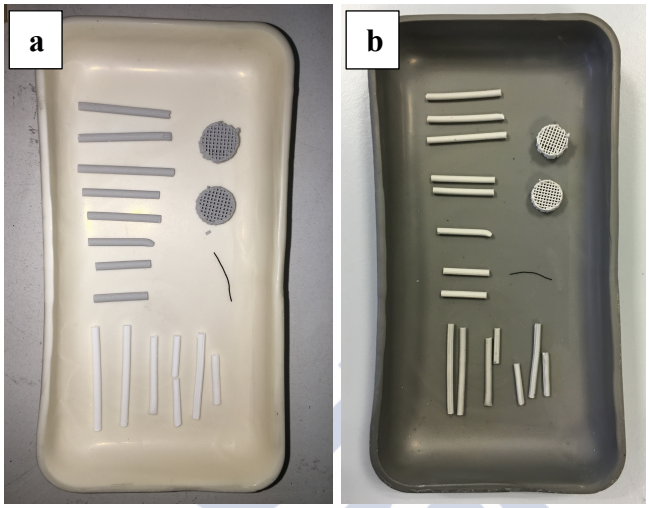


Figura 3.32. (a) Aspecto de estructuras y barras de Al_2O_3/GO con un contenido en GO del 5% y de barras de Al_2O_3 antes del proceso de sinterización/reducción térmica. (b) Aspecto de estructuras y barras de Al_2O_3/rGO con un contenido en GO del 5% y de barras de Al_2O_3 después del proceso de sinterización/reducción térmica.

3.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE Al_2O_3/rGO

En este apartado se recogen y analizan los diferentes resultados obtenidos tras la realización de los diversos ensayos de caracterización llevados a cabo sobre las estructuras de material compuesto Al_2O_3/rGO fabricadas según el procedimiento descrito en el apartado 3.5. El objetivo de la realización de estos análisis es el de comprobar la influencia de la adición de diferentes porcentajes de GO durante el proceso de fabricación de las tintas empleadas sobre la microestructura del material y su efecto sobre las propiedades mecánicas de éste. El análisis microestructural se centra también en la búsqueda de posibles defectos estructurales en las piezas producidas generados durante el proceso de impresión. Por otra parte, se estudian las contracciones sufridas por las piezas fabricadas con respecto a las condiciones de diseño establecidas, tanto durante la etapa de secado como tras la realización del proceso de tratamiento térmico. Por último, se realiza un análisis mediante XRD con el objetivo de determinar las diferentes fases mineralógicas presentes, y mediante espectroscopía Raman con objeto de establecer una aproximación del grado de calidad del óxido de grafeno reducido mediante el proceso de tratamiento térmico simultáneo de reducción y sinterización.

3.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

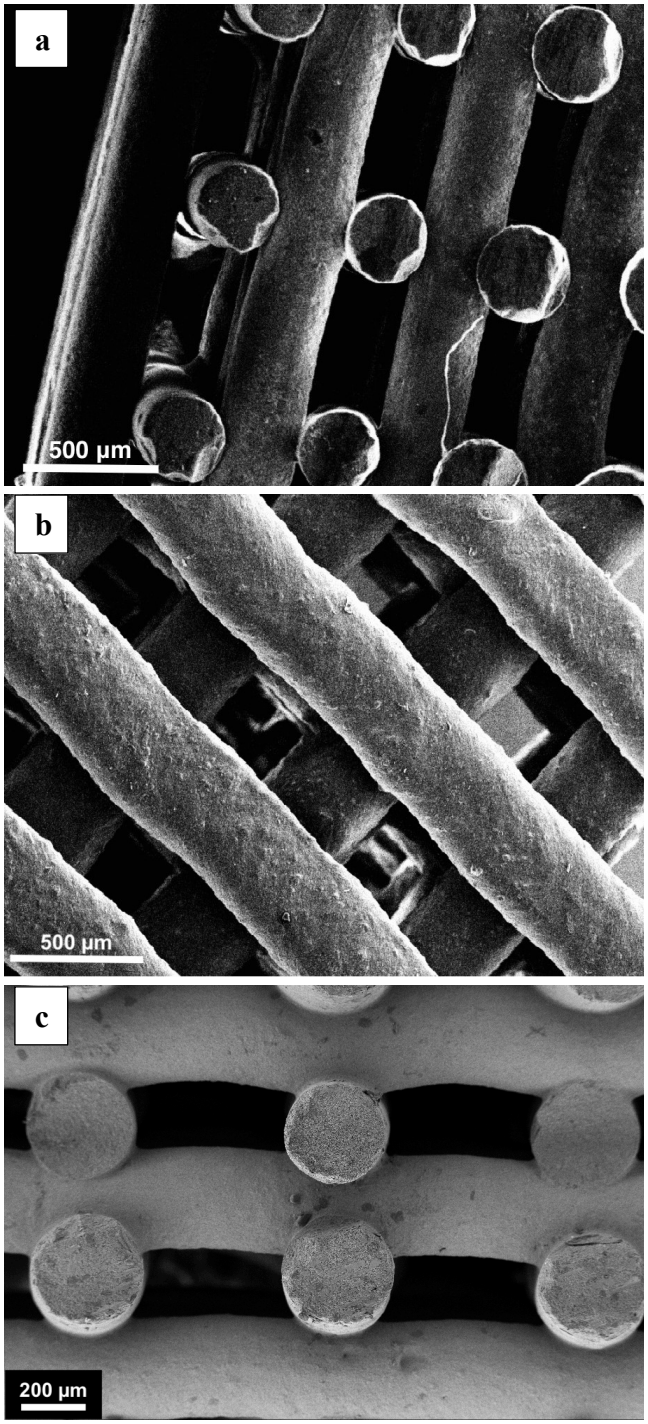


Figura 3.33. (a) Vista superior de una estructura de Al_2O_3/rGO (1% GO) obtenida mediante SEM. (b) Vista lateral de una estructura de Al_2O_3/rGO (1% GO) obtenida mediante SEM. (c) Vista lateral de una estructura de Al_2O_3/rGO (5% GO) obtenida mediante FE-SEM.

Se ha llevado a cabo el análisis microestructural de las piezas fabricadas mediante SEM y FE-SEM. Debido a la similitud en la composición de cada una de las estructuras, puesto que la principal diferencia radica en una dosificación diferente de óxido de grafeno en las diversas tintas empleadas como material de partida, se ha realizado el presente estudio sobre las piezas ya sometidas al tratamiento térmico, cuyo contenido en GO en la tinta de partida era de un 5% con respecto a la cantidad de alúmina. De este modo se pretende apreciar de forma más destacable el efecto que produce la existencia de una fase dispersa de rGO en la matriz cerámica que compone el material objeto de estudio.

La figura 3.33b muestra el plano superior de la estructura, donde pueden apreciarse ligeras deformaciones en los filamentos fruto del fenómeno de contracción durante los procesos de secado y cocción de la pieza. Por otra parte, se observa la existencia de una correcta alineación de los filamentos superiores con los inferiores, reteniendo la morfología establecida inicialmente. Las figuras 3.33a y 3.33c muestran dos cortes transversales de esta estructura con diferente

grado de magnificación, donde puede apreciarse una morfología multicapa altamente interconectada donde algunos filamentos presentan un leve defecto de pandeo, que tal y como se ha comentado en la sección anterior, este tipo de defecto estaría relacionado con la utilización de unas condiciones de impresión no completamente adecuadas en relación a las propiedades reológicas de la tinta empleada.

Ampliando la sección transversal de uno de los filamentos, puede observarse, tal y como ilustra la figura 3.34, que la superficie es relativamente lisa, con ausencia completa, o presencia muy baja, de microporosidad en la estructura. También se puede apreciar como el diámetro de los filamentos se ha reducido, de las 410 µm establecidas como dimensión de diseño, a un valor comprendido entre 285 y 363 µm tras llevar a cabo el proceso combinado de sinterización y reducción térmica de la estructura. El estudio de la contracción de la estructura durante las diversas etapas del proceso de fabricación se expone en el apartado 3.6.2.

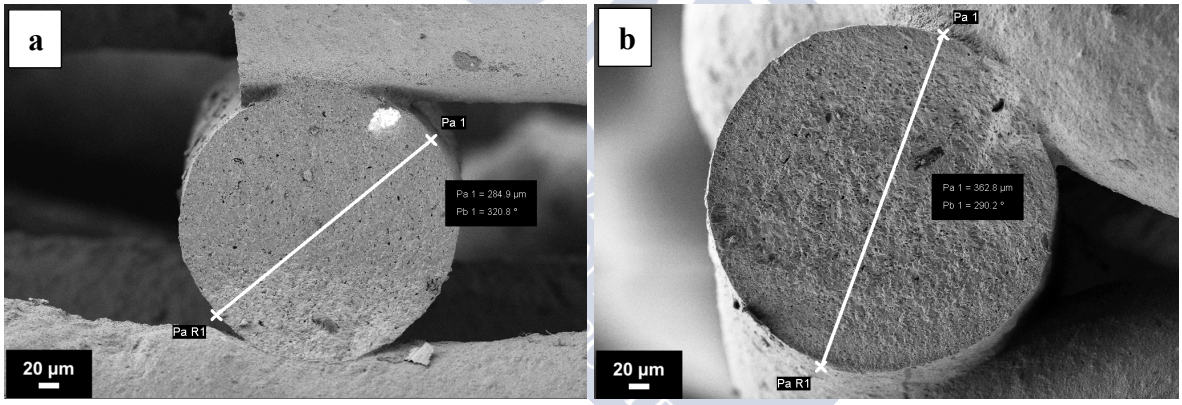


Figura 3.34. (a) Imagen obtenida mediante FE-SEM de un corte transversal de los filamentos que componen una estructura de Al_2O_3/rGO (1% GO) donde se observa un diámetro de filamento de 285 µm. (b) Imagen obtenida mediante FE-SEM de un corte transversal de los filamentos que componen una estructura de Al_2O_3/rGO (0.5% GO) donde se observa un diámetro de filamento de 363 µm. Ambas imágenes muestran una superficie lisa con muy baja microporosidad.

Una ampliación del corte transversal de los filamentos de la estructura permite apreciar la existencia de láminas de rGO distribuidas en la matriz de alúmina. Como puede observarse en la fotografía 3.35 tomada mediante SEM, la matriz del material compuesto está constituida por una distribución relativamente densa de finos granos de alúmina consolidados entre sí mediante el proceso de sinterización. En esta fotografía también puede observarse como una fina lámina de rGO se encuentra uniendo dos grupos de granos de alúmina, lo que ejerce un efecto modificador sobre las propiedades mecánicas del material.

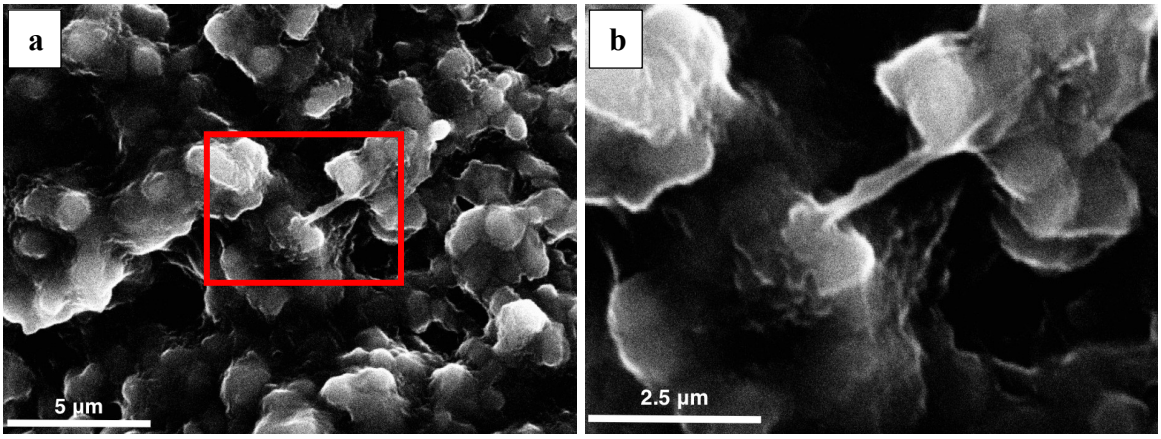


Figura 3.35. Imagen realizada mediante SEM de un corte transversal de un filamento tras el proceso de sinterización/reducción térmica donde se puede apreciar como una lámina de rGO se encuentra uniendo los granos de alúmina que conforman la matriz cerámica del material compuesto.

Continuando con lo descrito para la figura anterior, las figuras 3.36a y 3.36b tomadas mediante FE-SEM muestran, con una mayor resolución, la presencia de aglomerados de láminas de rGO de mayor tamaño introducidas dentro de la matriz cerámica. La morfología de estos aglomerados concuerda con la estructura sedosa típica del GO descrita en el apartado 3.2, pudiendo comprobarse que esta morfología se mantiene una vez se ha realizado el proceso de reducción a rGO a pesar de encontrarse estos aglomerados de láminas ocluidos dentro de la matriz cerámica. Así mismo, en base al espesor del aglomerado observable, puede indicarse que cada uno está compuesto por un por un bajo número de láminas de rGO, corroborando lo expuesto en el apartado 3.4, donde mediante cálculos a partir del espectro Raman se obtenían aglomerados compuestos por 4 láminas de rGO.

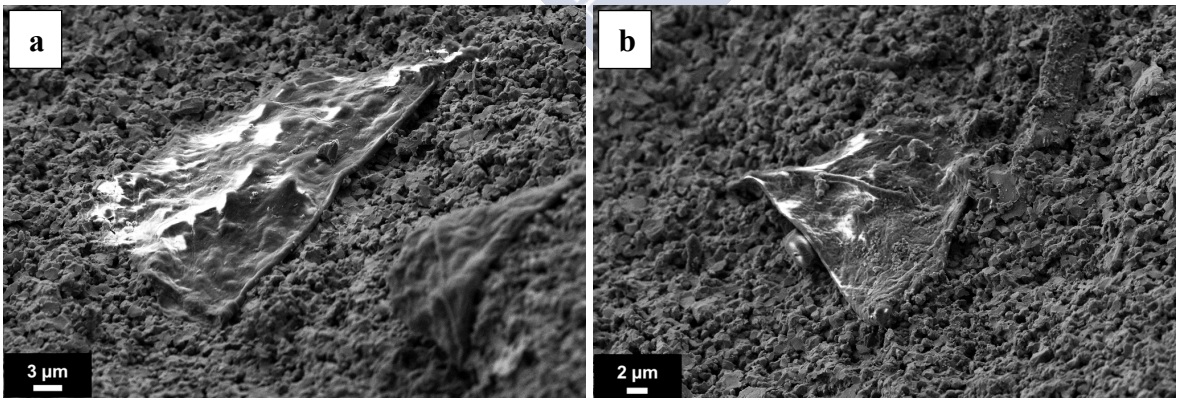


Figura 3.36. Imágenes obtenidas mediante FE-SEM de un corte transversal de la estructura Al_2O_3/rGO donde se puede apreciar la existencia de láminas de rGO dispersas en la matriz cerámica.

Por último, el espectro EDS de la superficie de la estructura de alúmina y rGO (figura 3.37) muestra la presencia principal de tres elementos: aluminio (Al), oxígeno (O) y carbono

(C). El oxígeno mostrado en el espectro es uno de los elementos constituyentes, junto con el aluminio, de las moléculas de alúmina (Al_2O_3) que conforman la matriz cerámica. Esto imposibilita que, mediante esta técnica analítica se pueda determinar si todo el GO se ha reducido a rGO, tal y como se ha llevado a cabo en el apartado 3.4. El espectro EDS muestra una banda de carbono de menor intensidad que se corresponde con el rGO presente en la muestra. En base al análisis realizado para el proceso de reducción empleado sobre las muestras de GO sin alúmina, y puesto que las condiciones de tratamiento térmico son las mismas, puede suponerse que el grado de reducción alcanzado en el GO contenido en estas muestras es similar al expuesto en el apartado 3.4.

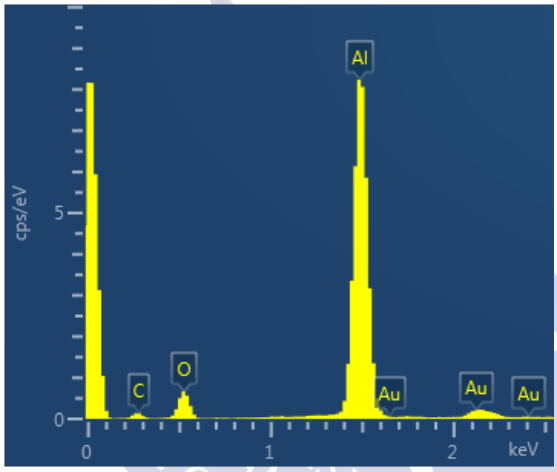


Figura 3.37. Espectro EDS de la superficie de las estructuras de Al_2O_3/rGO.

3.6.2. Microscopía óptica de luz refleja

Las diferentes estructuras multicapa fabricadas posen poros de geometría cuadrada y periodicidad tanto en el plano *xy* como en el eje *z*. Este tipo de estructura periódica se conoce comúnmente como un enrejado tipo pila de leña (*woodpile*), la cual es una variante de las estructuras tipo diamante. Según la disposición de los filamentos en el plano *xy*, como puede apreciarse en la figura 3.38a, las piezas fabricadas poseen una distribución simétrica tetragonal centrada en el cuerpo (BCT*, body centered tetragonal*).

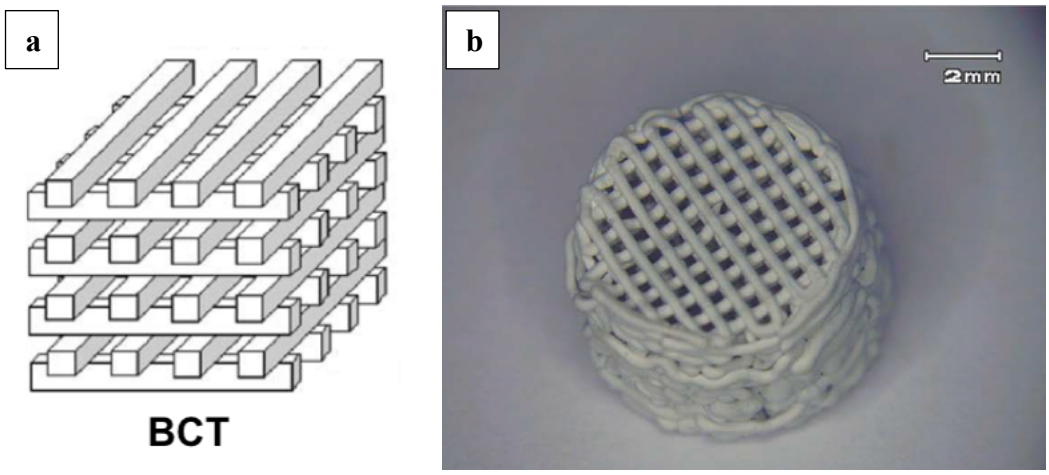


Figura 3.38. (a) Esquema de una distribución simétrica tetragonal centrada en el cuerpo (BCT) (b) Imagen tomada mediante microscopía óptica de luz refleja de una estructura de Al_2O_3/rGO.

Se ha realizado el análisis de las piezas fabricadas mediante microscopía óptica de luz refleja, tanto utilizando como material de partida tintas en las que se ha empleado únicamente alúmina, como tintas con diferentes contenidos en GO. Esta técnica se ha empleado para la determinación de las contracciones de las estructuras durante cada etapa del proceso de fabricación, realizando un cálculo aproximado de la tasa de contracción con respecto a las dimensiones de diseño establecidas. Así mismo, también se ha llevado a cabo un análisis estructural y de aspecto superficial entre las piezas fabricadas con diferente contenido en GO en las tintas de partida. En todas las piezas, una vez sometidas al proceso de tratamiento térmico, indiferentemente del contenido en GO que se haya empleado en la tinta de partida, se aprecia una superficie libre de grietas con un alto grado de uniformidad, lo que permite verificar la idoneidad de la temperatura de sinterización empleada para la fabricación de las piezas, así como el alto grado de compatibilidad del GO, y posteriormente rGO, con la alúmina empleada como matriz en el material compuesto.

El estudio de las contracciones de cada tipo de pieza se divide en cuatro etapas principales: en primer lugar se tienen en cuenta las condiciones de diseño establecidas, que consisten en un diámetro de filamento (w) de 410 µm y una separación entre filamentos (d) de 1000 µm; en segundo lugar se estudian las dimensiones de w y d en las piezas inmediatamente después de ser impresas; en tercer lugar se miden las contracciones sufridas por las estructuras tras ser sometidas al proceso de secado a temperatura ambiente y en estufa a 60 ºC; finalmente se miden los valores de w y d una vez has sido sometidas las piezas al tratamiento térmico

correspondiente con el fin de promover la sinterización de la alúmina y la reducción del GO a rGO. Los valores obtenidos para cada tipo de pieza se exponen en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Valores de contracciones con respecto a diseño para el diámetro y la distancia entre filamentos de las diversas estructuras de Al_2O_3 fabricadas con diferentes contenidos en GO.

Etapa	Contenido en GO (%)	*d*	*w*	Contracción respecto a diseño *d* (%)	Contracción respecto a diseño *w* (%)
Verde	0	880	361	12	12
	0.5	882	358	12	13
	1	877	364	12	11
	5	856	331	14	19
Secado	0	840	344	16	16
	0.5	847	348	15	15
	1	836	358	16	13
	5	855	327	15	20
Sinterizado	0	747	304	25	26
	0.5	738	304	26	26
	1	700	273	30	33
	5	755	302	25	26

Tomando como base los resultados mostrados en la tabla 3.3 se observa, que indistintamente de la cantidad de GO empleado en la tinta de partida, las contracciones sufridas por las piezas son similares en cada etapa del proceso de fabricación, poseyendo una mayor influencia sobre la morfología de los filamentos de las piezas las condiciones de impresión empleadas o la calidad de la tinta utilizada, pudiendo provocar la aparición de filamentos con mayor dimensión que el diámetro medio reflejado en la tabla 3.3, tal y como se ha mostrado en la figura 3.34b. Los valores medios de contracción de las piezas en cada etapa del proceso con

respecto a las dimensiones de diseño establecidas son de aproximadamente un 13 % cuando las piezas todavía no están secas, un 16 % tras efectuarse el secado de las estructuras, y un 27 % tras la etapa de sinterizado.

La figura 3.39 ilustra el aspecto tipo de una pieza elaborada con tinta en base Al_2O_3/GO tras el proceso de impresión, de secado y de sinterizado de la estructura. El color de la estructura, de una tonalidad grisácea, adquiere color blanco tras el proceso de sinterizado; por otra parte, se produce una contracción significativa de la estructura en cada una de las etapas del proceso.

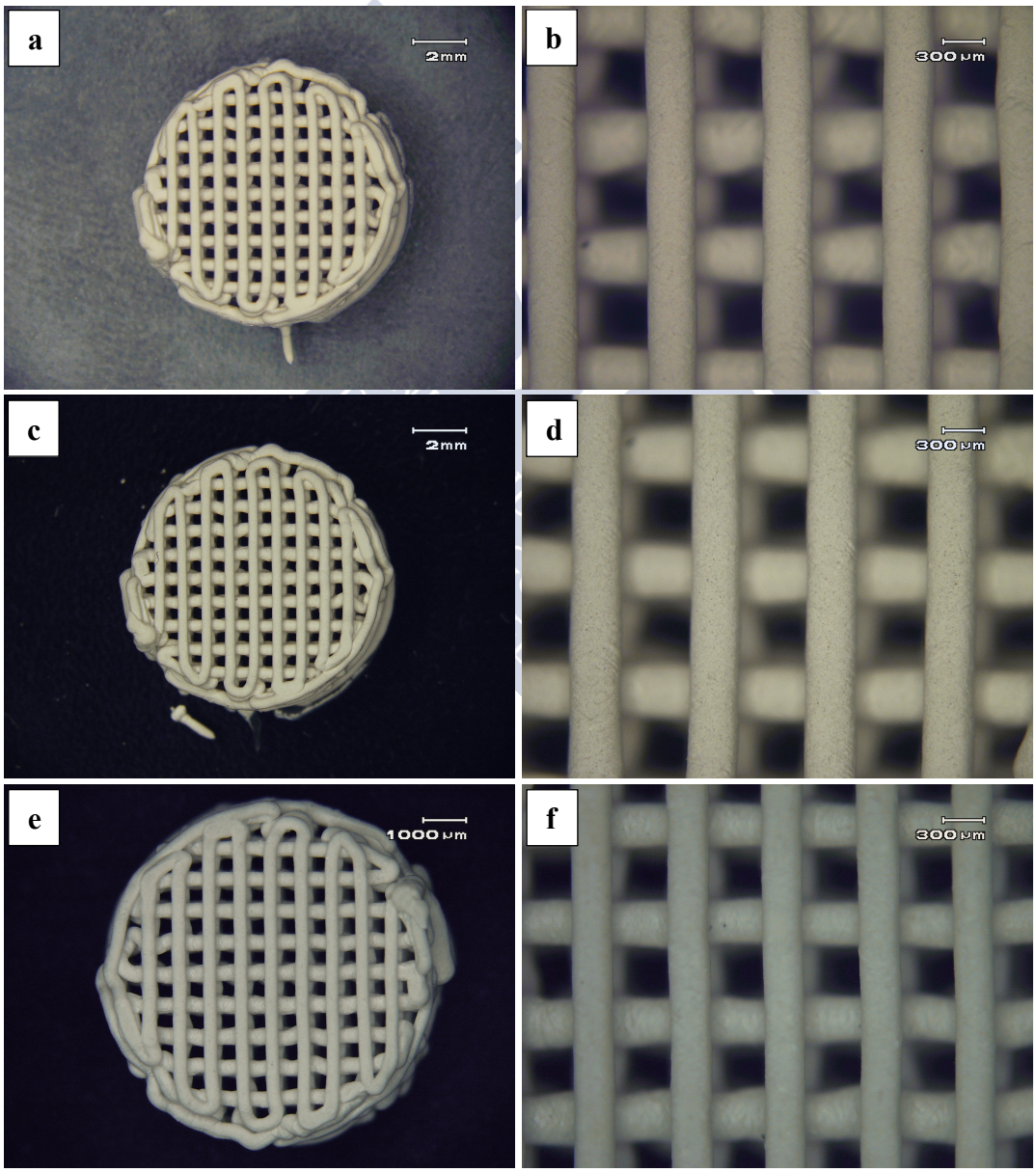


Figura 3.39. Imágenes tomadas mediante microscopía óptica de una estructura de Al_2O_3/GO con un contenido del 1% en GO verde (a,b), seca (c,d) y sinterizada (e,f).

Comparativamente, tal y como puede apreciarse en la figura 3.40, no existen diferencias significativas entre las estructuras fabricadas con tintas donde se ha empleado un contenido relativamente bajo de GO. Únicamente se aprecian diferencias notables en cuanto a color y fisonomía en las piezas con un contenido del 5% en GO en la tinta de partida. Este mayor contenido en GO ha propiciado la aparición de aglomerados de láminas de GO que han provocado la aparición de partículas de color negro en los filamentos que conforman la estructura. En la estructura con un contenido del 1% de GO únicamente aparecen algunos aglomerados dispersos de GO, lo que es un indicativo de la dificultad en llevar a cabo una dispersión adecuada de las láminas que conforman este material cuando se realiza el proceso de mezclado con la alúmina.

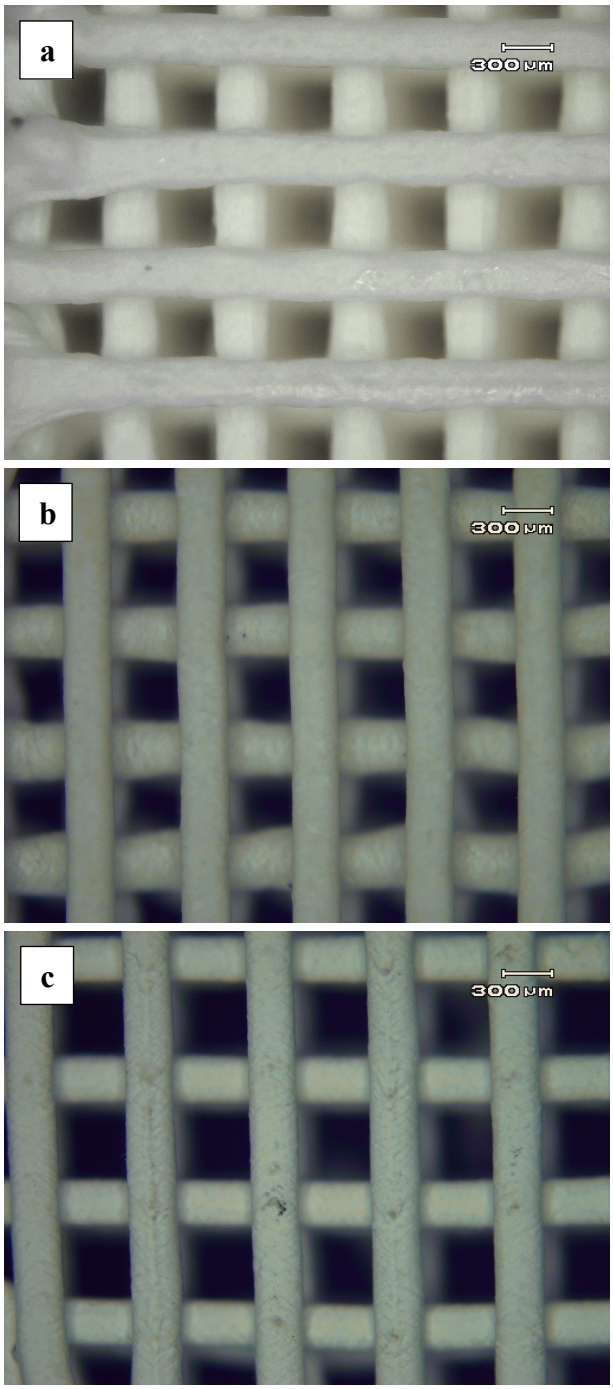


Figura 3.40. Imágenes realizadas mediante microscopía óptica de estructuras de Al_2O_3/rGO (a) sin GO, y con un contenido en GO (b) del 1% y (c) del 5% en las tintas de partida.

Por último, se ha realizado un contraste de las medidas expuestas en la tabla 3.3 con respecto a las obtenidas mediante la fabricación de barras de Al_2O_3/rGO donde se ha empleado un 1% en contenido de GO en la tinta de partida. Para el análisis realizado se han tomado como referencia las dimensiones de las barras fabricadas tras la etapa de secado, analizando la contracción sufrida tras el proceso de sinterizado. Se ha obtenido un valor de contracción en la longitud de las barras de un 17 %, siendo ligeramente superior este valor en las barras con un contenido del 1% de GO en la tinta de partida con respecto a las piezas en las que no se ha

adicionado GO (16.7% en la muestra de material compuesto Al_2O_3/rGO y un 16.6% en la muestra de Al_2O_3), valor que puede deberse a errores de medición, variabilidades en el proceso de impresión, o a un mayor efecto de contracción por parte de la reducción de volumen del GO al perder los grupos funcionales óxido en la etapa de reducción a rGO. Este efecto es similar cuando se estudia la contracción con respecto al diámetro en las barras producidas, obteniéndose un valor medio del 18%, pero existiendo diferencias entre las muestras fabricadas empleando Al_2O_3/GO como material de partida (19.7%) y en las que se ha empleado únicamente Al_2O_3 (17.7%). Este fenómeno se puede justificar en base a lo expuesto para las contracciones sufridas en la longitud de las barras. En el caso de las estructuras fabricadas con la tinta de Al_2O_3/GO donde se ha utilizado un 1% de contenido en GO, una vez sinterizadas, con respecto a estas mismas piezas secas, las contracciones producidas han sido del 16.3% con respecto al espaciado entre filamentos y de 23.7% con respecto al diámetro de filamento, coincidiendo hasta cierto punto con los valores de contracción obtenidos para las barras fabricadas.

3.6.3. Difracción de rayos X

Mediante la técnica analítica de difracción de rayos X se han estudiado las fases mineralógicas presentes en las cuatro tintas elaboradas una vez ya han sido sometidas al proceso de cocción. La figura 3.41 muestra los diferentes difractogramas obtenidos para cada tinta. Puede apreciarse que no existen diferencias demasiado significativas entre los cuatro materiales, existiendo una fase cristalina predominante que se corresponde con la de la α-Al_2O_3. Se observa la ausencia total de una fase cristalina predominante en los derivados de grafeno obtenidos, en base a la ausencia de la aparición de un pico grafítico mayoritario en el plano (002), el cual aparece a aproximadamente $2\theta = 26.4^{o}$ tal y como se ha podido comprobar en el análisis de XRD representado en la figura 2.2b. Este fenómeno es un indicativo del empleo de un adecuado método de procesado en la fabricación de los materiales compuestos que evita el proceso de reagregación de las láminas de rGO. Este fenómeno de dispersión de las láminas de rGO en la matriz de alúmina también ha podido comprobarse mediante el análisis microscópico del material, tal y como se expone en el apartado 3.6.1, donde no se aprecia la aparición de aglomerados en el material compuesto.

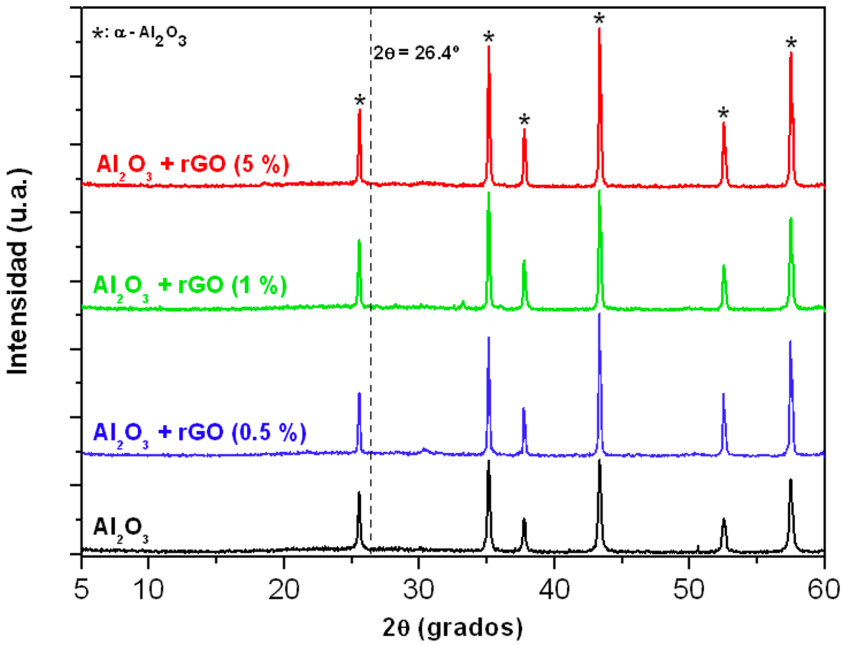


Figura 3.41. Difractogramas de rayos X de la alúmina y de muestras molidas de los materiales compuestos Al_2O_3/rGO donde se han utilizado contenidos del 0.5%, 1% y 5% de GO en las tintas de partida.

3.6.4. Espectroscopía Raman

La evaluación de la calidad de rGO obtenido tras el proceso de tratamiento térmico se ha realizado mediante espectroscopía Raman según los expuesto en el apartado 2.3.3 a partir de la realización de un análisis directo sobre las estructuras. El estudio se ha centrado principalmente en la determinación de posibles defectos estructurales en las láminas de rGO en base al estudio del grado de desorden del material, evaluado mediante la relación entre intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G), así como la realización de una comparativa entre los resultados obtenidos con los mostrados en el apartado 3.4.2, con el fin de comprobar la influencia sobre el proceso de reducción térmica que posee la inclusión del material dentro de la matriz de alúmina.

En la figura 3.42 se muestra un espectro Raman tipo de material compuesto Al_2O_3/rGO, donde destaca la aparición de los picos habituales para derivados grafíticos en torno a 1350 cm^{-1} y en torno a 1600 cm^{-1}, correspondiéndose con las bandas D y G respectivamente, mientras que el resto de los picos que aparecen a un desplazamiento Raman menor de 1000 cm^{-1} están relacionados con la presencia de alúmina en el material.

El análisis de la calidad del material obtenido se ha llevado a cabo mediante el estudio de la relación existente entre las bandas D y G dentro del espectro Raman de los diferentes materiales compuestos Al_2O_3/rGO segregados según la cantidad de GO empleado en la tinta de partida. Se ha obtenido una relación entre picos I_D/I_G de 0.598 para el material con un 0.5 % de GO en la tinta de partida; una relación I_D/I_G de 0.474 para el material compuesto con un 1 %, y para el material con un contenido del 5% se extrae un valor de I_D/I_G de 0.187. Todo el rGO obtenido, con excepción de las piezas con un contenido del 5% en GO en la tinta de partida, presenta un relativo alto grado de desorden en la estructura, en línea con el valor obtenido en el apartado 3.4.2 tras realizar un proceso de tratamiento térmico directamente sobre GO a 1600 ºC, donde se obtuvo un valor de relación entre intensidades de pico I_D/I_G de 0.505, por lo que puede extraerse que la calidad del rGO obtenido, con porcentajes de aplicación bajos en el material compuesto Al_2O_3/GO, no se ve afectada sobremanera al ocurrir el proceso de reducción térmico del GO cuando este se encuentra incluido dentro de la matriz de alúmina, únicamente viendo reducida la calidad del material con respecto al grafito de partida por el empleo de ciclos de procesado térmico excesivamente largos y a altas temperaturas, lo que provoca la degradación estructural del material [208]. Se puede observar como el grado de desorden disminuye en la pieza donde se ha empleado un 1% con respecto a la que se ha empleado un 0.5% de GO en la tinta inicial, este fenómeno, como han indicado algunos investigadores [216], es debido a que la intensidad del pico D está directamente relacionada con el número de defectos de borde del material, y éste a su vez, con las dimensiones de los aglomerados de láminas de grafeno [217]. De este modo, a medida que aumenta el número de aglomerados de láminas en el material, la intensidad de la banda D también aumenta según lo descrito anteriormente, por tanto, en el caso de emplear una mayor concentración de GO en la matriz de alúmina, se produce una superposición de estos aglomerados de grafeno, conduciendo a un menor número de bordes, y de este modo provocando un decrecimiento en la relación I_D/I_G. Este mayor grado de superposición de aglomerados de láminas de rGO en la muestra con un mayor contenido en GO en la tinta de partida, ha podido ser comprobado empíricamente mediante técnicas microscópicas tal y como se ha ilustrado en la figura 3.36 en el apartado 3.6.1, donde la muestra con un 5% de GO contenía significativamente un mayor número de aglomerados de grupos de láminas de rGO.

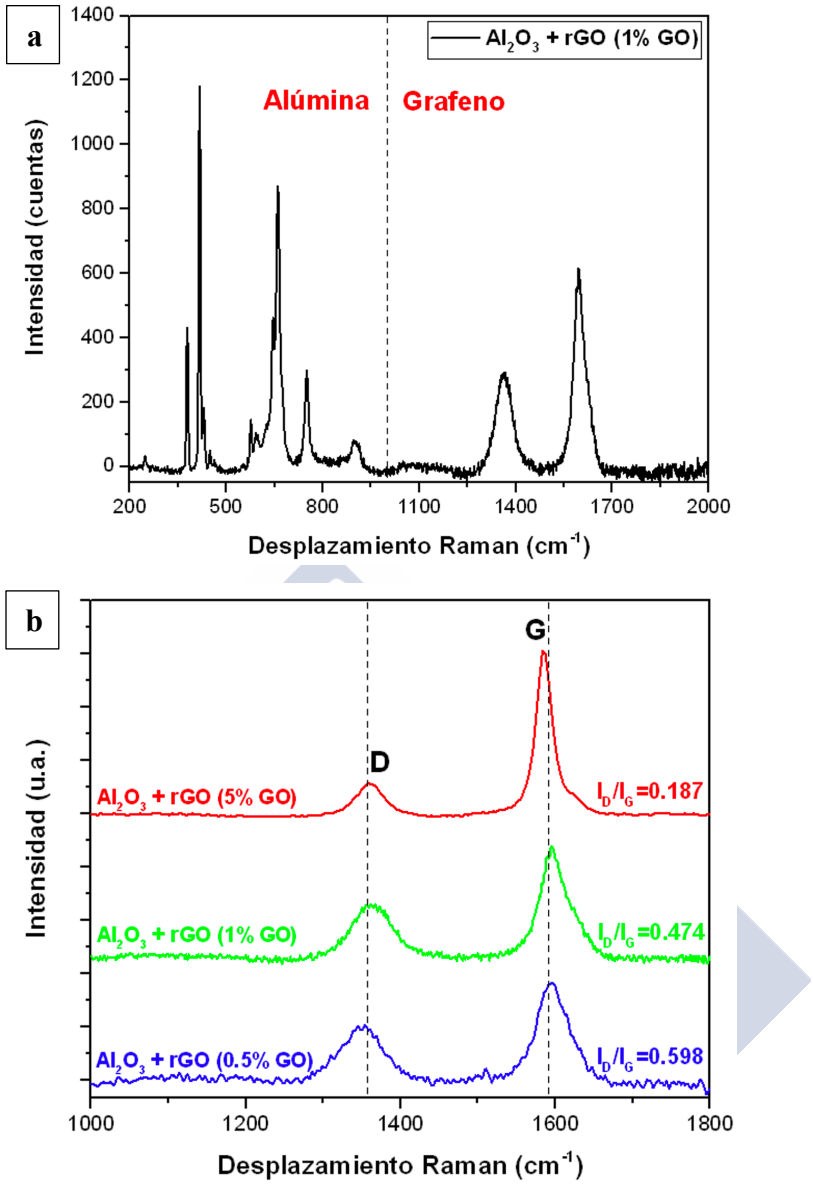


Figura 3.42. (a) Espectro Raman del material compuesto Al_2O_3/rGO con un contenido del 1% en GO en la tinta de partida. (b) Espectros Raman correspondientes a las bandas D y G del rGO en el material compuesto Al_2O_3/rGO con diferentes contenidos de GO en la tinta de partida del 0.5%, 1% y 5%.

Por último, el desplazamiento Raman (ω) de la banda G proporciona un indicativo del espesor de capa del rGO obtenido. En los casos analizados, este valor se encuentra comprendido entre 1594 cm^{-1} y 1603 cm^{-1}, lo que indica que posee, en todos los casos, un menor espesor de capa que el grafito empleado como material de partida, el cual poseía un desplazamiento en esta banda de 1580 cm^{-1}, lo que permite indicar que el material obtenido posee un alto grado de exfoliación.

3.6.5. Propiedades mecánicas

3.6.5.1. Determinación del modulo de Young mediante la técnica de excitación por impulsos: *Buzz-O-Sonic*

Mediante el empleo de la técnica de excitación por impulsos Buzz-o-sonic, aplicando el procedimiento descrito en el apartado 2.3.9.1, se realizan las mediciones del material monolítico de referencia y las barras de composite con diferentes contenidos de GO en la tinta de partida empleada. Los resultados obtenidos se ilustran en la tabla 3.4:

Tabla 3.4. Valores del módulo elástico para las barras de material compuesto Al_2O_3/rGO con diferentes porcentajes de GO en la tinta de partida obtenidos mediante la técnica de excitación por impulsos.

Contenido en GO (%)	Módulo elástico (GPa)
0	321
0.5	357
1	361
5	334

En base a los resultados mostrados en la tabla 3.4, el módulo elástico obtenido para el material de referencia ha sido de 321 GPa, mostrando un ligero aumento en dicho módulo para cada una de las diferentes barras de material compuesto analizadas. Puede extraerse que el rGO existente actúa como fase reforzante en las barras de material compuesto, fomentando la unión interfacial entre el rGO y los granos de alúmina del material, y promoviendo de este modo el aumento del módulo elástico del mismo. Hasta valores de un 1 % en contenido de GO el módulo elástico aumenta cuanto mayor sea el contenido de material reforzante añadido, apreciando un descenso significativo en el módulo en el caso del empleo de un 5% de GO, posiblemente debido a, como se ha podido apreciar en el apartado 3.6.2, la formación de aglomerados de rGO dentro de la matriz de alúmina, lo que conduce a una debilitación estructural del material al formarse una red interconectada de láminas de rGO, lo que a su vez produce un alto número de defectos que pueden actuar como puntos de concentración de

tensiones. Este hecho, y los valores de módulo elástico obtenidos, ya han sido previamente comprobados por otros autores [216] , quienes tras la adición de un 5% de grafeno en una matriz de alúmina han observado un descenso del módulo elástico de 380 a 328 GPa con referencia a la alúmina monolítica de partida. Con excepción del valor obtenido para el módulo elástico de la alúmina, los valores obtenidos para las piezas fabricadas con diferentes cantidades de GO son similares a los obtenidos por estos autores. En todos los análisis realizados el módulo elástico obtenido para el material compuesto es superior al obtenido para el material monolítico.

La técnica de excitación por impulsos exige conocer la masa de las piezas objeto de análisis para poder determinar el valor del módulo elástico. En base a este requerimiento se ha calculado la densidad aparente del material mediante pesada hidrostática para el caso de un 1% de adición de GO, donde el valor de densidad aparente (ρ_{ap}) se puede calcular según la expresión 3.8:

$$\rho_{ap} = \frac{m_{seco}}{m_{húmedo} - m_{sumergido}} \tag{3.8}$$

Donde, m_{seco} es la masa de la pieza, $m_{húmedo}$ es la masa de la pieza tras 24 horas inmersa en agua y $m_{sumergido}$ es la masa de la pieza en el proceso de pesaje hidrostático.

Para el caso de las barras de material compuesto con un 1% de GO la densidad aparente posee un valor de 3.31 g/cm^3, mientras que para el caso del composite con un 5% de GO este valor ha sido de 3.13 g/cm^3, difiriendo del valor obtenido para la alúmina monolítica de 3.75 g/cm^3. En todos los casos se ha empleado el mismo procedimiento de conformación, secado y sinterización para las barras fabricadas. En vista de estos resultados puede indicarse que la menor densidad del rGO con respecto a la alúmina, conduce a una reducción en la densidad global de las piezas, siendo mayor esta reducción de densidad cuanto mayor es le porcentaje de rGO contenido en éstas. Así mismo, la presencia de GO en el medio impide que durante la etapa de procesamiento térmico el material alcance un grado de cohesión durante sinterizado similar al que ocurre cuando se emplea únicamente alúmina.

Por último, en la figura 3.43a puede observarse el valor de resonancia flexural para uno de los análisis realizados sobre barras de material compuesto Al_2O_3/rGO y el montaje efectuado para la realización de los ensayos.

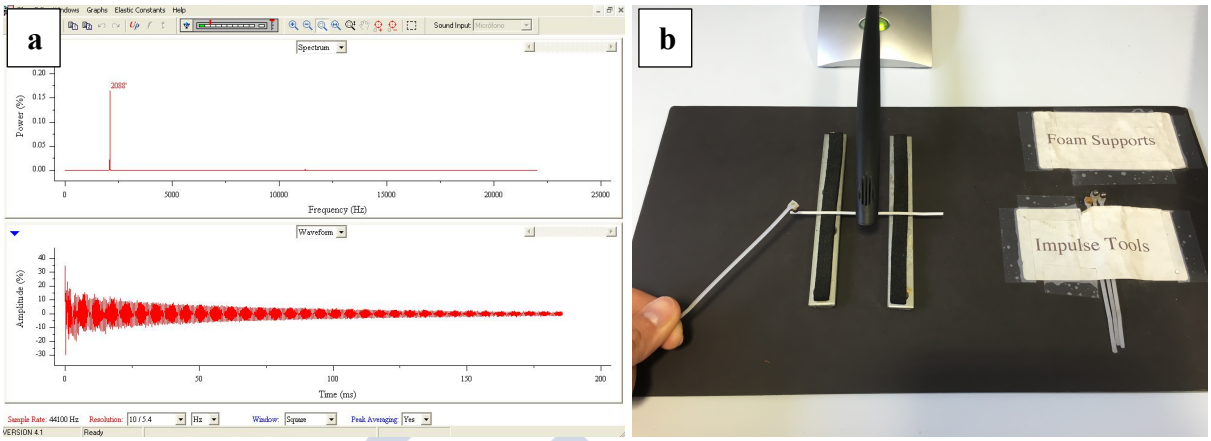


Figura 3.43. (a) Espectro de frecuencia recogido por el software durante el análisis de una barra de Al_2O_3/rGO. (b) Montaje realizado para la determinación del módulo elástico de las barras fabricadas.

3.7. FABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS DE rGO MEDIANTE IMPRESIÓN 3D

En este subapartado se presenta la metodología de elaboración de las estructuras de rGO fabricadas mediante impresión 3D, incluyendo el procedimiento de elaboración de la tinta utilizada y el análisis llevado a cabo para justificar el empleo de sus características en la fabricación de las estructuras. También se incluye el método empleado para llevar a cabo la elaboración de las estructuras en base rGO a partir de las impresas en base GO.

3.7.1. Fabricación y caracterización de la tinta de GO

La elaboración de la tinta de GO se ha llevado a cabo mediante la concentración de la dispersión de óxido de grafeno cuya fabricación se ha comentado en el apartado 3.1. La concentración de esta dispersión se ha llevado a cabo en un vaso de teflón con el fin de evitar que el material se adhiera a las paredes durante el proceso de concentración. Este vaso, que contiene el material a concentrar, se coloca sobre una placa calefactora a una temperatura de 50 ºC con agitación constante con la finalidad de evaporar el agua contenida en el medio y aumentar la concentración de la dispersión. Es importante señalar que parte del NH_3 empleado

para realizar el ajuste de la dispersión a pH neutro se evapora durante este proceso, por lo que ha sido necesario añadir algunas gotas de amoníaco con el fin de mantener neutro el pH del medio tras el proceso de concentración.

Para el análisis de las características de la tinta a diferentes pH y concentraciones ha sido necesario, como se ha mencionado, modificar la cantidad de NH_3 adicionado durante la etapa final de síntesis de la dispersión de óxido de grafeno, variando esta cantidad entre cero, para obtener una dispersión con un pH igual o inferior a 4, o empleando un claro exceso de NH_3 para obtener un pH superior a 7. El ajuste de concentración se ha realizado únicamente en base a la modificación del tiempo de calefacción empleado, aumentándolo o disminuyéndolo para obtener una mayor o menor concentración respectivamente. Para obtener una concentración comprendida entre 35 y 40 g/L, que como se comprobará, se ha establecido como la óptima para la impresión de las estructuras, se ha requerido un tiempo de secado aproximado de 2 días para concentrar los aproximadamente 2 litros de dispersión. El aspecto de la dispersión de GO una vez concentrada se muestra en la figura 3.44.

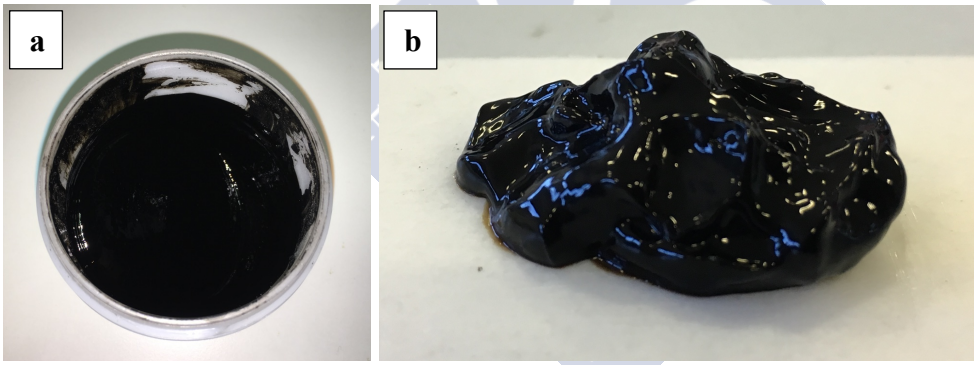


Figura 3.44. Fotografías de la pasta de GO empleada para la elaboración de las estructuras.

La caracterización del material se ha realizado mediante análisis reológico y análisis del potencial zeta de las dispersiones producidas.

3.7.1.1. Análisis reológico

La evaluación de la capacidad de impresión de la tinta se ha llevado a cabo mediante análisis reológico. Con esta técnica se pretende simular, por un lado, el flujo del fluido a través de la aguja del sistema de impresión, para lo que se realiza un ensayo de flujo según la metodología expuesta en el apartado 2.3.3 aplicando unos valores de velocidad de deformación

de cizalladura (*shear rate*) comprendidos entre 0.01 y 100 s^{-1}, abarcando, de este modo, todo el posible rango de velocidades de extrusión de la tinta a través de la aguja. Por otro lado, se pretende evaluar la consistencia de la estructura una vez impresa, para lo que se realizan diversos ensayos oscilatorios a una frecuencia constante de 1 Hz sobre un rango de esfuerzos comprendidos entre 0.1 y 800 Pa, de este modo se emplea un rango suficientemente amplio que permita valorar la rigidez de los filamentos extruidos una vez impresos y la evaluación del comportamiento viscoso o elástico de estos en cada rango de esfuerzo, permitiendo valorar si la estructura mantendrá la configuración deseada una vez impresa.

La figura 3.45 muestra las curvas de flujo realizadas para diversas tintas de GO en función de la concentración y del pH. Se puede observar como el comportamiento de todas las tintas es similar, mostrando un descenso de viscosidad a medida que el *shear rate* aumenta, presentando un comportamiento denominado de adelgazamiento por cizalladura (*shear thinning*) característico de fluidos pseudoplásticos. Como se ha comentado en el capítulo 2, este tipo de fluidos presentan una disminución de viscosidad a medida que aumenta la velocidad de deformación, y es el comportamiento típico, como ocurre en este caso, de las dispersiones. Además, este tipo de respuesta refleja la ausencia de un comportamiento tixotrópico, donde el tiempo de aplicación del esfuerzo no presenta una influencia sobre la viscosidad de la tinta fabricada.

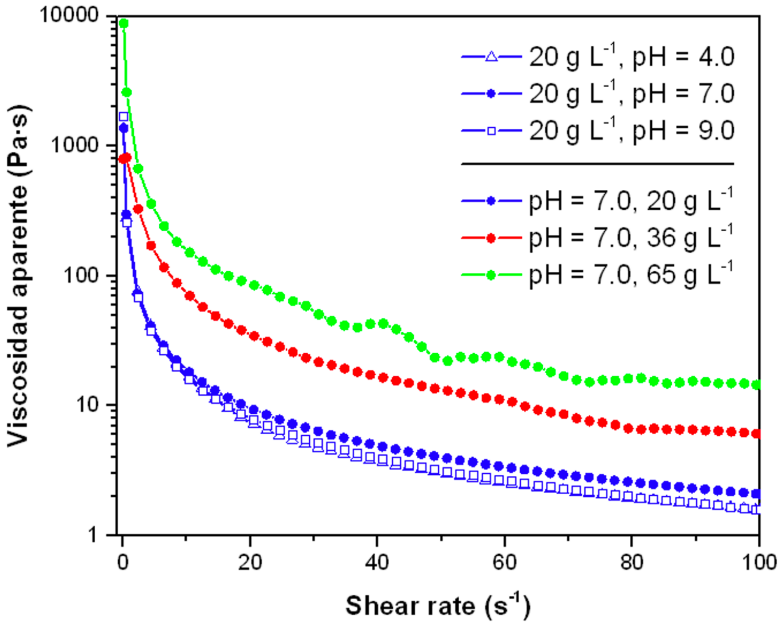


Figura 3.45. Ensayos de flujo de las diversas tintas de GO elaboradas donde se evalúa la viscosidad aparente de la tinta en función del *shear rate.* En color azul se ilustran los ensayos realizados a igualdad de concentración y diferentes valores de pH, y mediante (•) se muestran los ensayos realizados a igualdad de pH y diversos valores de concentración.

La figura 3.45 ilustra además la dependencia del comportamiento de las tintas en función de la concentración y del pH. Se ha comprobado que, a igualdad de concentración (20 g/L) no existen diferencias significativas en lo que respecta al comportamiento de la tinta cuando se realizan variaciones en el pH, presentando una respuesta muy similar de variación de viscosidad con respecto al *shear rate*. Por otra parte, el análisis a diferentes concentraciones (en este caso 20 g/L, 36 g/L y 65 g/L) manteniendo un mismo valor de pH sí muestra variaciones en la viscosidad del fluido, obteniéndose mayores valores de viscosidad cuanto mayor es la concentración de la tinta. Como se mostrará a continuación, este comportamiento puede ser descrito claramente mediante el índice de consistencia de flujo (K) extraído de la ley de la potencia de Ostwald-deWaele mostrada en el capítulo 2, donde puede realizarse un ajuste de los resultados obtenidos en la realización de las curvas de flujo según la ecuación 3.7.

El ajuste de los datos obtenidos se expone en la tabla 3.5, donde se ha realizado un ajuste lineal de los mismos.

Tabla 3.5. Parámetros de ajuste con respecto a la ley de la potencia de Ostwald-de Waele y coeficientes de correlación para las diferentes tintas de GO elaboradas.

Concentración (g/L)	pH	Parámetros de ajuste		R^2
		K (Pa·s^n)	n	
20	4.0	167	0.0202	0.9980
20	7.0	164	0.0508	0.9999
20	9.0	132	0.0525	0.9966
36	7.0	739	0.0398	0.9913
65	7.0	1483	0.0131	0.9888

Según los datos expuestos en la tabla 3.5 se aprecia que, como se ha indicado anteriormente, todas las tintas analizadas poseen un comportamiento pseudoplástico, ya que en todos los casos el valor de n, que representa el índice de comportamiento de flujo, es menor que 1. Los valores de índice de consistencia de flujo (K) muestran una relación directamente proporcional a los valores de concentración de cada una de las tintas analizadas, alcanzando un

valor de 1483 $Pa \cdot s^n$ para la tinta de concentración 65 g/L analizada, y valores comprendidos entre 132 y 167 $Pa \cdot s^n$ en el caso de las tintas con concentración de 20 g/L. En este último caso puede corroborarse cuantitativamente que no existe una diferencia significativa en su comportamiento en vista de los parámetros de ajuste a ley de la potencia. En prácticamente todos los casos se ha logrado un buen ajuste de los datos representados, con coeficientes de correlación R^2 superiores a 0.99.

El otro tipo de estudio reológico llevado a cabo ha sido la realización de ensayos oscilatorios sobre las tintas fabricadas. Este tipo de ensayo registra variaciones en el módulo elástico (*G'*) y en el módulo viscoso (*G''*) de las tintas al realizar variaciones sobre el esfuerzo de cizalla (*shear stress*). En la figura 3.46a se ha llevado a cabo el estudio del comportamiento de las tintas a varias concentraciones (20 g/L, 36 g/L y 65 g/L) manteniendo un mismo valor de pH, mientras que en la figura 3.46b se muestran los resultados del análisis empleando diferentes valores pH (4.0, 7.0 y 9.0) para un mismo valor de concentración (20 g/L).

En todos los casos, en la figura 3.46 se observa la existencia de una zona lineal viscoelástica (LVR) a bajos valores de *shear stress.* Al tratarse de una zona lineal, tanto *G'* como *G''* poseen unos valores de módulo constantes, siendo mayores cuanto mayor es la concentración de la tinta analizada. Experimentalmente se ha observado que únicamente empleando una concentración de 36 g/L o superior el valor del módulo elástico en la LVR es suficientemente alto ($> 1 \cdot 10^4$ Pa·s) como para mantener la integridad de los filamentos durante la extrusión de estos, sin que presenten defecto de pandeo durante el proceso de fabricación de las estructuras.

Por otra parte, también se aprecia en esta representación que, para las tres tintas analizadas, existe un punto de cruce de los módulos *G'* y *G''* al superar la LVR, que puede denominarse como *punto de gel*, y representa el prevalecimiento del comportamiento viscoso de la tinta sobre su componente elástica cuando se supera un determinado valor umbral de *shear stress*. Este cambio de comportamiento, de elástico a viscoso, es un requisito de vital importancia para obtener una buena calidad de impresión, ya que únicamente se podrá mantener la forma deseada en las estructuras impresas cuando la tinta posea un comportamiento fluido, es decir, que sea capaz de fluir durante el proceso de extrusión, que es el momento en el cual

se aplica un alto valor de *shear stress*, volviendo a poseer un comportamiento de sólido una vez que la tinta ya ha salido por la aguja y el esfuerzo cortante cesa de ser aplicado sobre esta.

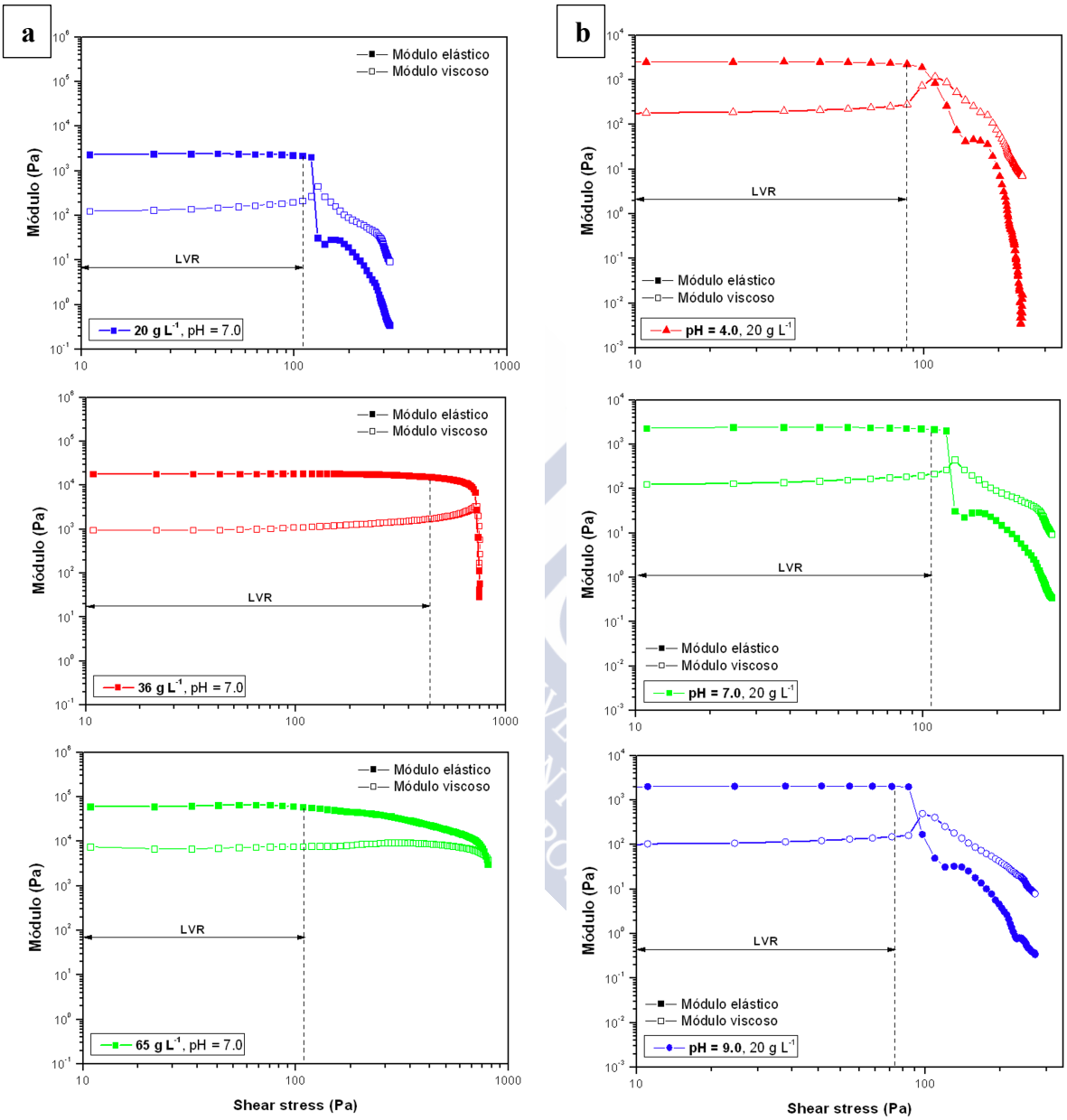


Figura 3.46. Ensayos oscilatorios las diversas tintas de GO elaboradas donde se evalúan los módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función del *shear stress*: (a) Análisis a igualdad de pH y variación en la concentración de las tintas. (b) Análisis a igualdad de concentración y variación en el pH de las tintas.

En la figura 3.46 puede apreciarse como, en todos los casos, el punto de cruce de los módulos *G'* y *G''* ocurre a mayores valores de *shear stress* cuanto mayor es la concentración de la tinta empleada, por tanto, con altos valores de concentración no es posible generar un filamento continuo debido a la alta presión que debe ejercerse en el interior de la jeringa para

que la tinta pueda ser extruida. La aplicación de una altas presiones en el proceso de fabricación puede llegar a ser contraproducente, ya que como han demostrado algunos investigadores [218] un aumento en el *shear stress* produce un ordenamiento hidrodinámico de las láminas de GO durante el proceso de extrusión, lo que induce el alineamiento del material con respecto a la dirección del flujo de impresión. Cuando las láminas de GO no poseen suficiente movilidad debido a una alta concentración, este ordenamiento no tiene lugar, lo que provoca la extrusión de un filamento discontinuo debido a la obstrucción de la aguja. Experimentalmente se ha comprobado que las tintas poseen una buena capacidad de impresión cuando su concentración está comprendida entre 35 g/L y 40 g/L.

Por último, la figura 3.46b ilustra la influencia del pH sobre el comportamiento de las tintas elaboradas, para lo que se han analizado tres valores de pH diferentes (4.0, 7.0 y 9.0) sobre el mismo valor de concentración de 20 g/L. En la representación puede observarse que tanto *G'* como *G''* poseen el mismo valor de módulo en la LVR, lo que indica que en esta zona las propiedades reológicas únicamente dependen de la concentración de la tinta y no de su pH. Tampoco se observan diferencias significativas en lo que respecta al valor del *shear stress* al cual tienen lugar el punto de cruce de los módulos *G'* y *G''* a diferentes valores de pH. La realización de este análisis oscilatorio no ha permitido apreciar una relación clara entre la capacidad de impresión de una tinta y su valor de pH, a pesar de que experimentalmente no ha sido posible extruir un filamento continuo cuando éstas poseen valores de pH inferiores a 4.

3.7.1.2. Análisis de potencial zeta

Con el objetivo de encontrar una justificación a la imposibilidad de extruir un filamento continuo de tinta con un pH inferior a 4, se han estudiado, mediante la técnica de análisis de potencial zeta, las interacciones eléctricas entre las láminas de GO que imposibilitan realizar el proceso de impresión a bajos valores de pH. La evaluación de las cargas superficiales en las láminas de GO se ha llevado a cabo realizando diversas dispersiones de GO de baja concentración a diversos valores de pH comprendidos entre 1 y 10 para lo que se ha partido de una dispersión concentrada de GO a pH neutro comprendida entre 35 g/L y 40 g/L. Se ha empleado HCl como agente de acidificación del medio, mientras que se ha utilizado NH_3 para alcanzar valores básicos de pH.

Todas las medidas se han realizado a una temperatura de 25 ºC empleando una celda zeta de capilar plegado desechable.

La figura 3.47 muestra la representación de los valores obtenidos de potencial zeta frente a diferentes valores de pH, donde puede observarse un aumento en el valor de potencial zeta cuando los valores de pH descienden de un valor de 3. Este análisis permite justificar, en base a la estabilidad de la dispersión [190], el hecho experimental observado a cerca de la imposibilidad de llevar a cabo el proceso de fabricación de las estructuras cuando se emplea una tinta con pH igual o inferior a 4, puesto que, debido a interacciones eléctricas entre las láminas de GO, cuando se dispone de una tinta con un valor de pH igual o menor de 3 no es posible llevar a cabo la extrusión de un filamento continuo debido a un efecto de aglomeración entre las partículas que conforman la tinta.

Como puede apreciarse en la figura 3.47 no se llega a alcanzar el punto isoeléctrico durante las mediciones realizadas. El punto isoeléctrico se define como el valor de pH en el cual el número de cargas positivas se iguala con el número de cargas negativas, por tanto, la carga neta en la dispersión es cero. La dispersión de GO pierde estabilidad a medida que se acerca al punto isoeléctrico, llegándose a analizar una dispersión de GO con un valor mínimo de pH de 0.7.

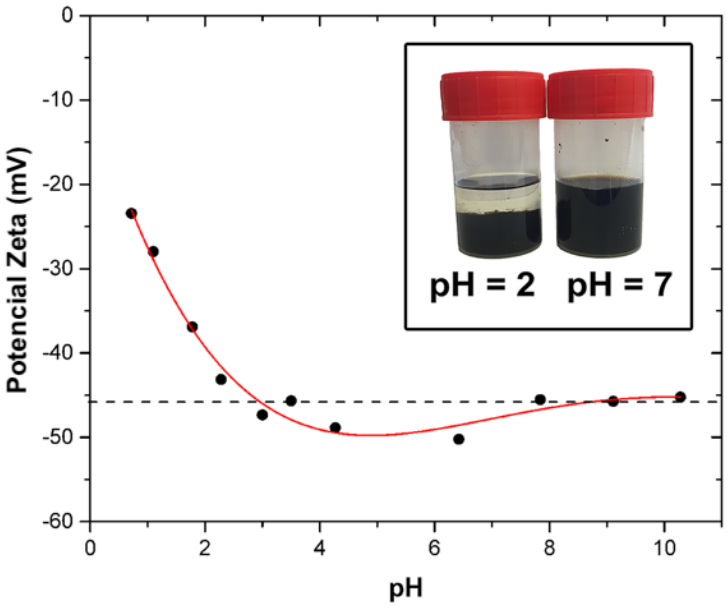


Figura 3.47. Representación gráfica de los valores obtenidos mediante análisis de potencial zeta para las dispersiones de GO. Fotografía mostrando la estabilidad de la dispersión de GO a pH = 2 y pH = 7.

Según diversos autores [219][220] para que exista una repulsión electrostática suficiente que evite la aglomeración de las partículas, el valor absoluto del potencial zeta debe ser mayor de |20 mV|. Este comportamiento se ha observado en los análisis realizados, donde la suspensión es estable cuando posee un valor igual o inferior a -45 mV, encontrándose en el valor más alejado con respecto al punto isoeléctrico cuando la dispersión posee un valor de pH neutro. Este efecto concuerda con el mostrado por algunos autores [190][221], los cuales indican que las dispersiones de GO poseen un valor medio de -35 mV en un rango de pH comprendido entre 3 y 9; y aclaran que este fenómeno se atribuye a la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie de las láminas de GO que aportan una alta densidad de carga e hidrofobicidad.

3.7.2. Fabricación de las estructuras de rGO

El procedimiento de fabricación de las estructuras de rGO partiendo de la tinta elaborada en base GO comienza con el proceso de impresión mediante el equipo de escritura directa (*robocasting*) empleando los útiles expuestos en el apartado 2.3.6. Esta metodología de fabricación consiste, en primer lugar, en la homogeneización de la tinta en una mezcladora orbital hasta obtener una apariencia uniforme, sin la presencia de grumos, en toda la tinta de GO. A continuación, se realiza la carga de ésta en una jeringuilla de un volumen aproximado de 3 cm^3, colocando, una vez finalizado este proceso, un émbolo en su interior y el dispositivo de dosificador de aire comprimido. Para la fabricación de estas estructuras se ha empleado una aguja con un diámetro interno de 410 μm.

En el software CAD que permite controlar el proceso de impresión se diseñan las estructuras a fabricar, que en este caso se tratan de estructuras cilíndricas con un diámetro de 10 mm, o 15 mm si las estructuras se destinan a su análisis de las propiedades mecánicas mediante DMA, realizando un desarrollo periódico comúnmente denominado en forma de pila de leña o *woodpile*, llegando a imprimir un número variable de capas comprendido entre 10 y 15 (figura 3.48). El espaciado existente entre cada uno de los filamentos que componen esta estructura se ha definido en 1000 μm, y el diámetro de cada uno en 410 μm, coincidiendo con el diámetro de la aguja empleada. Durante el proceso de impresión se aplica una presión variable comprendida entre 1 y 2 bares con el fin de conseguir un filamento continuo de material durante la extrusión. Del mismo modo, aunque se define mediante diseño una altura fija para el

desarrollo de cada capa con respecto a la capa subyacente con un valor comprendido entre 0.8 y 0.9 veces el diámetro de la aguja, esta distancia debe ser ajustada manualmente durante el proceso de impresión debido a pequeñas irregularidades en el soporte. Por último, las estructuras se han impreso con velocidades comprendidas entre 2 y 5 mm/s, siendo preferible el empleo de altas velocidades y altas presiones cuando la tinta empleada posee una concentración situada en el límite superior de referencia, y dándose el caso contrario cuando la concentración de la tinta es baja dentro del rango de concentraciones establecido como válido.

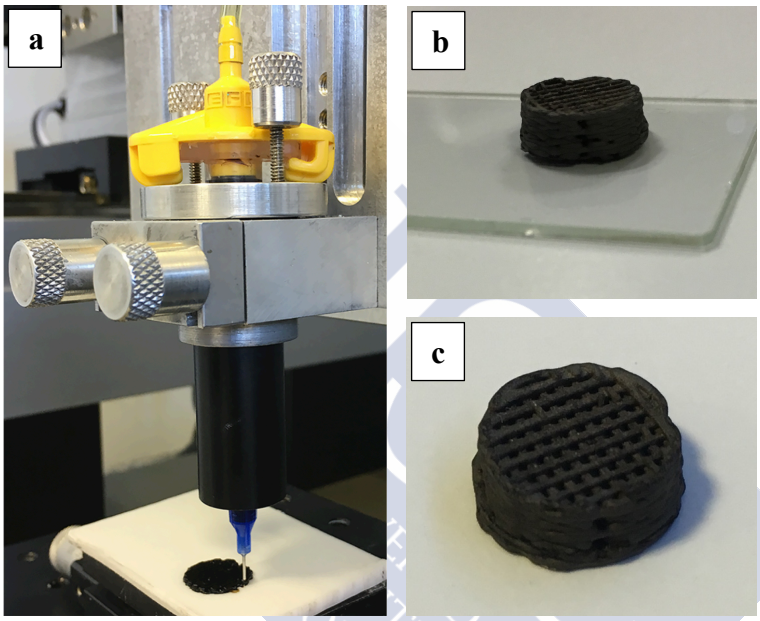


Figura 3.48. (a) Fotografía del proceso del montaje realizado para llevar a cabo el proceso de impresión de las estructuras sobre un soporte de teflón. (b) (c) Estructura de GO seca colocada sobre un portamuestras de vidrio.

Una vez impresas las estructuras se introducen en un liofilizador (*freeze-drying*) durante 24 horas, a vacío y a una temperatura de -50 ºC. El objetivo de este proceso es el de congelar el agua existente en la estructura de forma que no se produzca la deformación de los filamentos por procesos de contracción durante el secado. De este modo, el agua existente se elimina por sublimación fomentando la aparición de huecos en la estructura, pero sin que está pierda su forma inicial y permitiendo que todos los filamentos que la componen mantengan una geometría perfectamente cilíndrica.

Finalmente, las piezas son sometidas a un proceso de reducción térmica en horno de tubo bajo atmósfera reductora de Ar/H_2 según lo expuesto en el apartado 2.3.11.2 para transformar el GO en rGO, fomentando, de este modo, la desaparición de todos los grupos

funcionales oxigenados de la tinta y generando una estructura altamente porosa debido al mantenimiento microestructura generada durante el proceso de liofilizado. Mediante el ciclo térmico propuesto se consigue un mayor grado de reducción obteniendo una relación C:O lo más alta posible [185][103], al mismo tiempo que se acorta el tiempo necesario para efectuar el proceso de reducción térmica.

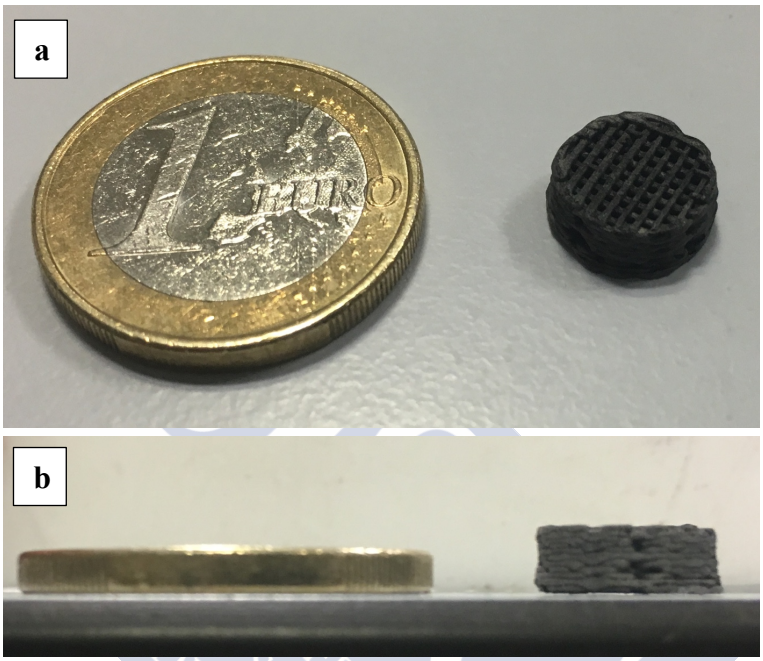


Figura 3.49. (a) (b) Vista superior y lateral de una estructura de rGO de 10 mm de diámetro obtenida tras ser sometida al proceso de tratamiento térmico.

3.8. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE rGO

La caracterización de las estructuras impresas una vez han sido sometidas al proceso térmico de reducción se expone en este apartado. Las estructuras fabricadas han sufrido durante el proceso de reducción una pérdida de peso media del 73%, lo que ha provocado que la densidad aparente media de las piezas producidas sufra una disminución desde 33 kg/m^3, para las estructuras de GO una vez sometidas al proceso de liofilización, hasta un valor de 15 kg/m^3. Este bajo valor de densidad permite, según diversos autores [222][223][224], conferir a las piezas fabricadas la denominación de *aerogel* pues se encuentra dentro del rango de densidades habitual de este tipo de materiales, el cual comprende desde 3 kg/m^3 a 19 kg/m^3.

3.8.1. Microscopía óptica de luz refleja

El análisis mediante microscopía óptica de las estructuras producidas muestra ligeras variaciones en la morfología de las piezas una vez impresas y ya sometidas al proceso de liofilización. Por una parte, como puede apreciarse en la figura 3.50a, se produce una ligera expansión de los filamentos desde los 410 µm de diámetro objetivo a los 473 µm como consecuencia de un posible efecto de liberación de tensiones originadas durante la contracción de la tinta para promover su paso a través de la punta de a aguja, y a un efecto de posible menor relevancia, relacionado con la repulsión eléctrica entre las láminas de óxido de grafeno. Por otra parte, se aprecia un efecto de contracción en la distancia existente entre filamentos, reduciéndose ésta desde los 1000 µm utilizados como referencia de diseño hasta los 930 µm. Este efecto de contracción de la estructura ocurre como consecuencia de la eliminación de una gran parte del agua durante el proceso de liofilización, lo que actúa como un efecto de liberación de tensiones internas dentro de los aglomerados de láminas de GO que componen la estructura.

Puede observarse como, durante el proceso de secado de las piezas por liofilización, ocurren dos efectos competitivos de liberación de tensiones, produciéndose como término medio una contracción del 8% en la distancia existente entre filamentos, y una expansión del 15% de cada filamento de forma individual con respecto a las dimensiones iniciales empleadas en la fabricación de las muestras.

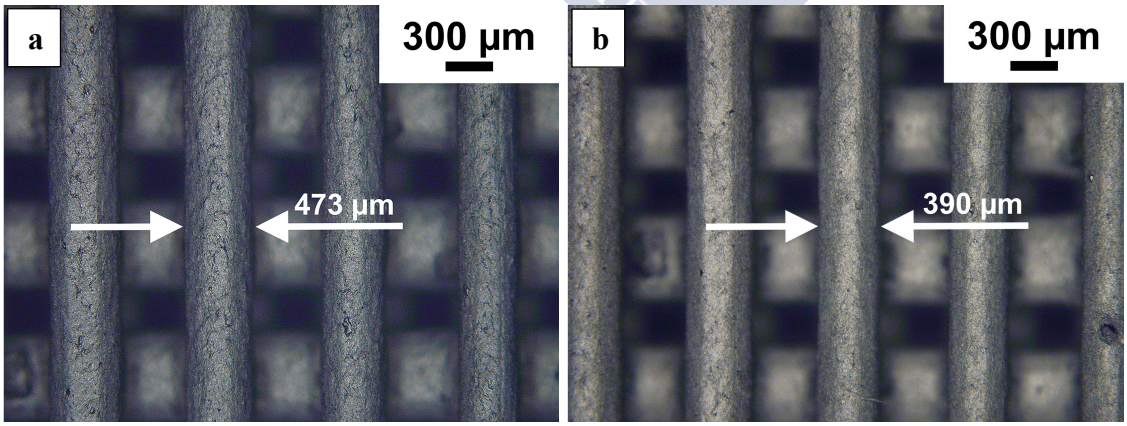


Figura 3.50. (a) Vista superior de una estructura de GO liofilizada obtenida mediante microscopía óptica. (b) Vista superior de una estructura de rGO obtenida mediante microscopía óptica

La figura 3.50b muestra las dimensiones de los filamentos que constituyen las estructuras una vez han sido sometidas al proceso de reducción térmica. Mediante el análisis de

la estructura puede observarse que se han obtenido unos valores medios de diámetro de los filamentos de 390 μm, lo que se traduce, con respecto a la estructura de GO liofilizada tomada como referencia, en un valor medio de contracción aproximada del 18 % durante el proceso de reducción térmica. El distanciado entre filamentos se reduce de 930 μm a 882 μm tras el proceso térmico de reducción, lo que indica una disminución aproximada del espaciado entre filamentos del 5%.

3.8.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

En la figura 3.51 se muestran diversas imágenes de las piezas de rGO fabricadas, donde se aprecia una microestructura altamente porosa formada por la interconexión de múltiples láminas de rGO. Esta alta porosidad en el material ha sido conferida por el proceso de eliminación de agua por sublimación, que permite eliminar el agua empleada como disolvente desde un estado sólido sin afectar a la integridad estructural de las piezas.

La figura 3.51a muestra la rotura transversal de un filamento en el cual pueden apreciarse un gran número de poros, donde, al aumentar el grado de magnificación sobre esta área, se aprecia que estos filamentos poseen un tamaño variable de entre 2 y 10 μm. La figura 3.51d permite observar claramente que este entramado está constituido por pequeños agregados de láminas de grafeno, donde el bajo número de láminas que posee cada agregado le proporciona una apariencia traslúcida, permitiendo, a este nivel de aumentos, observar a través de estos agregados de láminas de rGO. Finalmente, es importante destacar que la estructura sedosa observada en el GO se mantiene una vez se ha realizado el proceso de reducción y la transformación del material a rGO.

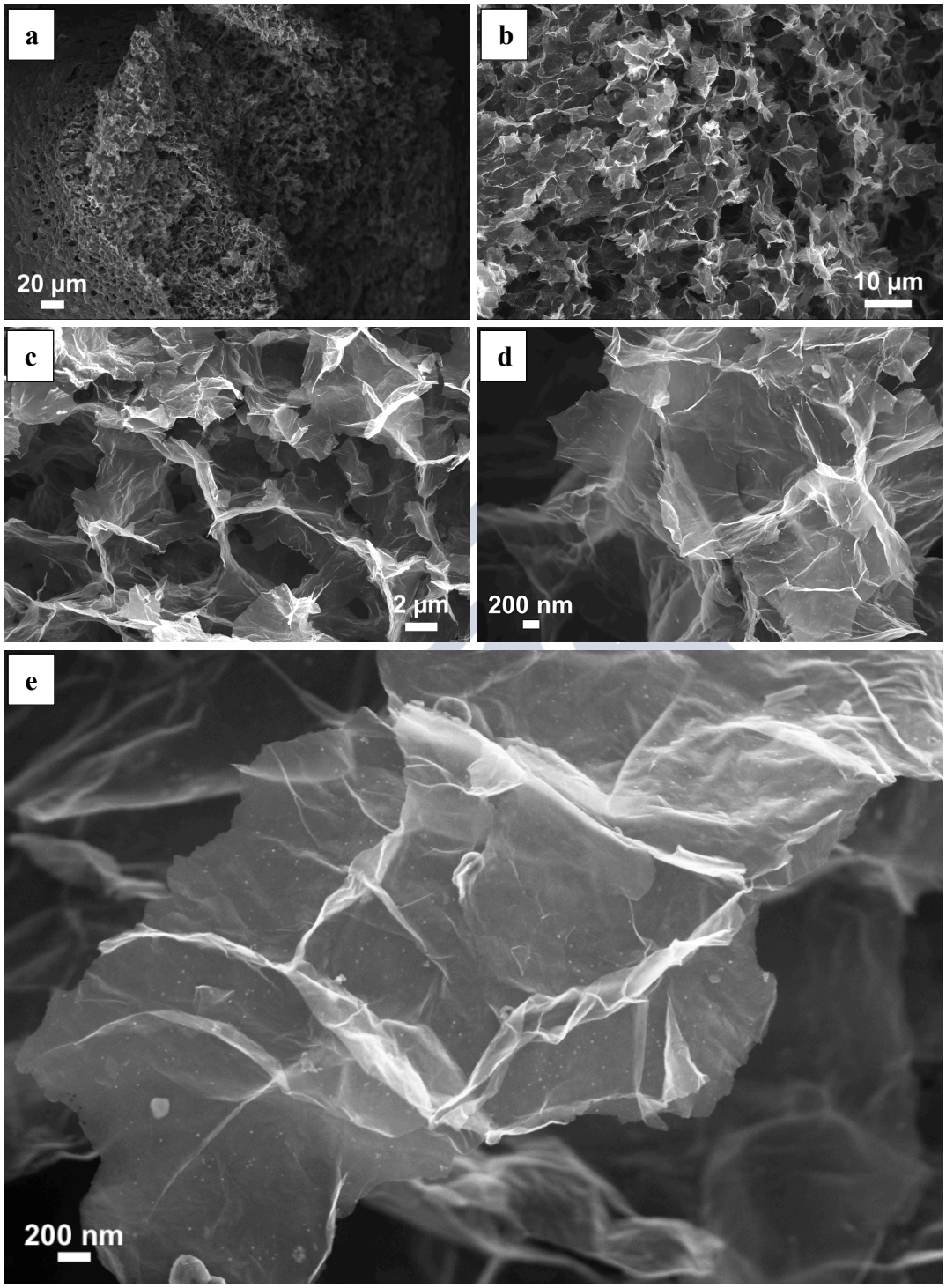


Figura 3.51. (a – e) Fotografías realizadas mediante FE-SEM de un corte transversal de uno de los filamentos que componen la estructura de rGO donde se observa una estructura altamente porosa constituida por finas láminas de rGO.

3.8.3. Espectroscopía Raman

Según lo expuesto en el apartado 3.4.2, el análisis mediante espectroscopía Raman representado en la figura 3.20 proporciona información sobre una correcta transformación de GO a rGO según el desplazamiento e intensidad de las bandas G, D y 2D, destacando principalmente la aparición de un alto grado de defectos en el material con respecto a otros métodos de reducción empleados. Este alto grado de desorden en la estructura del material está relacionado con un alto grado de exfoliación, ya que la intensidad del pico D está directamente relacionada con el número de defectos de borde y superficiales del material [217]. Cuanto mayor sea la separación entre láminas, mayor será el número de bordes y la cantidad de defectos superficiales existentes. Como puede observarse en las fotografías expuestas en la figura 3.50, el material obtenido posee un alto grado de exfoliación, lo que justifica el alto valor obtenido para la relación existente entre las bandas D y G de $I_D/I_G = 0.900$. Según los cálculos realizados cada agregado está conformado por 4 láminas de grafeno, corroborándose este cálculo teórico mediante la observación de la apariencia traslúcida del material comentada en el apartado anterior.

3.8.4. Análisis de las propiedades eléctricas

Mediante el montaje descrito en el apartado 2.3.8.1 se lleva a cabo el análisis de las propiedades eléctricas de las piezas fabricadas. Los valores obtenidos para la diferencia de potencial existente en los extremos de las piezas fabricadas frente a una intensidad dada se ilustran en la figura 3.52. Para llevar a cabo esta tarea se fija la intensidad suministrada por la fuente de alimentación al máximo valor posible y se realizan modificaciones en la diferencia de potencial del equipo de generación. Mediante la representación de la respuesta de la intensidad frente al voltaje (I-V) de las muestras puede apreciarse que éstas presentan un comportamiento lineal, típico de un resistor ideal, con un coeficiente de correlación de R^2=0.995. Mediante el ajuste de estos valores a la ley de Ohm se ha obtenido un valor medio de resistencia de 21.7 Ω para estas estructuras, correspondiéndose con un valor de conductividad eléctrica de 1.51 S/m medido a temperatura ambiente.

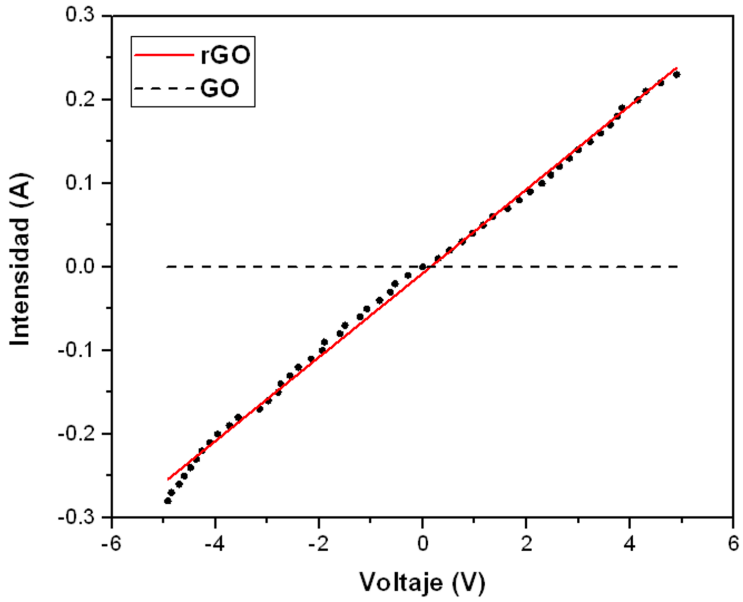


Figura 3.52. Diagrama de la zona de respuesta lineal de intensidad frente a voltaje para las estructuras de rGO y GO fabricadas.

A pesar de que este material no puede ser considerado aislante, el valor de conductividad obtenido dista notablemente del de conductores como el cobre ($5.96 \cdot 10^7$ S/m) o el oro ($4.10 \cdot 10^7$ S/m), encontrándose dentro del límite inferior del rango habitual para el carbono amorfo (1.25 – $2 \cdot 10^3$ S/m), y poseyendo una mayor conductividad que la del silicio ($1.56 \cdot 10^{-3}$ S/m) . Según diversos investigadores [225][226], este valor de conductividad se encontraría dentro del rango habitual para este tipo de estructuras, puesto que la alta porosidad interna del material y las diversas orientaciones de los aglomerados de láminas de rGO producen un decrecimiento en el valor de conductividad en comparación con el grafito empleado como material de partida, cuyos valores teóricos se estiman en un rango de conductividad eléctrica comprendido entre 2 y $3 \cdot 10^5$ S/m, y en torno a $3.3 \cdot 10^2$ S/m, si las mediciones se realizan en dirección paralela o perpendicular al plano basal respectivamente.

La medición de la respuesta de la intensidad frente al voltaje para las piezas de óxido de grafeno, todavía sin someter al proceso de reducción térmica, ha mostrado una práctica ausencia de conductividad eléctrica en estas estructuras, correspondiéndose con el comportamiento observado por algunos investigadores [227], donde la conductividad eléctrica del óxido de grafeno está directamente relacionada con del grado de funcionalización alcanzado durante la etapa de oxidación, siendo este material más conductor cuanto menor es la presencia de grupos funcionales óxido.

Finalmente, se ha llevado a cabo el montaje de un circuito eléctrico donde, en parte de éste, se ha utilizado un filamento de rGO para valorar cualitativamente la capacidad conductora del material. Aunque el valor de conductividad obtenido para las estructuras no ha sido destacablemente alto en comparación con el habitual para otros materiales conductores, sí ha resultado bastante alto como para permitir la circulación de suficiente intensidad de corriente eléctrica para llevar a cabo el encendido de un LED.

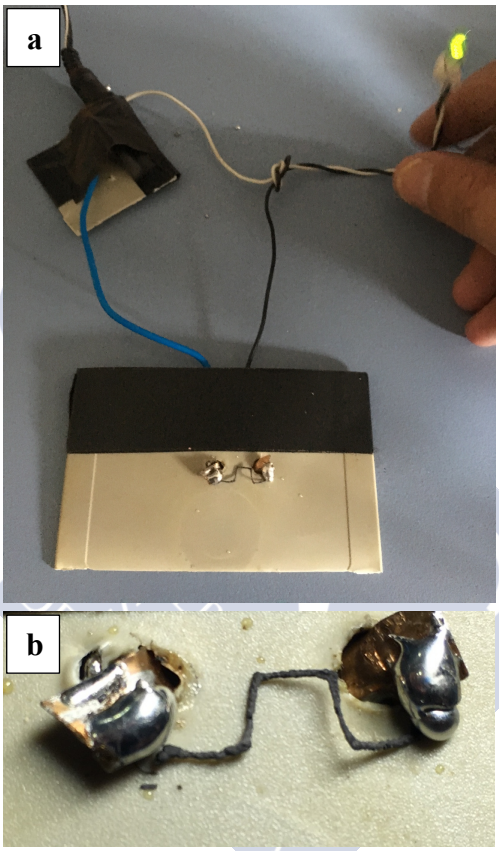


Figura 3.53. (a) Fotografía del montaje realizado para comprobar cualitativamente la conductividad eléctrica de un filamento de rGO y detalle del filamento de rGO. (b) Fotografía en detalle del filamento de rGO utilizado en la elaboración del circuito eléctrico.

3.8.5. Análisis de las propiedades mecánicas

Como se ha mencionado en el apartado 2.3.9.2, el estudio de las propiedades mecánicas de las estructuras obtenidas mediante impresión 3D ha sido llevado a cabo mediante DMA, donde según requisitos del equipo se han empleado estructuras con 15 mm de diámetro y entre 2 y 3 mm de altura, tal y como se muestra en la figura 3.54. Los análisis llevados a cabo han

consistido en ensayos de deformación por fluencia lenta (*creep*) y ciclos de tensión-deformación mediante la aplicación de esfuerzos de carga y descarga compresiva.

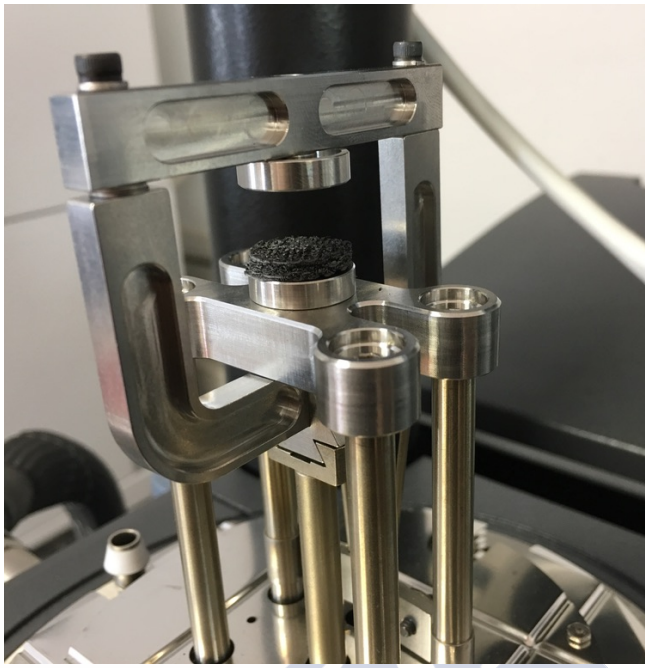


Figura 3.54. Fotografías de la geometría de compresión utilizada en DMA durante el proceso de carga de una estructura de rGO.

La figura 3.55 representa los resultados de la realización de ciclos de deformación por fluencia lenta sobre una misma estructura. Se han aplicado unos valores de tensión comprendidos entre 0.15 MPa y 1.20 MPa en incrementos de 0.15 MPa, apreciándose un claro comportamiento elástico por parte del material, cuya interacción entre los diferentes ensayos puede ajustarse linealmente con un relativamente buen coeficiente de correlación ($R^2 = 0.989$). De este ajuste lineal se obtiene un valor del módulo elástico para las estructuras fabricadas de 19 kPa, el cual es significativamente menor que el obtenido por otros autores [226], resaltando la alta capacidad elástica de la piezas producidas. Un ejemplo de esta propiedad puede observarse en la tasa de recuperación de las estructuras una vez cesa el esfuerzo aplicado, la cual ha sido superior al 99%. El valor máximo de deformación alcanzado ha sido del 75.3 % cuando se emplea un valor de tensión de 1.20 MPa, presentando un 88% de la deformación total 3 segundos después de haber comenzado el ensayo. Este análisis refleja así mismo la alta capacidad de absorción de energía de las estructuras fabricadas mediante impresión 3D, las cuales han resistido 8 ciclos continuados de deformación por fluencia lenta sin la presencia de roturas en las piezas.

Estos altos valores de deformación reversible pueden ser explicados mediante la alta porosidad que poseen las estructuras, lo que permite conferirles, conjuntamente con el bajo valor de densidad de las mismas, características típicas de los aerogeles; y mediante el alto módulo elástico de las láminas de rGO que constituyen las estructuras fabricadas, que según diversos autores se estima entre 150 y 250 GPa [228].

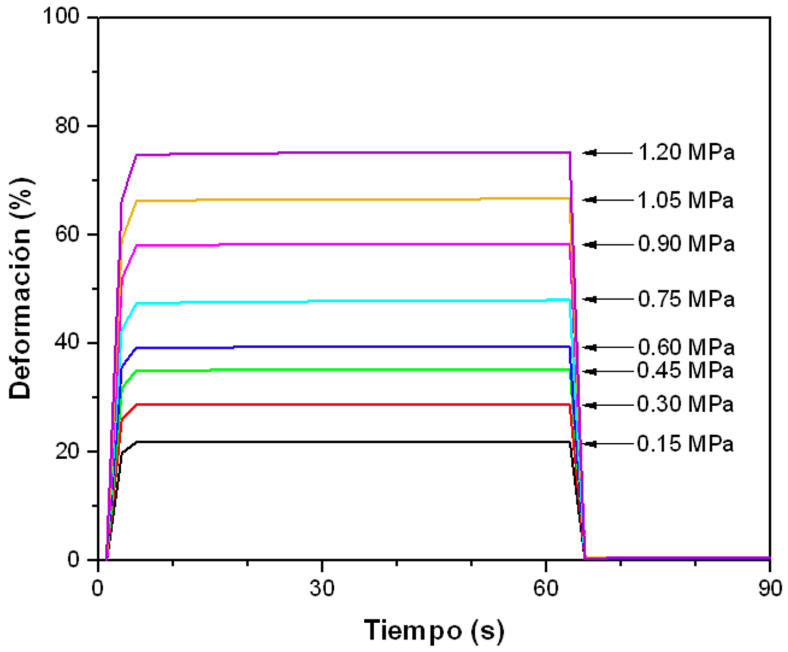


Figura 3.55. Ciclos de deformación por fluencia lenta sucesivos realizados sobre una estructura de rGO.

Otra muestra de las propiedades mecánicas del aerogel de rGO producido se representa en la figura 3.56, donde pueden observarse 3 ciclos de tensión-deformación mediante la aplicación de esfuerzos de carga y descarga compresiva. Sobre la misma estructura se han llevado a cabo ciclos con diferentes amplitudes, ejerciendo un 10%, 20% y un 35 % de deformación, observando una respuesta no lineal entre el ciclo de compresión y descompresión. Puede apreciarse, en el inicio del ensayo compresivo del 35% de deformación, un leve efecto memoria en las piezas producidas, donde no se consigue una completa linealidad en la respuesta compresiva tras la realización del ciclo de descompresión del 20% de deformación. Por último, puede comprobarse la consistencia de los resultados obtenidos mediante los dos análisis realizados, donde en ambos ensayos se ha obtenido un valor de tensión de 0.45 MPa para producir un 35% de deformación en la estructura.

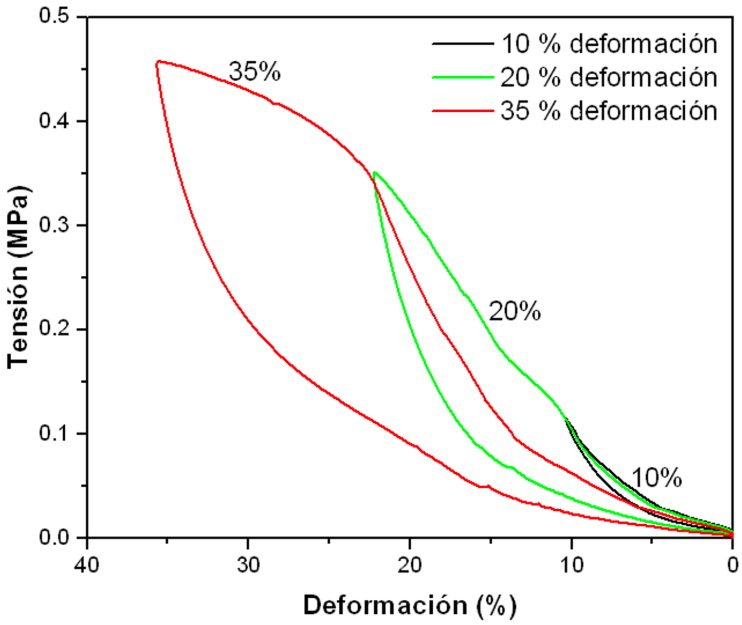


Figura 3.56. Curvas tensión-deformación obtenidas durante la realización de sucesivos ciclos de esfuerzo compresivo de carga y descarga sobre las estructuras de rGO.

Relacionado con el punto anterior, se ha observado una gran diferencia entre las propiedades mecánicas de determinadas estructuras a pesar de ser sometidas al mismo proceso de fabricación y haber sido reducidas térmicamente en el mismo lote de fabricación. Entre las estructuras denominadas en la figura 3.57 como A y B existen grandes diferencias en sus propiedades mecánicas, pero no así en sus propiedades eléctricas, las cuales han resultado prácticamente iguales y en la línea con lo comentado en el apartado 3.8.4. La estructura B posee las características mecánicas indicadas en el presente apartado, mientras que la estructura A ha mostrado un comportamiento mucho más rígido, sin permitir prácticamente la compresión de la pieza sin provocar la desestructuración de la misma.

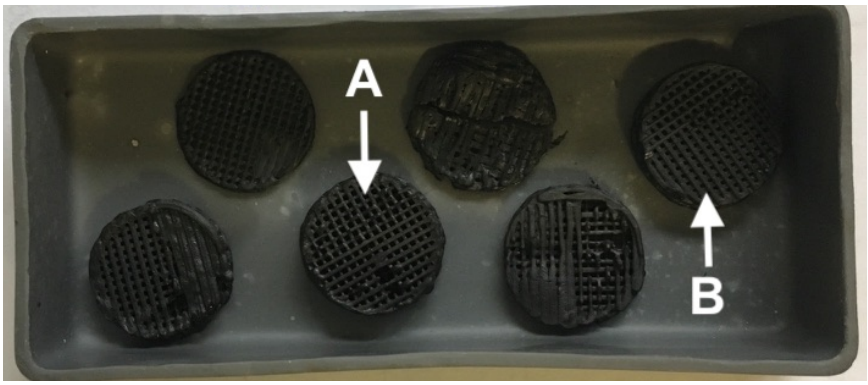


Figura 3.57. Fotografía de un crisol con diversas estructuras de rGO obtenidas en el mismo lote de fabricación, donde destacan, debido a sus diferentes propiedades mecánicas, las indicadas como A y B.

En las figuras 3.58 y 3.59 pueden apreciarse las diferencias de aspecto entre la estructura A y B, antes y después del proceso de reducción térmica. En lo que respecta a la estructura B no se aprecian cambios visuales significativos con la salvedad de poseer un color plateado una vez se ha reducido el GO a rGO, no ocurriendo así con la estructura A, que adquiere un color negro tras su paso por el horno de tubo, apreciándose la rotura de gran cantidad de filamentos en esta zona de color negro, y presentando únicamente una pequeña zona de color plateada donde se mantiene la integridad estructural de los mismos.

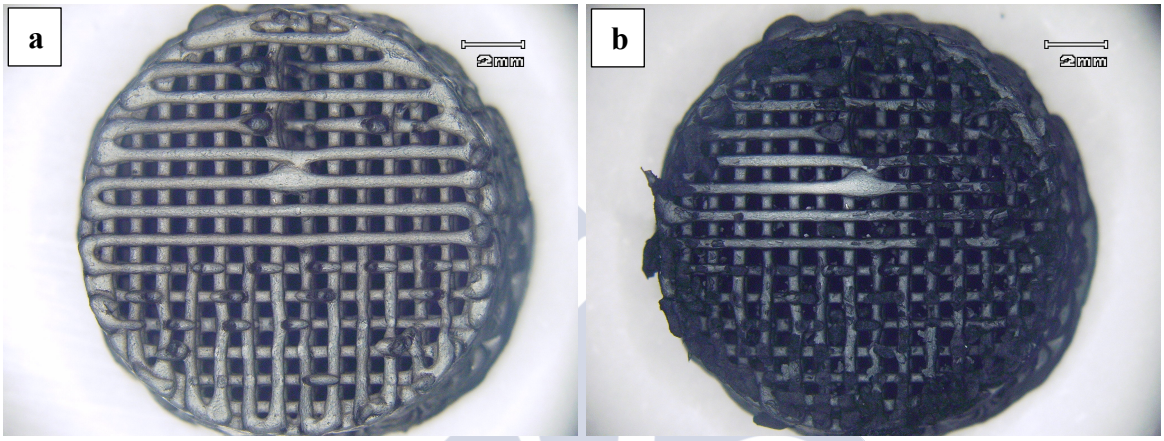


Figura 3.58. (a) Fotografía realizada mediante microscopía óptica de la estructura A antes de ser sometida al proceso de reducción térmica. (b) Fotografía realizada mediante microscopía óptica de la estructura A después de ser sometida al proceso de reducción térmica.

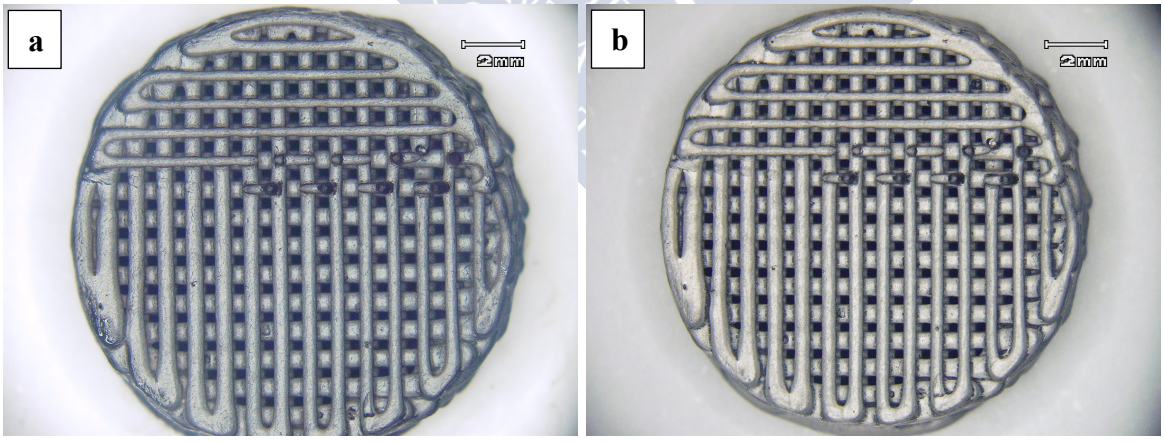


Figura 3.59. (a) Fotografía realizada mediante microscopía óptica de la estructura B antes de ser sometida al proceso de reducción térmica. (b) Fotografía realizada mediante microscopía óptica de la estructura B después de ser sometida al proceso de reducción térmica.

La medición de la contracción de los filamentos, y el espaciado entre estos, indica que a pesar de alcanzar un diámetro final tras el proceso de reducción comprendido entre 390 – 400 µm, igual en ambas piezas, en la estructura A el porcentaje de contracción es del 4.4%, mientras que en la estructura B es del 18.5%. Los valores de diámetro medio de los filamentos impresos

en las estructuras de GO han sido de 409 µm para la estructura A y de 490 µm para la estructura B. El espaciado entre filamentos, y su contracción una vez sometidas las piezas al proceso de reducción, no ha presentado prácticamente variación significativa entre ambas estructuras, mostrando un valor del 5.7 % para la estructura A y de 4.9 % para la estructura B.

El análisis en detalle de ambas estructuras mediante FE-SEM, ilustrado en la figura 3.60, muestra claras diferencias entre la superficie de ambas estructuras. A parte del comentado menor tamaño de filamento en la estructura A, puede observarse que en ésta se aprecia una gran cantidad de poros y la delaminación de la superficie del material. Esto no ocurre en la estructura B, que a pesar de que en la zona analizada se aprecia la rotura de los filamentos transversalmente a la dirección de impresión, no se observa una significativa presencia de poros, ni la delaminación de la estructura.

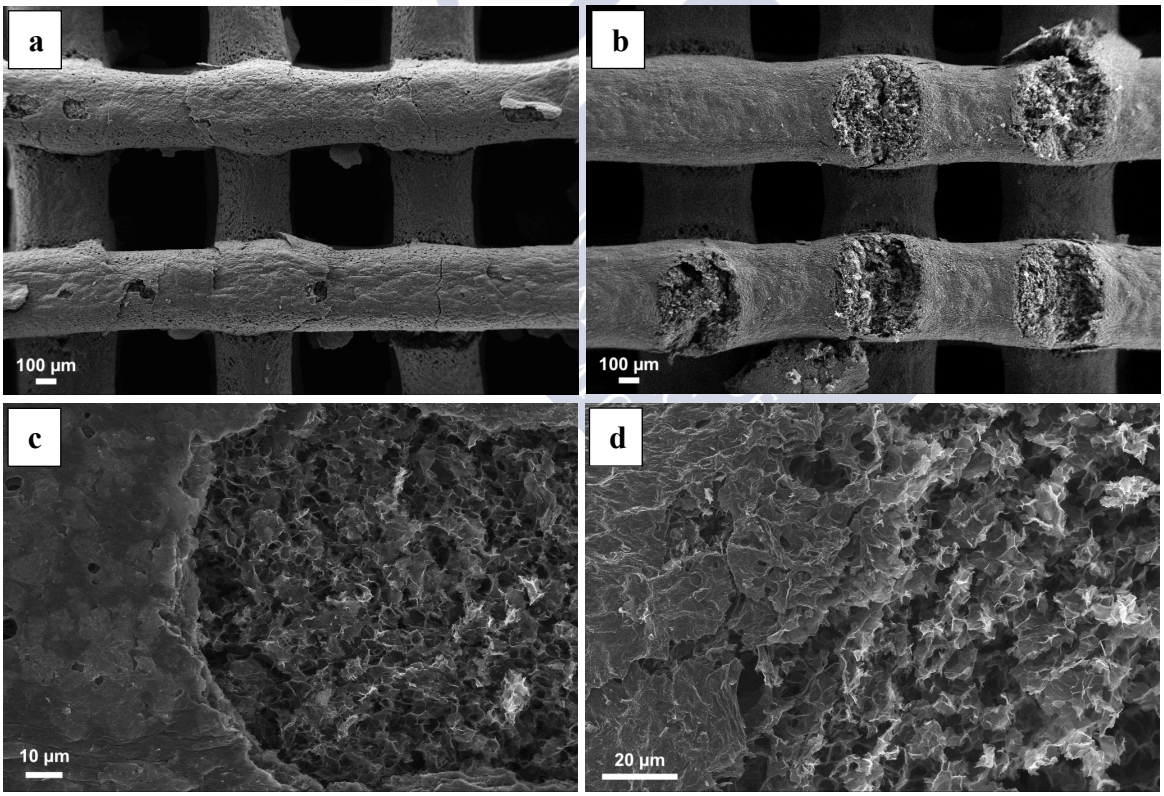


Figura 3.60. (a) Fotografía realizada mediante FE-SEM de la superficie de la pieza A una vez ha sido sometida al proceso de reducción térmica. (b) Fotografía realizada mediante FE-SEM de la superficie de la pieza B una vez ha sido sometida al proceso de reducción térmica. (c) Fotografía realizada mediante FE-SEM de la superficie de la pieza A donde se muestra una mayor aglomeración de láminas de rGO en la parte exterior de los filamentos. (d) Fotografía realizada mediante FE-SEM de la superficie de la pieza B donde no se aprecia un efecto destacable de aglomeración de láminas de rGO en la parte externa de los filamentos.

A priori, puede deducirse que existe una relación entre el menor tamaño de filamento y el aspecto de color negro de las estructuras. Posiblemente, debido a la relación entre el tamaño medio de las láminas de GO obtenidas tras el proceso de síntesis, y al pequeño diámetro del filamento que conforma estas piezas, no es posible contraer más la estructura sin generar su rotura, lo que provoca la aparición de un gran número de poros y la delaminación de la superficie de ésta. La contracción de los filamentos en la estructura A, de color negro, observada tras el proceso de liofilización, posiblemente esté relacionada con anomalías surgidas durante el proceso de fabricación, relacionadas con un proceso de congelación demasiado lento del agua contenida en la estructura durante el procedimiento de liofilización, lo que provoca el proceso de contracción de la estructura promovida por la evaporación de parte del agua existente, tal y como se puede apreciar en la figura 3.60c, donde puede apreciarse una capa superficial formada por aglomerados de láminas de rGO que se encuentran recubriendo la estructura altamente porosa de la pieza. Este efecto no se observa en la estructura B, tal y como se ilustra en la figura 3.60d.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA



Capítulo 4

RESUMEN Y CONCLUSIONES

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

En base a los resultados expuestos en el capítulo anterior y tomando como referencia los objetivos propuestos, una vez finalizado el desarrollo del presente trabajo de investigación, puede resumirse que:

1. Se ha conseguido producir óxido de grafeno con buena calidad empleando un máximo de 45ºC durante el proceso de oxidación de grafito mediante Mn_2O_7, seguido de una etapa de exfoliación del material por ultrasonidos. Se ha comprobado la ausencia de un plano cristalográfico preferente en el análisis mediante XRD el óxido de grafeno (GO) obtenido mediante la aplicación de procesos de molienda sucesivos que eliminan el efecto de aglomeración de láminas de material durante el proceso de secado. Mediante la técnica de espectroscopía Raman se ha identificado la aparición de aglomerados del de GO compuestas por 4-5 láminas, y entre 7-10 láminas si el análisis se lleva a cabo mediante la técnica de XRD.

2. Se han evaluado diferentes temperaturas para llevar a cabo el proceso de reducción térmica de GO a óxido de grafeno reducido (rGO) (1100 ºC, 1500 ºC y 1600 ºC) bajo atmósfera de N_2, concluyendo que la temperatura que aporta un menor grado de defectos en el material, según el análisis mediante espectroscopía Raman donde se ha obtenido un menor valor para la relación entre la banda D y G (I_D/I_G = 0.505), ha sido la de 1600 ºC, obteniendo a través este proceso de reducción térmica entre 3 y 4 láminas de rGO por aglomerado. Mediante el empleo de una temperatura de reducción de 1100 ºC en atmósfera de Ar/H_2 se consigue llevar a cabo el proceso de reducción en menor tiempo obteniendo, de igual modo, entre 3 y 4 láminas por aglomerado, pero siendo este material de menor calidad, tal y como indica el mayor grado en el rGO obtenido (I_D/I_G = 0.900).

3. Se ha establecido una metodología válida para la fabricación de estructuras de material compuesto α-Al_2O_3/GO utilizando tecnología de impresión 3D que permite obtener piezas con la morfología deseada en el rango de la mesoscala. Las tintas se han elaborado empleando porcentajes de GO del 0.5%, 1% y 5% sobre la cantidad de alúmina empleada, y adicionando un 0.13% de HPMC y un 0.17% de PEI. Mediante análisis reológico se ha determinado que las tintas fabricadas resultan válidas para llevar a cabo el proceso de impresión y que las estructuras resultantes mantengan su

morfología, puesto que éstas poseen un comportamiento pseudoplástico, permitiendo el flujo del material a cuando se aplica un esfuerzo cortante lo suficientemente alto, y poseyendo un módulo elástico (G') superior a $1 \cdot 10^4$ Pa en la LVR lo que permite mantener una morfología cilíndrica bien definida en cada uno de los filamentos de material extruidos.

4. Se ha comprobado la validez del método de procesado térmico bajo atmósfera de N_2 en horno de grafito a 1600 ºC para llevar a cabo el proceso combinado de sinterización y reducción del GO a rGO. Tras esta etapa de procesado térmico, las piezas elaboradas sufren una contracción media del 27%, tanto en el diámetro de los filamentos como en el espaciado entre estos, con respecto a las dimensiones de diseño independientemente de la cantidad de GO contenido en la tinta empleada.

5. Se ha verificado la existencia de láminas de rGO actuando como fase reforzante diseminadas en la estructura de alúmina. Mediante la técnica de excitación por impulsos se ha comprobado que el módulo elástico aumenta con respecto a la alúmina de referencia (321 GPa) un 11% y un 12% en el material cuyo contenido en GO en la tinta de partida era de un 0.5% y un 1% respectivamente, mientras que se produce un aumento en el módulo elástico de un 4 % cuando se emplea un 5% de GO en la tinta de partida.

6. Se ha desarrollado una método de procesamiento mediante el empleo de tecnología de impresión 3D para la fabricación de estructuras de GO con la morfología deseada sin el empleo de aditivos. El desempeño de las tintas durante el proceso de impresión se ha estudiado mediante análisis reológico sobre tintas con diferentes concentraciones (20 g/L, 36 g/L y 65 g/L) y valores de pH (4, 7 y 9) habiéndose establecido el valor óptimo de concentración entre 35 y 40 g/L y de pH alrededor de 7. Todas las tintas analizadas poseen un comportamiento pseudoplástico, pero únicamente cuando el módulo elástico (G') es superior a $1 \cdot 10^4$ Pa en la LVR se consigue un compromiso adecuado entre la consistencia de los filamentos y el ordenamiento hidrodinámico de las láminas que componen el material durante el proceso de impresión. Se ha determinado que la dispersión resulta estable y adecuada para impresión cuando el valor de potencial zeta

es igual o inferior a -45 mV, habiéndose obtenido el valor más alejado del punto isoeléctrico, y por tanto la dispersión más estable, a pH neutro.

7. Las estructuras de GO producidas, una vez han sido sometidas al tratamiento de reducción térmica de GO a rGO a 1100 ºC en atmosfera de Ar/H_2, han podido ser catalogadas como *aerogeles* debido a la alta porosidad de las piezas, lo que se traduce en una densidad aparente de 15 kg/m^3. Durante el proceso de reducción se ha observado que las estructuras de rGO obtenidas han sufrido una pérdida de peso del 73% y se ha producido una contracción media en el diámetro de los filamentos del 18% y del espaciado entre filamentos del 5%.

8. Se han estudiado las propiedades eléctricas de las piezas de rGO obtenidas, las cuales han mostrado un comportamiento de resistor ideal con una conductividad de 1.51 S/m. Las estructuras de GO no han mostrado conductividad eléctrica.

9. El estudio de las propiedades mecánicas de las estructuras de rGO ha revelado un comportamiento superelástico en las piezas fabricadas, las cuales han mostrado un valor medio del módulo elástico de 19 kPa y altos valores de deformación reversible, llegando a alcanzarse el 75.3 % de deformación cuando se emplea un valor de tensión sobre la pieza de 1.20 MPa con una tasa de recuperación del 99%.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Capítulo 5

BIBLIOGRAFÍA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

[1] M. I. Katsnelson, «Graphene: carbon in two dimensions», *Mater. Today*, vol. 10, n.º 1-2, pp. 20-27, ene. 2007.
[2] C. Soldano, A. Mahmood, y E. Dujardin, «Production, properties and potential of graphene», *Carbon*, vol. 48, n.º 8, pp. 2127-2150, jul. 2010.
[3] A. K. Geim y K. S. Novoselov, «The rise of graphene», *Nat. Mater.*, vol. 6, n.º 3, pp. 183-191, mar. 2007.
[4] K. S. Novoselov, V. I. Fal′ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, y K. Kim, «A roadmap for graphene», *Nature*, vol. 490, n.º 7419, pp. 192-200, oct. 2012.
[5] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications*. Park Ridge, N.J., U.S.A: Noyes Publications, 1993.
[6] C. Biswas y Y. H. Lee, «Graphene Versus Carbon Nanotubes in Electronic Devices», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, n.º 20, pp. 3806-3826, oct. 2011.
[7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, y R. E. Smalley, «C60: Buckminsterfullerene», *Nature*, vol. 318, n.º 6042, pp. 162-163, nov. 1985.
[8] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon», *Nature*, vol. 354, n.º 6348, pp. 56-58, nov. 1991.
[9] K. S. Novoselov, «Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films», *Science*, vol. 306, n.º 5696, pp. 666-669, oct. 2004.
[10] H. P. Boehm, R. Setton, y E. Stumpp, «Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. Report by a subgroup of the international committee for characterization and terminology of carbon and graphite on suggestions for rules for the nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds», *Synth. Met.*, vol. 11, n.º 6, pp. 363-371, oct. 1985.
[11] P. R. Wallace, «The Band Theory of Graphite», *Phys. Rev.*, vol. 71, n.º 9, pp. 622-634, may 1947.
[12] J. W. McClure, «Diamagnetism of Graphite», *Phys. Rev.*, vol. 104, n.º 3, pp. 666-671, nov. 1956.
[13] J. C. Slonczewski y P. R. Weiss, «Band Structure of Graphite», *Phys. Rev.*, vol. 109, n.º 2, pp. 272-279, ene. 1958.
[14] «Proceedings of the Electron Microscope Society of America, Milwaukee, Wisconsin, 1960», *J. Appl. Phys.*, vol. 31, n.º 10, pp. 1831-1848, oct. 1960.
[15] F. D. M. Haldane, «Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the "Parity Anomaly"», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, n.º 18, pp. 2015-2018, oct. 1988.
[16] G. W. Semenoff, «Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, n.º 26, pp. 2449-2452, dic. 1984.
[17] K. S. Novoselov *et al.*, «Two-dimensional atomic crystals», *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, n.º 30, pp. 10451-10453, jul. 2005.
[18] L. Zou, L. Wang, Y. Wu, C. Ma, S. Yu, y X. Liu, «Trends Analysis of Graphene Research and Development», *J. Data Inf. Sci.*, vol. 3, n.º 1, pp. 82-100, mar. 2018.
[19] V. B. Mohan, K. Lau, D. Hui, y D. Bhattacharyya, «Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations», *Compos. Part B Eng.*, vol. 142, pp. 200-220, jun. 2018.
[20] X. Chen, F. Tian, C. Persson, W. Duan, y N. Chen, «Interlayer interactions in graphites», *Sci. Rep.*, vol. 3, n.º 1, dic. 2013.
[21] X. Lu, M. Yu, H. Huang, y R. S. Ruoff, «Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets», *Nanotechnology*, vol. 10, n.º 3, pp. 269-272, sep. 1999.
[22] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, y Y. S. Kang, «Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review», *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, n.º 1, pp. 52-71, feb.

2010.
[23] J. H. Seol *et al.*, «Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene», *Science*, vol. 328, n.º 5975, pp. 213-216, abr. 2010.
[24] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, y J. Hone, «Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene», *Science*, vol. 321, n.º 5887, pp. 385-388, jul. 2008.
[25] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, y P. L. McEuen, «Mechanical properties of suspended graphene sheets», *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 25, n.º 6, p. 2558, 2007.
[26] S. Stankovich *et al.*, «Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide», *Carbon*, vol. 45, n.º 7, pp. 1558-1565, jun. 2007.
[27] J.G. Carmona, M.A.H. Vozmediano, y F. Guinea, «Electrónica del Grafeno», *Investigación y Ciencia*, n.º 408, pp. 42-49, 2010.
[28] K. I. Bolotin *et al.*, «Ultrahigh electron mobility in suspended graphene», *Solid State Commun.*, vol. 146, n.º 9-10, pp. 351-355, jun. 2008.
[29] S. S. Li y W. R. Thurber, «The dopant density and temperature dependence of electron mobility and resistivity in n-type silicon», *Solid-State Electron.*, vol. 20, n.º 7, pp. 609-616, jul. 1977.
[30] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, y A. K. Geim, «The electronic properties of graphene», *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, n.º 1, pp. 109-162, ene. 2009.
[31] X. Huang, F. Liu, P. Jiang, y T. Tanaka, «Is graphene oxide an insulating material?», en *2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, Bologna, Italy, 2013, pp. 904-907.
[32] M. S. Eluyemi *et al.*, «Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Method», *Graphene*, vol. 05, n.º 03, pp. 143-154, 2016.
[33] S. Rao, J. Upadhyay, K. Polychronopoulou, R. Umer, y R. Das, «Reduced Graphene Oxide: Effect of Reduction on Electrical Conductivity», *J. Compos. Sci.*, vol. 2, n.º 2, p. 25, abr. 2018.
[34] N. N. Nyangiwe, M. Khenfouch, F. T. Thema, K. Nukwa, L. Kotsedi, y M. Maaza, «Free-Green Synthesis and Dynamics of Reduced Graphene Sheets via Sun Light Irradiation», *Graphene*, vol. 04, n.º 03, pp. 54-61, 2015.
[35] K. Min y N. R. Aluru, «Mechanical properties of graphene under shear deformation», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n.º 1, p. 013113, ene. 2011.
[36] J. W. Suk, R. D. Piner, J. An, y R. S. Ruoff, «Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide», *ACS Nano*, vol. 4, n.º 11, pp. 6557-6564, nov. 2010.
[37] E. Pop, V. Varshney, y A. K. Roy, «Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications», *MRS Bull.*, vol. 37, n.º 12, pp. 1273-1281, dic. 2012.
[38] J. M. Coulson, J. F. Richardson, J. R. Backhurst, y J. H. Harker, *Chemical engineering*, 4th ed. Oxford [England] ; New York: Pergamon Press, 1990.
[39] P. Blake *et al.*, «Graphene-Based Liquid Crystal Device», *Nano Lett.*, vol. 8, n.º 6, pp. 1704-1708, jun. 2008.
[40] X. Wang, L. Zhi, y K. Müllen, «Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells», *Nano Lett.*, vol. 8, n.º 1, pp. 323-327, ene. 2008.
[41] R. R. Nair *et al.*, «Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene», *Science*, vol. 320, n.º 5881, pp. 1308-1308, jun. 2008.
[42] X. Li *et al.*, «Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes», *Nano Lett.*, vol. 9, n.º 12, pp. 4359-4363, dic. 2009.
[43] E. Jung *et al.*, «Optical properties of graphite oxide and reduced graphite oxide», *J.*

Phys. Appl. Phys., vol. 47, n.º 26, p. 265306, jul. 2014.
[44] S. Schöche *et al.*, «Optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide determined by spectroscopic ellipsometry», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 421, pp. 778-782, nov. 2017.
[45] E. N. Wang y R. Karnik, «Graphene cleans up water: Water desalination», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, n.º 9, pp. 552-554, sep. 2012.
[46] T. Roy *et al.*, «Field-Effect Transistors Built from All Two-Dimensional Material Components», *ACS Nano*, vol. 8, n.º 6, pp. 6259-6264, jun. 2014.
[47] S. Bae, S. J. Kim, D. Shin, J.-H. Ahn, y B. H. Hong, «Towards industrial applications of graphene electrodes», *Phys. Scr.*, vol. T146, p. 014024, ene. 2012.
[48] M. Belmonte *et al.*, «Directional Electrical Transport in Tough Multifunctional Layered Ceramic/Graphene Composites», *Adv. Electron. Mater.*, vol. 1, n.º 9, p. 1500132, sep. 2015.
[49] B. Román-Manso, E. Domingues, F. M. Figueiredo, M. Belmonte, y P. Miranzo, «Enhanced electrical conductivity of silicon carbide ceramics by addition of graphene nanoplatelets», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, n.º 10, pp. 2723-2731, sep. 2015.
[50] F. del Río, M. G. Boado, A. Rama, y F. Guitián, «A comparative study on different aqueous-phase graphite exfoliation methods for few-layer graphene production and its application in alumina matrix composites», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, n.º 12, pp. 3681-3693, sep. 2017.
[51] Z. Hu *et al.*, «Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites – a review», *Mater. Sci. Technol.*, vol. 32, n.º 9, pp. 930-953, jun. 2016.
[52] H. G. P. Kumar y M. A. Xavior, «Graphene Reinforced Metal Matrix Composite (GRMMC): A Review», *Procedia Eng.*, vol. 97, pp. 1033-1040, 2014.
[53] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park, y W. R. Lee, «A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 11-25, ene. 2015.
[54] J. Du y H.-M. Cheng, «The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites», *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 213, n.º 10-11, pp. 1060-1077, jun. 2012.
[55] A. Manta, M. Gresil, y C. Soutis, «Graphene in aerospace composites: Characterising thermal response», presentado en INTERNATIONAL CONFERENCE ON STRUCTURAL ANALYSIS OF ADVANCED MATERIALS: ICSAAM 2017, Bucharest, Romania, 2018, p. 020001.
[56] A. Elmarakbi y W. Azoti, «State of the Art on Graphene Lightweighting Nanocomposites for Automotive Applications», en *Experimental Characterization, Predictive Mechanical and Thermal Modeling of Nanostructures and their Polymer Composites*, Elsevier, 2018, pp. 1-23.
[57] B. L. Dasari, J. M. Nouri, D. Brabazon, y S. Naher, «Graphene and derivatives – Synthesis techniques, properties and their energy applications», *Energy*, vol. 140, pp. 766-778, dic. 2017.
[58] «Global and China Graphene Industry Report, 2018-2023», *ResearchAndMarkets*, oct-2018.
[59] «Graphene Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Electronics, Composites, Energy), By Product (Graphene Nanoplatelets, Graphene Oxide), By Region, And Segment Forecasts, 2019 - 2025», *Grand View Research*, ene-2019.
[60] «Graphene - Global Market Outlook (2016-2022)», *Stratistics MRC*, ene-2017.
[61] M. J. Allen, V. C. Tung, y R. B. Kaner, «Honeycomb Carbon: A Review of Graphene», *Chem. Rev.*, vol. 110, n.º 1, pp. 132-145, ene. 2010.
[62] K. S. Kim *et al.*, «Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes», *Nature*, vol. 457, n.º 7230, pp. 706-710, feb. 2009.

[63] W. Choi y J. Lee, *Graphene: synthesis and applications*. 2012.
[64] U. Patil *et al.*, «Nanostructured pseudocapacitive materials decorated 3D graphene foam electrodes for next generation supercapacitors», *Nanoscale*, vol. 7, n.º 16, pp. 6999-7021, 2015.
[65] L. Jiao, L. Zhang, L. Ding, J. Liu, y H. Dai, «Aligned graphene nanoribbons and crossbars from unzipped carbon nanotubes», *Nano Res.*, vol. 3, n.º 6, pp. 387-394, jun. 2010.
[66] D. V. Kosynkin *et al.*, «Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons», *Nature*, vol. 458, n.º 7240, pp. 872-876, abr. 2009.
[67] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, y H. Dai, «Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors», *Science*, vol. 319, n.º 5867, pp. 1229-1232, feb. 2008.
[68] K. R. Paton *et al.*, «Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids», *Nat. Mater.*, vol. 13, n.º 6, pp. 624-630, jun. 2014.
[69] M. Yi y Z. Shen, «A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene», *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n.º 22, pp. 11700-11715, 2015.
[70] K. S. Novoselov y A. H. Castro Neto, «Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties», *Phys. Scr.*, vol. T146, p. 014006, ene. 2012.
[71] H. Huang, S. Chen, A. T. S. Wee, y W. Chen, «Epitaxial growth of graphene on silicon carbide (SiC)», en *Graphene*, Elsevier, 2014, pp. 3-26.
[72] S. Bae *et al.*, «Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, n.º 8, pp. 574-578, ago. 2010.
[73] S. Park y R. S. Ruoff, «Chemical methods for the production of graphenes», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, n.º 4, pp. 217-224, abr. 2009.
[74] K. A. Worsley, P. Ramesh, S. K. Mandal, S. Niyogi, M. E. Itkis, y R. C. Haddon, «Soluble graphene derived from graphite fluoride», *Chem. Phys. Lett.*, vol. 445, n.º 1-3, pp. 51-56, sep. 2007.
[75] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, y R. S. Ruoff, «The chemistry of graphene oxide», *Chem Soc Rev*, vol. 39, n.º 1, pp. 228-240, 2010.
[76] H. Bai, C. Li, X. Wang, y G. Shi, «On the Gelation of Graphene Oxide», *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n.º 13, pp. 5545-5551, abr. 2011.
[77] W. S. Hummers y R. E. Offeman, «Preparation of Graphitic Oxide», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, n.º 6, pp. 1339-1339, mar. 1958.
[78] B. Brodie, «Sur le poids atomique du graphite», *Ann Chim Phys*, vol. 59, n.º 466, p. e472, 1860.
[79] L. Staudenmaier, «Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure», *Berichte Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 31, n.º 2, pp. 1481-1487, may 1898.
[80] G. Shao, Y. Lu, F. Wu, C. Yang, F. Zeng, y Q. Wu, «Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation», *J. Mater. Sci.*, vol. 47, n.º 10, pp. 4400-4409, may 2012.
[81] J. Chen, B. Yao, C. Li, y G. Shi, «An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide», *Carbon*, vol. 64, pp. 225-229, nov. 2013.
[82] D. C. Marcano *et al.*, «Improved Synthesis of Graphene Oxide», *ACS Nano*, vol. 4, n.º 8, pp. 4806-4814, ago. 2010.
[83] D. R. Dreyer, A. D. Todd, y C. W. Bielawski, «Harnessing the chemistry of graphene oxide», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n.º 15, p. 5288, jul. 2014.
[84] U. Hofmann y R. Holst, «Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd», *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.*, vol. 72, n.º 4, pp. 754-771, abr. 1939.
[85] B. Rezania, N. Severin, A. V. Talyzin, y J. P. Rabe, «Hydration of Bilayered Graphene Oxide», *Nano Lett.*, vol. 14, n.º 7, pp. 3993-3998, jul. 2014.

[86] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, y R. S. Ruoff, «Graphene-based polymer nanocomposites», *Polymer*, vol. 52, n.º 1, pp. 5-25, ene. 2011.
[87] A. Buchsteiner, A. Lerf, y J. Pieper, «Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering», *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n.º 45, pp. 22328-22338, nov. 2006.
[88] H. C. Schniepp *et al.*, «Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide», *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n.º 17, pp. 8535-8539, may 2006.
[89] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, y R. S. Ruoff, «Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)», *J Mater Chem*, vol. 16, n.º 2, pp. 155-158, 2006.
[90] S. Stankovich *et al.*, «Graphene-based composite materials», *Nature*, vol. 442, n.º 7100, pp. 282-286, ago. 2006.
[91] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, y R. S. Ruoff, «Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets», *Carbon*, vol. 44, n.º 15, pp. 3342-3347, dic. 2006.
[92] M. Cai, D. Thorpe, D. H. Adamson, y H. C. Schniepp, «Methods of graphite exfoliation», *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n.º 48, p. 24992, 2012.
[93] S. Park *et al.*, «Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets», *Chem. Mater.*, vol. 20, n.º 21, pp. 6592-6594, nov. 2008.
[94] M. J. McAllister *et al.*, «Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite», *Chem. Mater.*, vol. 19, n.º 18, pp. 4396-4404, sep. 2007.
[95] Q. Du *et al.*, «Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors», *Electrochimica Acta*, vol. 55, n.º 12, pp. 3897-3903, abr. 2010.
[96] G. Ruess, «□ber das Graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd)», *Monatshefte F□r Chem.*, vol. 76, n.º 3-5, pp. 381-417, 1947.
[97] W. Scholz y H. P. Boehm, «Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids», *Z. F□r Anorg. Allg. Chem.*, vol. 369, n.º 3-6, pp. 327-340, oct. 1969.
[98] T. Nakajima, A. Mabuchi, y R. Hagiwara, «A new structure model of graphite oxide», *Carbon*, vol. 26, n.º 3, pp. 357-361, 1988.
[99] H. He, T. Riedl, A. Lerf, y J. Klinowski, «Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide», *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n.º 51, pp. 19954-19958, ene. 1996.
[100] A. Lerf, H. He, M. Forster, y J. Klinowski, «Structure of Graphite Oxide Revisited ǂ», *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n.º 23, pp. 4477-4482, jun. 1998.
[101] A. Lerf, «13C and 1H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives», *Solid State Ion.*, vol. 101-103, pp. 857-862, nov. 1997.
[102] T. Szabó *et al.*, «Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides», *Chem. Mater.*, vol. 18, n.º 11, pp. 2740-2749, 2006.
[103] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, y P. M. Ajayan, «New insights into the structure and reduction of graphite oxide», *Nat. Chem.*, vol. 1, n.º 5, pp. 403-408, ago. 2009.
[104] C. K. Chua y M. Pumera, «Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint», *Chem Soc Rev*, vol. 43, n.º 1, pp. 291-312, 2014.
[105] M. Acik *et al.*, «The Role of Intercalated Water in Multilayered Graphene Oxide», *ACS Nano*, vol. 4, n.º 10, pp. 5861-5868, oct. 2010.
[106] L. T. Le, M. H. Ervin, H. Qiu, B. E. Fuchs, y W. Y. Lee, «Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide», *Electrochem. Commun.*, vol. 13, n.º 4, pp. 355-358, abr. 2011.
[107] Y. Jiang *et al.*, «Direct 3D Printing of Ultralight Graphene Oxide Aerogel

Microlattices», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, n.º 16, p. 1707024, abr. 2018.
[108] E. García-Tuñón, E. Feilden, H. Zheng, E. D'Elia, A. Leong, y E. Saiz, «Graphene Oxide: An All-in-One Processing Additive for 3D Printing», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n.º 38, pp. 32977-32989, sep. 2017.
[109] H. Feng, R. Cheng, X. Zhao, X. Duan, y J. Li, «A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide», *Nat. Commun.*, vol. 4, n.º 1, dic. 2013.
[110] W. Chen y L. Yan, «Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure», *Nanoscale*, vol. 2, n.º 4, p. 559, 2010.
[111] Y. Zhu *et al.*, «Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets», *ACS Nano*, vol. 4, n.º 2, pp. 1227-1233, feb. 2010.
[112] R. Jabari Seresht, M. Jahanshahi, A. Rashidi, y A. A. Ghoreyshi, «Synthesis and Characterization of Thermally-Reduced Graphene», *Iran. J. Energy Environ. 4*, vol. 4, pp. 53-59, 2013.
[113] Z.-S. Wu *et al.*, «Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation», *ACS Nano*, vol. 3, n.º 2, pp. 411-417, feb. 2009.
[114] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, y H.-M. Cheng, «Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers», *Carbon*, vol. 47, n.º 2, pp. 493-499, feb. 2009.
[115] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, y Y. Chen, «Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors», *ACS Nano*, vol. 2, n.º 3, pp. 463-470, mar. 2008.
[116] L. Sun y B. Fugetsu, «Mass production of graphene oxide from expanded graphite», *Mater. Lett.*, vol. 109, pp. 207-210, oct. 2013.
[117] C. Botas *et al.*, «Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide», *Carbon*, vol. 52, pp. 476-485, feb. 2013.
[118] T. Wu, S. Liu, H. Li, L. Wang, y X. Sun, «Production of Reduced Graphene Oxide by UV Irradiation», *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, n.º 11, pp. 10078-10081, nov. 2011.
[119] A. Thakur, S. Kumar, y V. S. Rangra, «Synthesis of reduced graphene oxide (rGO) via chemical reduction», presentado en PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONDENSED MATTER PHYSICS 2014 (ICCMP 2014), Shimla, India, 2015, p. 080032.
[120] Q. A. Khan, A. Shaur, T. A. Khan, Y. F. Joya, y M. S. Awan, «Characterization of reduced graphene oxide produced through a modified Hoffman method», *Cogent Chem.*, vol. 3, n.º 1, feb. 2017.
[121] A. Pearson, «Aluminum Oxide (Alumina), Activated», en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
[122] I. Levin y D. Brandon, «Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n.º 8, pp. 1995-2012, ene. 2005.
[123] C. G. N. Year, «Bayer's process for alumina production: a historical perspective», *Bull Hist Chem*, vol. 17, n.º 18, p. 15, 1995.
[124] R. L. Coble, «Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models», *J. Appl. Phys.*, vol. 32, n.º 5, pp. 787-792, may 1961.
[125] G. L. Messing y A. J. Stevenson, «MATERIALS SCIENCE: Toward Pore-Free Ceramics», *Science*, vol. 322, n.º 5900, pp. 383-384, oct. 2008.
[126] S. V. Murphy y A. Atala, «3D bioprinting of tissues and organs», *Nat. Biotechnol.*, vol. 32, n.º 8, pp. 773-785, ago. 2014.

[127] F. C. Godoi, S. Prakash, y B. R. Bhandari, «3d printing technologies applied for food design: Status and prospects», *J. Food Eng.*, vol. 179, pp. 44-54, jun. 2016.
[128] S. C. Joshi y A. A. Sheikh, «3D printing in aerospace and its long-term sustainability», *Virtual Phys. Prototyp.*, vol. 10, n.º 4, pp. 175-185, oct. 2015.
[129] B. C. Gross, J. L. Erkal, S. Y. Lockwood, C. Chen, y D. M. Spence, «Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences», *Anal. Chem.*, vol. 86, n.º 7, pp. 3240-3253, abr. 2014.
[130] «3D Printing Market Size, Share & Trends Analysis Report By Component, By Printer Type, By Technology (FDM, Stereolithography), By Software, By Application, By Vertical, By Region, And Segment Forecasts, 2018 – 2025», *Grand View Research*, oct-2018.
[131] T. Himmer, T. Nakagawa, y M. Anzai, «Lamination of metal sheets», *Comput. Ind.*, vol. 39, n.º 1, pp. 27-33, jun. 1999.
[132] S. F. S. Shirazi *et al.*, «A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing», *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, n.º 3, p. 033502, jun. 2015.
[133] S. L. Sing, J. An, W. Y. Yeong, y F. E. Wiria, «Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs: LASER AND ELECTRON-BEAM ADDITIVE MANUFACTURING OF METALLIC IMPLANTS», *J. Orthop. Res.*, vol. 34, n.º 3, pp. 369-385, mar. 2016.
[134] A. Piqué y D. B. Chrisey, Eds., *Direct-write technologies for rapid prototyping applications: sensors, electronics, and integrated power sources*. San Diego: Academic Press, 2002.
[135] N.-S. Kim y K. N. Han, «Future direction of direct writing», *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n.º 10, p. 102801, nov. 2010.
[136] S. Matsui, «Three-Dimensional Nanostructure Fabrication by Focused Ion Beam Chemical Vapor Deposition», en *Springer Handbook of Nanotechnology*, B. Bhushan, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 179-196.
[137] S. Cabrini *et al.*, «Focused ion beam fabrication of one-dimensional photonic crystals on Si_3N_4/SiO_2 channel waveguides», *J. Opt. Pure Appl. Opt.*, vol. 8, n.º 7, pp. S550-S553, jul. 2006.
[138] A. C. Kandemir, D. Erdem, H. Ma, A. Reiser, y R. Spolenak, «Polymer nanocomposite patterning by dip-pen nanolithography», *Nanotechnology*, vol. 27, n.º 13, p. 135303, abr. 2016.
[139] Y. Chen, «Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review», *Microelectron. Eng.*, vol. 135, pp. 57-72, mar. 2015.
[140] O. A. Mohamed, S. H. Masood, y J. L. Bhowmik, «Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects», *Adv. Manuf.*, vol. 3, n.º 1, pp. 42-53, mar. 2015.
[141] C. Liu *et al.*, «3D Printing Technologies for Flexible Tactile Sensors toward Wearable Electronics and Electronic Skin», *Polymers*, vol. 10, n.º 6, p. 629, jun. 2018.
[142] I. Cesarano y R. Segalman, «Robocasting provides moldless fabrication from slurry deposition.», *Ceram. Ind.*, vol. 148, n.º 4, pp. 94-100, 1998.
[143] S. Ghosh, S. T. Parker, X. Wang, D. L. Kaplan, y J. A. Lewis, «Direct-Write Assembly of Microperiodic Silk Fibroin Scaffolds for Tissue Engineering Applications», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, n.º 13, pp. 1883-1889, jul. 2008.
[144] S. Kim, J. Oh, D. Jeong, W. Park, y J. Bae, «Consistent and Reproducible Direct Ink Writing of Eutectic Gallium–Indium for High-Quality Soft Sensors», *Soft Robot.*, vol. 5, n.º 5, pp. 601-612, oct. 2018.
[145] C. R. Tubío, J. A. Nóvoa, J. Martín, F. Guitián, J. R. Salgueiro, y A. Gil, «3D printing

of Al $_2$ O $_3$ photonic crystals for terahertz frequencies», *RSC Adv.*, vol. 6, n.º 3, pp. 2450-2454, 2016.
[146] L. L. Hench y J. K. West, «The sol-gel process», *Chem. Rev.*, vol. 90, n.º 1, pp. 33-72, ene. 1990.
[147] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, y D. Hui, «3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective», *Compos. Part B Eng.*, vol. 110, pp. 442-458, feb. 2017.
[148] D. Lin *et al.*, «3D stereolithography printing of graphene oxide reinforced complex architectures», *Nanotechnology*, vol. 26, n.º 43, p. 434003, oct. 2015.
[149] X. Wei *et al.*, «3D Printable Graphene Composite», *Sci. Rep.*, vol. 5, n.º 1, sep. 2015.
[150] E. García-Tuñon *et al.*, «Printing in Three Dimensions with Graphene», *Adv. Mater.*, vol. 27, n.º 10, pp. 1688-1693, mar. 2015.
[151] A. Chiappone *et al.*, «Study of graphene oxide-based 3D printable composites: Effect of the in situ reduction», *Compos. Part B Eng.*, vol. 124, pp. 9-15, sep. 2017.
[152] A. Azhari, E. Toyserkani, y C. Villain, «Additive Manufacturing of Graphene-Hydroxyapatite Nanocomposite Structures», *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, n.º 1, pp. 8-17, ene. 2015.
[153] Y. Li, L. Qi, J. Yu, Z. Chen, Y. Yao, y X. Liu, «One-dimensional multiband terahertz graphene photonic crystal filters», *Opt. Mater. Express*, vol. 7, n.º 4, p. 1228, abr. 2017.
[154] X. Zhou y C. Liu, «Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, n.º 30, p. 1701134, ago. 2017.
[155] J. H. Kim *et al.*, «3D Printing of Reduced Graphene Oxide Nanowires», *Adv. Mater.*, vol. 27, n.º 1, pp. 157-161, ene. 2015.
[156] C. Zhu *et al.*, «Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices», *Nat. Commun.*, vol. 6, n.º 1, dic. 2015.
[157] Q. Zhang, F. Zhang, S. P. Medarametla, H. Li, C. Zhou, y D. Lin, «3D Printing of Graphene Aerogels», *Small*, vol. 12, n.º 13, pp. 1702-1708, abr. 2016.
[158] J. Sha *et al.*, «Three-Dimensional Printed Graphene Foams», *ACS Nano*, vol. 11, n.º 7, pp. 6860-6867, jul. 2017.
[159] L. Dong *et al.*, «A non-dispersion strategy for large-scale production of ultra-high concentration graphene slurries in water», *Nat. Commun.*, vol. 9, n.º 1, dic. 2018.
[160] A. E. Jakus, E. B. Secor, A. L. Rutz, S. W. Jordan, M. C. Hersam, y R. N. Shah, «Three-Dimensional Printing of High-Content Graphene Scaffolds for Electronic and Biomedical Applications», *ACS Nano*, vol. 9, n.º 4, pp. 4636-4648, abr. 2015.
[161] S. Chun, Y. Choi, y W. Park, «All-graphene strain sensor on soft substrate», *Carbon*, vol. 116, pp. 753-759, may 2017.
[162] D. Zhang *et al.*, «Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing», *Synth. Met.*, vol. 217, pp. 79-86, jul. 2016.
[163] S. Mikhailov, *Physics and applications of graphene: experiments*. Rijeka: InTech, 2011.
[164] A. N. Popova, «Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction», *Coke Chem.*, vol. 60, n.º 9, pp. 361-365, sep. 2017.
[165] A. C. Ferrari y J. Robertson, «Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon», *Phys. Rev. B*, vol. 61, n.º 20, pp. 14095-14107, may 2000.
[166] Y. Hernandez *et al.*, «High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n.º 9, pp. 563-568, sep. 2008.
[167] P. Cui, J. Lee, E. Hwang, y H. Lee, «One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures», *Chem. Commun.*, vol. 47, n.º 45, p. 12370, 2011.
[168] R. Ramachandran, S. Felix, G. M. Joshi, B. P. C. Raghupathy, S. K. Jeong, y A. N.

Grace, «Synthesis of graphene platelets by chemical and electrochemical route», *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, n.º 10, pp. 3834-3842, oct. 2013.
[169] A. Hussein, S. Sarkar, y B. Kim, «Low Temperature Reduction of Graphene Oxide Using Hot-plate for Nanocomposites Applications», *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 32, n.º 5, pp. 411-418, may 2016.
[170] V. S. Letokhov, «Laser spectroscopy», *Opt. Laser Technol.*, vol. 10, n.º 3, pp. 129-137, jun. 1978.
[171] J. E. Smay, J. Cesarano, y J. A. Lewis, «Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures», *Langmuir*, vol. 18, n.º 14, pp. 5429-5437, jul. 2002.
[172] J. E. Smay, J. Cesarano, y J. A. Lewis, «Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures», *Langmuir*, vol. 18, n.º 14, pp. 5429-5437, jul. 2002.
[173] C. J. Rueb y C. F. Zukoski, «Viscoelastic properties of colloidal gels», *J. Rheol.*, vol. 41, n.º 2, pp. 197-218, mar. 1997.
[174] H. Ohshima, «The Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) Theory of Colloid Stability», en *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces*, H. Ohshima, Ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 27-34.
[175] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
[176] M. I. Aguilar, Ed., *Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación*, 1a. ed. Murcia: Universidad de Murcia, 2002.
[177] Carmen R. Tubío, «Fabricación de cristales fotónicos para el rango de los terahercios mediante la técnica de escritura directa con tintas.», Universidad de Santiago de Compostela, 2013.
[178] W. Smykatz-Kloss, «Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis», en *Differential Thermal Analysis*, vol. 11, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1974, pp. 1-2.
[179] K. P. Menard, *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. Boca Raton, Fla: CRC Press, 1999.
[180] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, y K. P. Loh, «Hydrothermal Dehydration for the "Green" Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties», *Chem. Mater.*, vol. 21, n.º 13, pp. 2950-2956, jul. 2009.
[181] H. P. Cahoon y C. J. Christensen, «Sintering and Grain Growth of Alpha-Alumina», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 39, n.º 10, pp. 337-344, oct. 1956.
[182] C. R. Tubío, J. A. Nóvoa, J. Martín, F. Guitián, J. R. Salgueiro, y A. Gil, «3D printing of Al_2O_3 photonic crystals for terahertz frequencies», *RSC Adv.*, vol. 6, n.º 3, pp. 2450-2454, 2016.
[183] R. M. Spriggs, J. B. Mitchell, y T. Vasilos, «Mechanical Properties of Pure, Dense Aluminum Oxide as a Function of Temperature and Grain Size», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, n.º 7, pp. 323-327, jul. 1964.
[184] I. B. Cutler, «Strength Properties of Sintered Alumina in Relation to Porosity and Grain Size», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 40, n.º 1, pp. 20-23, ene. 1957.
[185] I. Sengupta, S. Chakraborty, M. Talukdar, S. K. Pal, y S. Chakraborty, «Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity», *J. Mater. Res.*, vol. 33, n.º 23, pp. 4113-4122, dic. 2018.
[186] W. S. Hummers y R. E. Offeman, «Preparation of Graphitic Oxide», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, n.º 6, pp. 1339-1339, mar. 1958.
[187] K. R. Koch, «Oxidation by Mn207: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide», *J. Chem. Educ.*, vol. 59, n.º 11, p. 973, nov.

1982.
[188] A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs, y B. Hettich, «The Crystal Structure of Mn2O7», *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 26, n.º 2, pp. 139-140, feb. 1987.
[189] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, y K. P. Loh, «Hydrothermal Dehydration for the "Green" Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties», *Chem. Mater.*, vol. 21, n.º 13, pp. 2950-2956, jul. 2009.
[190] B. Konkena y S. Vasudevan, «Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through p K_a Measurements», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, n.º 7, pp. 867-872, abr. 2012.
[191] A. Tiliakos, A. Cucu, Cătălin Ceaus, A. M. I. Trefilov, E. C. Serban, y I. Stamatin, «Graphite Oxide Post-Synthesis Processing Protocols», *Unpublished*, 2015.
[192] J. Shen *et al.*, «Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets», *Chem. Mater.*, vol. 21, n.º 15, pp. 3514-3520, ago. 2009.
[193] T.-T. Wu y J.-M. Ting, «Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 231, pp. 487-491, sep. 2013.
[194] C. Botas *et al.*, «Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods», *Carbon*, vol. 65, pp. 156-164, dic. 2013.
[195] F. Tuinstra y J. L. Koenig, «Raman Spectrum of Graphite», *J. Chem. Phys.*, vol. 53, n.º 3, pp. 1126-1130, ago. 1970.
[196] A. C. Ferrari, «Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects», *Solid State Commun.*, vol. 143, n.º 1-2, pp. 47-57, jul. 2007.
[197] K. R. Paton *et al.*, «Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids», *Nat. Mater.*, vol. 13, n.º 6, pp. 624-630, jun. 2014.
[198] A. C. Ferrari *et al.*, «Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, n.º 18, oct. 2006.
[199] M. Brycht *et al.*, «Synthesis and characterization of the thermally reduced graphene oxide in argon atmosphere, and its application to construct graphene paste electrode as a naptalam electrochemical sensor», *Anal. Chim. Acta*, vol. 1035, pp. 22-31, dic. 2018.
[200] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover ed. New York: Dover Publications, 1990.
[201] A. Silva Neto, D. T. L. da Cruz, y A. F. Ávila, «Nano-modified adhesive by graphene: the single lap-loint case», *Mater. Res.*, vol. 16, n.º 3, pp. 592-596, feb. 2013.
[202] S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, y R. S. Ruoff, «Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide», *Carbon*, vol. 49, n.º 9, pp. 3019-3023, ago. 2011.
[203] S. Hun, «Thermal Reduction of Graphene Oxide», en *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, S. Mikhailov, Ed. InTech, 2011.
[204] M. Wojtoniszak *et al.*, «Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide», *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 89, pp. 79-85, ene. 2012.
[205] H.-K. Jeong, Y. P. Lee, M. H. Jin, E. S. Kim, J. J. Bae, y Y. H. Lee, «Thermal stability of graphite oxide», *Chem. Phys. Lett.*, vol. 470, n.º 4-6, pp. 255-258, mar. 2009.
[206] H.-K. Jeong *et al.*, «Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n.º 4, pp. 1362-1366, ene. 2008.
[207] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, y M. S. Dresselhaus, «Raman spectroscopy in graphene», *Phys. Rep.*, vol. 473, n.º 5-6, pp. 51-87, abr. 2009.
[208] K. Markandan, J. K. Chin, y M. T. T. Tan, «Recent progress in graphene based ceramic composites: a review», *J. Mater. Res.*, vol. 32, n.º 01, pp. 84-106, ene. 2017.
[209] H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng, y G. Lan, «Vibrational properties of graphene

and graphene layers», *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, n.º 12, pp. 1791-1796, dic. 2009.
[210] A. C. Ferrari y D. M. Basko, «Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, n.º 4, pp. 235-246, abr. 2013.
[211] Z. Xu y C. Gao, «Aqueous Liquid Crystals of Graphene Oxide», *ACS Nano*, vol. 5, n.º 4, pp. 2908-2915, abr. 2011.
[212] Y. Fan, W. Jiang, y A. Kawasaki, «Highly Conductive Few-Layer Graphene/Al_2O_3 Nanocomposites with Tunable Charge Carrier Type», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, n.º 18, pp. 3882-3889, sep. 2012.
[213] D. Berman, A. Erdemir, y A. V. Sumant, «Graphene: a new emerging lubricant», *Mater. Today*, vol. 17, n.º 1, pp. 31-42, ene. 2014.
[214] H. Xie *et al.*, «Tribological Behaviors of Graphene and Graphene Oxide as Water-Based Lubricant Additives for Magnesium Alloy/Steel Contacts», *Materials*, vol. 11, n.º 2, p. 206, ene. 2018.
[215] A. Senatore, V. D'Agostino, V. Petrone, P. Ciambelli, y M. Sarno, «Graphene Oxide Nanosheets as Effective Friction Modifier for Oil Lubricant: Materials, Methods, and Tribological Results», *ISRN Tribol.*, vol. 2013, pp. 1-9, 2013.
[216] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, J. Khaliq, I. Dlouhý, y M. J. Reece, «Graphene reinforced alumina nano-composites», *Carbon*, vol. 64, pp. 359-369, nov. 2013.
[217] U. Khan, A. O'Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz, y J. N. Coleman, «Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation», *Carbon*, vol. 50, n.º 2, pp. 470-475, feb. 2012.
[218] A. E. Jakus, E. B. Secor, A. L. Rutz, S. W. Jordan, M. C. Hersam, y R. N. Shah, «Three-Dimensional Printing of High-Content Graphene Scaffolds for Electronic and Biomedical Applications», *ACS Nano*, vol. 9, n.º 4, pp. 4636-4648, abr. 2015.
[219] H. Zhu, C. Zhang, Y. Tang, J. Wang, B. Ren, y Y. Yin, «Preparation and thermal conductivity of suspensions of graphite nanoparticles», *Carbon*, vol. 45, n.º 1, pp. 226-228, ene. 2007.
[220] C. J. Rueb y C. F. Zukoski, «Viscoelastic properties of colloidal gels», *J. Rheol.*, vol. 41, n.º 2, pp. 197-218, mar. 1997.
[221] P. Marques *et al.*, «Functionalized Graphene Nanocomposites», en *Advances in Nanocomposite Technology*, A. Hashim, Ed. InTech, 2011.
[222] J.-Y. Hong, E.-H. Sohn, S. Park, y H. S. Park, «Highly-efficient and recyclable oil absorbing performance of functionalized graphene aerogel», *Chem. Eng. J.*, vol. 269, pp. 229-235, jun. 2015.
[223] H. Sun, Z. Xu, y C. Gao, «Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels», *Adv. Mater.*, vol. 25, n.º 18, pp. 2554-2560, may 2013.
[224] F. Meng, X. Zhang, B. Xu, S. Yue, H. Guo, y Y. Luo, «Alkali-treated graphene oxide as a solid base catalyst: synthesis and electrochemical capacitance of graphene/carbon composite aerogels», *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n.º 46, p. 18537, 2011.
[225] Q. Zhang, F. Zhang, S. P. Medarametla, H. Li, C. Zhou, y D. Lin, «3D Printing of Graphene Aerogels», *Small*, vol. 12, n.º 13, pp. 1702-1708, abr. 2016.
[226] Y. Cheng *et al.*, «Enhanced mechanical, thermal, and electric properties of graphene aerogels via supercritical ethanol drying and high-temperature thermal reduction», *Sci. Rep.*, vol. 7, n.º 1, dic. 2017.
[227] T. S. Sreeprasad y V. Berry, «How Do the Electrical Properties of Graphene Change with its Functionalization?», *Small*, vol. 9, n.º 3, pp. 341-350, feb. 2013.
[228] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, y R. J. Young, «Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites», *Prog. Mater. Sci.*, vol. 90, pp. 75-127, oct. 2017.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA



Capítulo 6

BIBLIOGRAFÍA GENERADA

3D-printed graphene-Al2O3 composites with complex mesoscale architecture

Carmen R. Tubío1, Adrián Rama1, Mónica Gómez, Fidel del Río, Francisco Guitián , Alvaro Gil
Instituto de Cerámica, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.234

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA