

**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**



***NANOCOMPOSITOS DE GRAFENO FLUORADO/ELASTÓMERO DE SILICONA CON POTENCIAL APLICACIÓN EN EL ÁREA DE ACTUADORES FLEXIBLES***

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de Magíster en Química área de Especialización en ..... y Memoria para optar al Título de Químico por:**

***AHIRTON ALEXSNAY CONTRERAS CID***

**Director de Tesis: Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri**

**Santiago-CHILE**

**Agosto 2018**

**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**

**INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster y Memoria de Título presentada por el candidato

**AHIRTON ALEXSNAY CONTRERAS CID**

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química, Área de Especialización: \_\_\_\_\_ y Título de Química, en el examen público rendido el día

---

**Director de Tesis:**

**Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri** \_\_\_\_\_

**Comisión Evaluadora de Tesis:**

**Dr. Eduardo Soto Bustamante** \_\_\_\_\_

**Dra. Marcela Urzúa Acevedo** \_\_\_\_\_

**Dra. Claudia Yáñez Soto** \_\_\_\_\_

“La ciencia tiene una característica maravillosa, y es que aprende de sus errores.”  
-Ruy Pérez Tamayo.

## AGRADECIMIENTOS

Dedico estas líneas por la gratitud que he sentido hacia todos aquellos que contribuyeron con alguna acción a favor de mi desarrollo académico y personal durante mis años de formación universitaria.

En primer lugar, a mi Padre por todo el apoyo y las oportunidades que me ha obsequiado a lo largo de mi vida. Mi familia es el regalo más grande que he tenido y por ello estaré eternamente agradecido.

Agradezco todo el amor y la preocupación recibida de mi familia. Aprendí de mi madre y mi padre lo complejo que es encontrar el balance en todo entre el perfeccionismo, la perseverancia, la empatía, lo sencillo, la impaciencia y el egoísmo. La buena disposición de mi hermano y mi hermana cuando necesité ayuda ante alguna urgencia o nimiedad ha sido incuestionable. Para mí siguen siendo los mismos que conocí cuando vivíamos juntos, pero con más responsabilidades. Muchas gracias a ambos por los sobrinos maravillosos, quienes mitigan los momentos de amargura o tristeza con sus presencias. Lo mismo me sucede al tener la presencia de mis abuelitos quienes me transmiten aquella paz de la infancia. A todos en la familia los amo incondicionalmente.

A todos mis amigos como conocidos extrauniversitarios les doy las gracias por sus interacciones en forma de consejos, preocupación, compartir un pasatiempo, una conversación o simplemente un saludo. No realizo mención particular, me basta con que cada uno sepa internamente lo importantes que son para mí.

Tengo muchos recuerdos desde que entré a la universidad poniendo a prueba mi optimismo e ingenuidad, viviendo tanto alegrías como caídas, siendo ambas celebradas con compañeros derrochando los fondos (ni que fueran muchos) de la beca JUNAEB y pasando hambre el resto del mes. Junto a Daniela, Catalina, Valentina y Jennifer pasamos horas de estudio (y desconcentración) en biblioteca, lugar donde “tío Julito” nos facilitó

toda gestión. Las horas libres fueron bienvenidas para compartir con Sebastián, Iván, Belén, Sofía, José, Eryck y Elías.

También conocí académicos con el pasar de los años, quienes estimo tanto por sus sellos característicos en la sala de clases como por sus razonamientos y críticas sociales. En cierto momento despertó en mí el interés sobre las ciencias de los materiales, en consecuencia, comencé investigando en el laboratorio de Polímeros. Agradezco al profesor Mehrdad por la oportunidad conocer su línea de investigación para posteriormente guiarme en mi etapa de tesis. También agradezco a los profesores Miembros de Comisión por contribuir a perfeccionar mi rigurosidad durante este proceso. Dentro del período en laboratorio conocí a Héctor. Un gran compañero que me ayudó a dominar seriamente la ansiedad desde un punto de vista de la eficiencia en mis actividades del día a día, además de ser un buen amigo en contar con sus oídos y su punto de vista para aconsejarme cuando era necesario. También menciono a Camila y a Moisés con quienes compartí en el laboratorio. Finalmente agradezco a la misma compañera que mencioné anteriormente, quien realizó también su tesis en el mismo laboratorio: Daniela. Se convirtió en una gran amiga con el transcurso de los años al apoyarnos en la diversidad de situaciones que enfrentamos cada uno. Eres fuerte y capaz de superar cualquier obstáculo en todas las metas que te propongas. Estoy feliz de haberte conocido. Sea el camino por el que andemos en el futuro les deseo sabiduría en todas las decisiones que realicemos para obtener éxito y paz. Muchas gracias.

## **EXPOSICIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO**

Jornada de Investigación Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile. Nanocompositos de elastómero/grafeno halogenado con potencial aplicación en el área de actuadores flexibles. A. Contreras-Cid, H. Aguilar-Bolados, M. Yazdani-Pedram. Santiago, Chile. 13 septiembre 2017.

H. Aguilar-Bolados, A. Contreras-Cid, M. Yazdani-Pedram, G. Acosta-Villavicencio, M. Flores, P. Fuentealba, A. Neira-Carrillo, R. Verdejo, M. López-Manchado. Synthesis of fluorinated graphene oxide by using an easy one-pot deoxyfluorination reaction. *Journal of Colloid and Interface Science* 524 (2018) 219-226. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.04.030 (Factor de Impacto: 5,091, Q1)

Proyecto ENL010/2017, Vicerectoría de Investigación y Desarrollo, Universidad de Chile.

## ÍNDICE

ÍNDICE .....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS .....	x
ABREVIATURAS.....	xi
RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	2
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1. Grafeno.....	5
2.2. Óxido de grafeno.....	14
2.3. Grafeno fluorado .....	19
2.4. Nanocompositos de óxido de grafeno fluorado/polidimetilsiloxano .....	29
3. HIPÓTESIS.....	36
4. OBJETIVOS .....	37
4.1. Objetivo general .....	37
4.2. Objetivos específicos.....	37
5. MATERIALES Y EQUIPOS.....	38
5.1. Reactivos .....	38
5.2. Equipos.....	39
6. EXPERIMENTAL .....	40
6.1. Síntesis de óxido de grafito por método de Brodie .....	40
6.2. Síntesis de óxido de grafito por método de Hummers .....	41
6.3. Síntesis de óxido de grafeno fluorado .....	42
6.4. Preparación de nanocompositos .....	43
7. Técnicas de caracterización.....	44
7.1. Espectroscopía fotoelectrónica por rayos X.....	44
7.2. Espectroscopía Raman.....	45
7.3. Difracción de rayos X.....	46

7.4. Microscopía electrónica de transmisión .....	47
7.5. Estructura electrónica de bandas .....	48
7.6. Propiedades mecánicas .....	48
7.7. Espectroscopía dieléctrica de banda ancha.....	49
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	50
8.1. Caracterización de grafito, óxidos de grafeno y óxidos de grafeno fluorado.....	50
8.1.1. Espectroscopía fotoelectrónica por rayos X .....	50
8.1.2. Espectroscopía Raman.....	58
8.1.3. Difracción de rayos X.....	61
8.1.4. Microscopía electrónica de transmisión .....	65
8.1.5. Estructura electrónica de bandas.....	67
8.2. Propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompositos de óxido de grafeno/polidimetilsiloxano y óxido de grafeno fluorado/polidimetilsiloxano.....	69
8.2.1. Propiedades mecánicas .....	69
8.2.2. Propiedades dieléctricas .....	76
9. CONCLUSIONES .....	81
10. BIBLIOGRAFÍA .....	83
11. ANEXOS .....	92



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> El grafeno como bloque de construcción de otros alótropos del carbono. ....	6
<b>Figura 2.</b> Esquema sobre enfoques de síntesis de grafeno ascendente ( <i>Bottom-up</i> ) y descendente ( <i>Top-down</i> ). ....	9
<b>Figura 3.</b> Esquema de algunas metodologías de obtención de grafeno reportadas junto a algunas de sus respectivas características y aplicaciones potenciales. ....	13
<b>Figura 4.</b> Modelos estructurales propuestos para GO. ....	15
<b>Figura 5.</b> Formación de heptóxido de dimanganeso a partir de $\text{KMnO}_4$ . ....	17
<b>Figura 6.</b> Mecanismo propuesto para las reacciones entre DAST y los grupos funcionales del GO. ....	25
<b>Figura 7.</b> Esquema de reacción del alcohol de hidrocinaamilo con tetrafluoroborato de dietilaminodifluorosulfonio. ....	27
<b>Figura 8.</b> Clasificación de los polímeros electroactivos EAPs. ....	32
<b>Figura 9.</b> Espectros XPS de G, GOs y GOFs. ....	53
<b>Figura 10.</b> Contribuciones de las señales por los fotoelectrones de los niveles internos C 1s de G, GOs y GOFs. ....	54
<b>Figura 11.</b> Contribuciones de las señales por los fotoelectrones de los niveles internos O 1s de G, GOs y GOFs. ....	55
<b>Figura 12.</b> Contribuciones de las señales por los fotoelectrones del nivel interno F 1s obtenidos del análisis XPS de GOBF y GOHF. ....	56
<b>Figura 13.</b> Espectros Raman normalizados de G, GOs y GOFs. ....	61
<b>Figura 14.</b> Patrones XRD normalizados de los materiales del grafeno. ....	64
<b>Figura 15.</b> Imágenes TEM de GOB (a), GOH (b), GOBF (c) y GOHF (d). ....	66
<b>Figura 16.</b> Imágenes HRTEM de GOBF (a) y GOHF (b). ....	66
<b>Figura 17.</b> Gráficos de Tauc normalizados de fases estudiadas de GOB y GOH (a), y GOBF y GOHF (b). ....	68
<b>Figura 18.</b> Curvas de esfuerzo de tracción a distinto contenido de refuerzo de las muestras de GOs y GOFs. ....	74
<b>Figura 19.</b> Curvas de tensión y elongación a la rotura de las muestras de GOs y GOFs. ....	75
<b>Figura 20.</b> Gráficos de permitividad y pérdida dieléctrica a 0,1 Hz en función del contenido de refuerzo de las distintas muestras. ....	78

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Porcentajes atómicos y asignación de picos a energías de ligadura para las muestras analizadas por XPS. ....	57
<b>Tabla 2.</b> Análisis de XRD de los materiales del grafeno. ....	64
<b>Tabla 3.</b> Valores de brecha de banda experimentales de óxidos de grafeno y materiales grafiticos fluorados.....	69
<b>Tabla 4.</b> Valores promedio de las propiedades dieléctricas a 0,1 Hz de los distintos nanocompositos de distinto tipo y contenido de relleno. ....	77
<b>Tabla 5.</b> Resumen de las mejores propiedades mecánicas y dieléctricas de nanocompositos estudiados.....	80

## ABREVIATURAS

<b>DFT</b>	Teoría funcional de la densidad
<b>DCE</b>	Dicloroetano
<b>DCM</b>	Diclorometano
<b>EAP</b>	Polímero electroactivo
<b>FG</b>	Fluorografeno
<b>G</b>	Grafito
<b>GOB</b>	Óxido de grafito sintetizado mediante el método de oxidación de Brodie
<b>GOH</b>	Óxido de grafito sintetizado mediante el método de oxidación de Hummers
<b>GOs</b>	Plural de óxido de grafito
<b>GOBF</b>	Óxido de grafeno sintetizado mediante el método de Brodie fluorado
<b>GOHF</b>	Óxido de grafeno sintetizado mediante el método de Hummers fluorado
<b>GOFs</b>	Plural de óxido de grafeno fluorado
<b>GrF</b>	Fluorografito
<b>HRTEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
<b>PDMS</b>	Polidimetilsiloxano
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X
<b>XPS</b>	Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X

## RESUMEN

En la presente se describe un procedimiento para la obtención de nanocompositos de grafeno fluorado/polidimetilsiloxano, donde aquel con contenido de 7 % de grafeno fluorado presentó permitividad dieléctrica y elongación de rotura superiores a las de polidimetilsiloxano en un 60% y 42%, respectivamente. Se utilizó una sal de tetrafluoroborato de dialquilaminodifluorosulfonio como agente desoxofluorador del óxido de grafito. El uso de esta sal para la fluoración del óxido de grafito no ha sido reportado, por lo que se exploró su efectividad para la fluoración de óxidos de grafito obtenidos por el método de Brodie y el método de Hummers. Se obtuvieron grafenos fluorados con contenidos de flúor de 5 % at. y 1 % at., respectivamente. Se encontró que los átomos de flúor están unidos con enlaces semi-iónicos a la estructura gráfitica.

## 1. INTRODUCCIÓN

El grafeno fue aislado por primera vez en el 2004 mediante exfoliación mecánica de grafito pirolítico altamente orientado [1]. Este material presenta propiedades mecánicas y electrónicas sorprendentes debido a su estructura bidimensional con forma de panal de abejas de átomos de carbonos  $sp^2$ , y a su estructura de bandas, donde la banda de valencia y la banda de conducción están en contacto, pero no superpuestas, siendo un material con una brecha de banda igual a cero [2]. Esta característica limita al grafeno para su uso en el desarrollo de dispositivos electrónicos. No obstante, la funcionalización del grafeno con grupos flúor ha sido demostrada tanto teórica como experimentalmente como un método eficaz para incrementar la brecha de banda del material semimetálico [3].

Existen metodologías efectivas para la obtención de grafeno funcionalizado con grupos flúor, sin embargo, son complejas debido a las condiciones de altas temperaturas, radiación y toxicidad de los reactivos, por mencionar algunas [4]. Por otro lado, existen otros métodos más seguros usando óxido de grafito. El uso de trifluoruro dietilaminoazufre (DAST) ha

sido estudiado para la fluoración de óxido de grafeno [5], sin embargo, el uso de sus sales de tetrafluoroborato de dialquilaminodifluorosulfonio como nuevos agentes de desoxofluoración para el mismo fin no ha sido reportada [6]. Los grafenos halogenados han sido utilizados para aumentar la permitividad dieléctrica de las matrices poliméricas [7, 8]. Un conjunto de polímeros llamados polímeros electroactivos han sido investigados para el desarrollo de actuadores, cuya eficiencia depende de la permitividad dieléctrica como de la flexibilidad del elastómero. El polidimetilsiloxano presenta gran flexibilidad y elongación a la rotura para el desarrollo de actuadores elastoméricos, sin embargo, exhibe baja permitividad dieléctrica [9].

De acuerdo a lo anterior, en esta tesis se obtuvieron nanocompositos de óxido de grafeno fluorado/polidimetilsiloxano (GOF/PDMS) para evaluar el aumento de la permitividad dieléctrica de la matriz de silicona mediante la adición de óxido de grafeno fluorado, aportando una alternativa para el desarrollo de actuadores elastoméricos para su aplicación potencial en el campo de la biomimética.

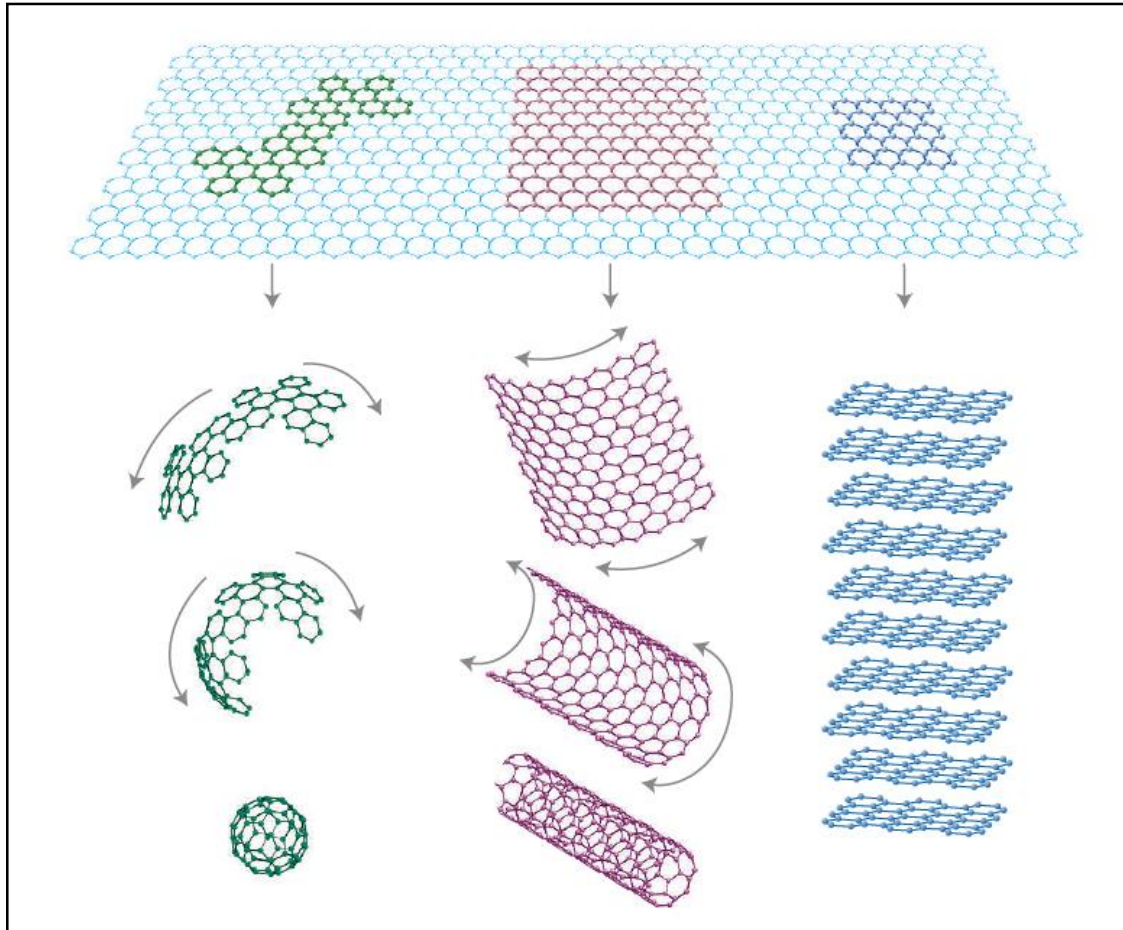
## 2. MARCO TEÓRICO

Los nanomateriales han sido empleados por los humanos según los hallazgos antropológicos de distintos registros temporales, tales como pinturas prehistóricas en cavernas de Altamira y Lascaux en España y Francia, la copa de Licurgo, en construcciones por los romanos e incluso por los macedónicos siglos antes por nombrar algunos ejemplos. Aunque se ha atribuido su uso en el pasado de forma imprevista o aleatoria, con el transcurso de las últimas décadas, la importancia de la dimensión nanométrica ha abierto una gama de posibilidades de investigación y desarrollo de nuevos nanomateriales para su potencial uso en distintas áreas de aplicación, puesto que poseen propiedades diferentes comparados a sus versiones macroscópicas (*bulk*) a pesar de estar constituidos por los mismos átomos. Un grupo de nanomateriales que han sido ampliamente estudiados son los materiales a base de carbono, siendo el grafeno la estructura básica de otros alótropos del carbono tales como nanotubos de carbono y fullerenos [10].

## 2.1. Grafeno

El primer acercamiento al grafeno fue reportado por P.R Wallace en 1946 en un estudio sobre el grafito mediante la teoría de bandas, considerándolo como cristales individuales de red hexagonal [11]. En otras palabras, despreciando el diámetro atómico del carbono, el grafeno es una red bidimensional hexagonal por unión covalente entre átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  dispuestos en forma similar a un panal de abejas, siendo considerado como el bloque fundamental de otros alótropos del carbono (Figura 1): apilándose mediante fuerzas de interacción débiles para formar grafito, enrollarse para formar nanotubos de carbono, o envolverse para formar fullerenos [2].





**Figura 1.** El grafeno como bloque de construcción de otros alótropos del carbono. De izquierda a derecha se muestran: fullereno, nanotubos de carbono y grafito. Referencia [12].

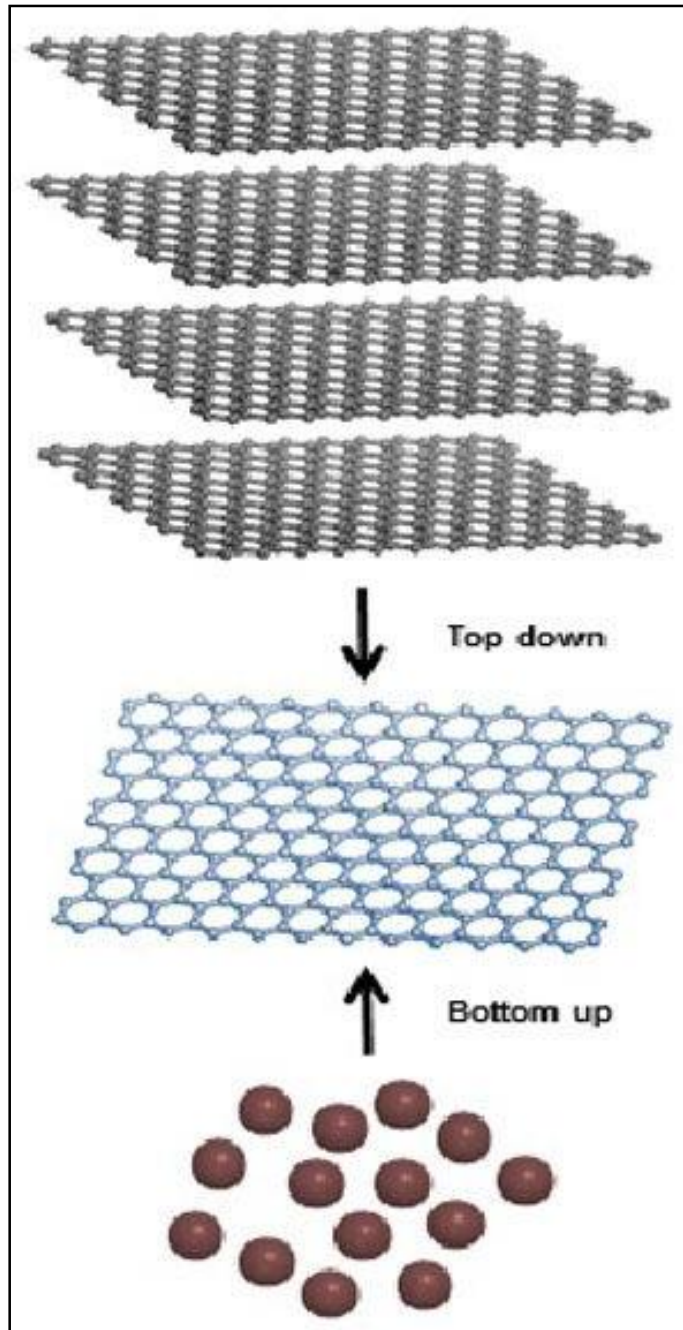
Si bien el descubrimiento y la descripción del fullereno y el nanotubo de carbono datan de los años 1985 [13] y 1991 [14] respectivamente, no había sido posible aislar y caracterizar una lámina de grafeno hasta el 2004 por A. K. Geim y K. S. Novoselov, cuyas demostraciones experimentales

permitieron que el grafeno dejara de ser solo un concepto teórico, lo que los condujo a obtener el Premio Nobel de Física en 2010 [1]. El método de A. K. Geim y K. S. Novoselov consistió en la escisión micromecánica del grafito usando una cinta adhesiva para la obtención de grafeno de alta calidad y libre de defectos. Sin embargo, este método es complejo y consume mucho tiempo para obtener algunas láminas de grafeno [15]. En consecuencia, se han reportado diversos métodos hasta la fecha para la obtención de grafeno a mayor escala, clasificados principalmente en dos categorías: los métodos de enfoque ascendente y los métodos de enfoque descendente (figura 2) [16].

Los métodos de enfoque ascendente hacen referencia a la síntesis de grafeno de alta pureza a partir de moléculas orgánicas pequeñas por poseer mayor control sobre la morfología y estructura del grafeno [17]. Entre estos métodos el más utilizado es la deposición química de vapor [18-20] además del crecimiento epitaxial en superficies de carburo de silicio [21], crecimiento desde fundidos metal-carbono [22] y el método del hielo seco [23].

Los métodos de enfoque descendente consisten en la obtención de grandes cantidades de grafeno generalmente a partir de la exfoliación del

grafito [16], siendo el más conocido la exfoliación oxidativa del grafito [24, 25] con posterior reducción química [26-28] o térmica [28-33], exfoliación mecánica [1, 34], intercalación de grafito [35], rebanación de nanotubos de carbono [36-40], pirólisis [41], exfoliación electroquímica [42], sonicación [43], molienda [44, 45] y métodos basados en radiación [46, 47].



**Figura 2.** Esquema sobre enfoques de síntesis de grafeno ascendente (*Bottom-up*) y descendente (*Top-down*).

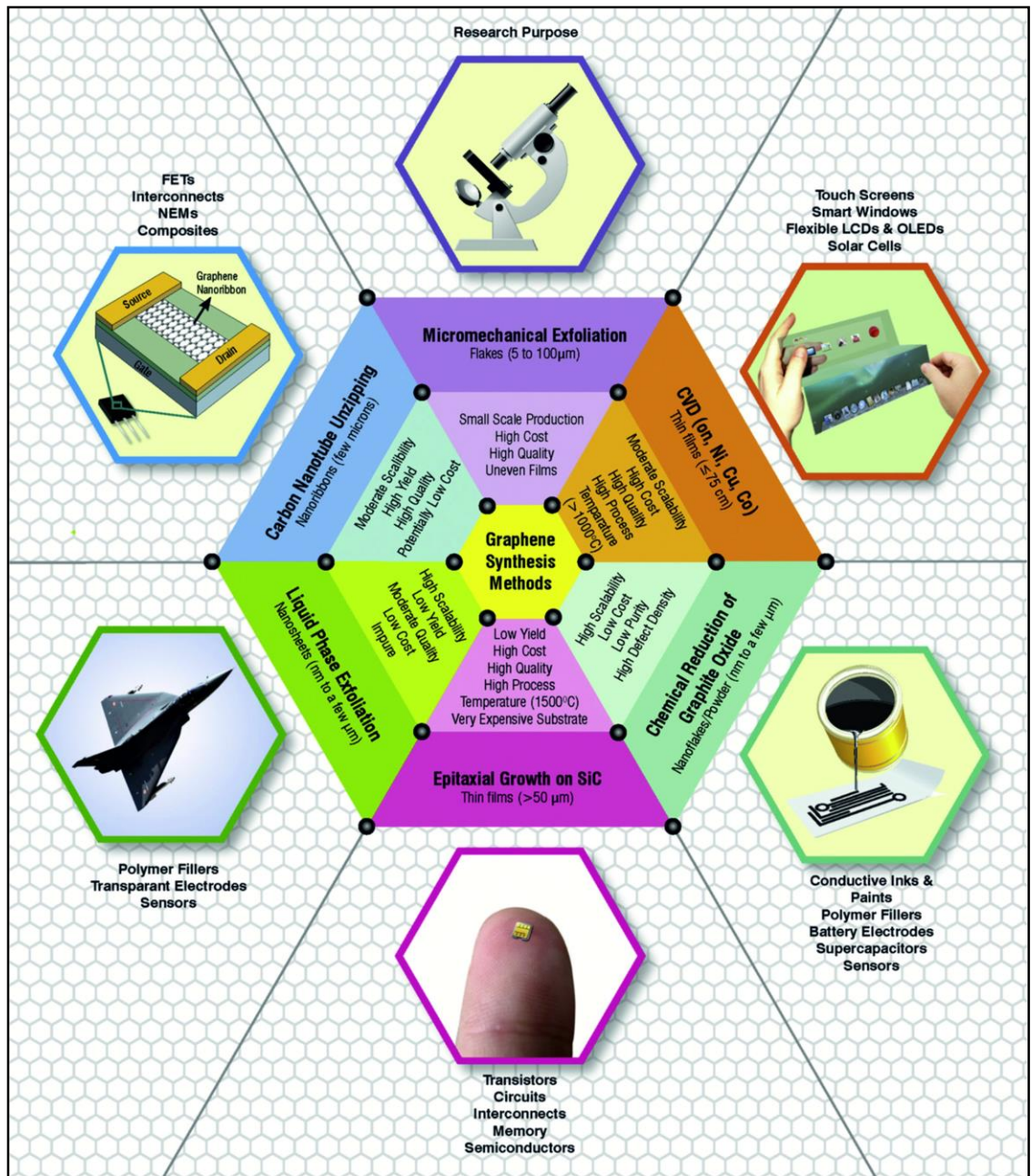
Referencia [48].

Las características de los distintos métodos de obtención de grafeno les otorgan mayor interés en algún área particular de la investigación tales como: composites poliméricos, transistores, tintas conductoras, sensores, celdas solares, nanosistemas mecánico-eléctricos, por mencionar algunos (figura 3) [49]. La relevancia en la investigación de este nanomaterial yace en sus propiedades únicas. Una lámina de grafeno sin defectos presenta módulo de Young de  $E = 1,0 \text{ TPa}$  y una fuerza intrínseca  $\sigma_{int} = 130 \text{ GPa}$  [10, 50, 51], además de alta conductividad térmica  $K = 5.300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [52] en comparación con las ya reportadas para otros polimorfos del carbono como la del diamante ( $1.000 - 2.200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [53] y el del nanotubo de carbono de pared simple ( $3.500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [54], ambos considerados como materiales con alta conductividad térmica [10]. El grafeno presenta conductividad eléctrica entre  $10^5 - 10^7 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ , muy elevada en comparación con la conductividad eléctrica del grafito de  $10^3 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$  [55]. Las propiedades electrónicas del grafeno están determinadas por la estructura de bandas que posee, en donde la banda de valencia y la banda de conducción no se encuentran superpuestas sino en contacto en un solo punto [2].

Las propiedades electrónicas de los materiales se definen por los estados de energía disponibles como bandas cercanas a la energía de Fermi. Estas bandas son las bandas de valencia y de conducción [56]. La brecha de energía entre estas bandas define si un material es metálico, semimetálico, semiconductor o aislante [57, 58]. En los metales y materiales semimetálicos las bandas de valencia y de conducción se superponen, pero la superposición en un semimetal es menor que la de un metal. Los materiales semiconductores tienen un pequeño intervalo de bandas de valencia y de conducción de manera que los electrones pueden ser fácilmente promovidos de un estado a otro por excitación térmica u óptica. Sin embargo, los materiales aislantes tienen mayor separación de bandas que restringe la transición de electrones a la banda de conducción [59].

Como fue mencionado, las bandas de valencia y de conducción del grafeno están en contacto, por lo que el grafeno es considerado un material semimetálico y comúnmente se hace referencia del mismo como material de brecha de banda (*band gap*) cero. Esto limita el desarrollo de dispositivos electrónicos basados en grafeno [60, 61]. Por este motivo se han desarrollado diversas estrategias para la modificación de la estructura de bandas del

grafeno, favoreciendo el aumento de su intervalo. Estas estrategias consisten principalmente en la funcionalización covalente de grafeno por oxidación, halogenación o hidrogenación, entre otras reacciones. La halogenación de grafeno es un método eficaz para aumentar su brecha de banda. Esto se debe al cambio de la hibridación de los átomos de carbono  $sp^2$  a  $sp^3$  tras la unión covalente de los átomos de halógeno a estos, lo que tiene una influencia dominante sobre propiedades electrónicas y de la estructura local del material [61]. En particular, el grafeno fluorado presenta mayor brecha de bandas respecto a otros grafenos halogenados [3].



**Figura 3.** Esquema de algunas metodologías de obtención de grafeno reportadas junto a algunas de sus respectivas características y aplicaciones potenciales.

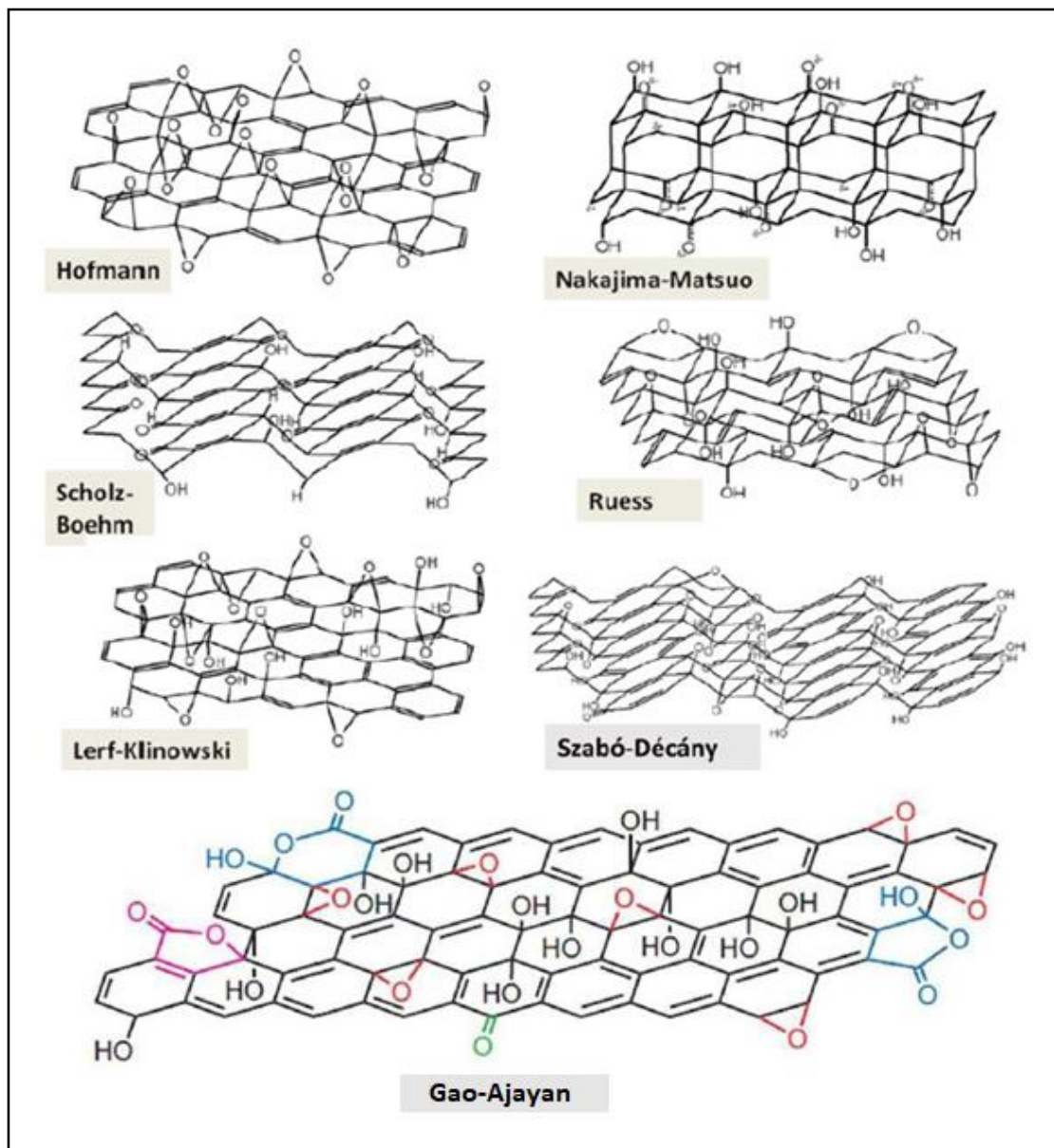
Referencia [49].



## 2.2. Óxido de grafeno

Se denomina óxido de grafeno (GO) a láminas de grafeno funcionalizadas con grupos oxigenados en sus superficies como en los bordes [62]. Los grupos funcionales que se han identificado en este material son hidroxilo y epóxido en su superficie y carboxilo, carbonilo y fenol en los bordes de las láminas [63-65]. La abundancia y variedad de grupos funcionales oxigenados presentes en el óxido de grafeno varía según el método de oxidación empleado, por lo que se han propuesto diversos modelos para su estructura (figura 4) [66, 67].

La ruta química para la oxidación de grafito es la más atractiva y ampliamente usada debido a la simpleza en la escalabilidad como a los costos implicados del proceso para la obtención de óxido de grafito [68]. Los métodos más eficientes para la oxidación del grafito son los reportados por Brodie *et al.* [24] y Hummers *et al.* [25].



**Figura 4.** Modelos estructurales propuestos para GO.

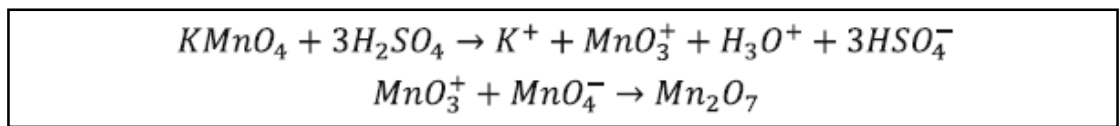
Referencias [66, 67].

El método de Brodie consiste en el uso de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) fumante y clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) como agentes oxidantes [24]. El  $\text{HNO}_3$  es

conocido por reaccionar fuertemente con materiales a base de carbono, entre ellas nanotubos de carbono y fullerenos [69-72]. Además de la formación de varias especies oxigenadas producto de la oxidación por  $\text{HNO}_3$ , la reacción procede con liberación de dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) y/o tetróxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) [68].

El método de Hummers consiste en el uso de una combinación de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [25]. Aunque el  $\text{KMnO}_4$  es usado comúnmente como un oxidante, la especie activa es el heptóxido de dimanganeso ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) (Figura 5) [73]. El heptóxido bimetalico es lejos más reactivo que el tetraóxido monometalico y se conoce que detona a temperaturas más elevadas que  $55\text{ }^\circ\text{C}$  o cuando se dispone en contacto con compuestos orgánicos [73, 74]. Se ha demostrado que el  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  oxida selectivamente doble enlaces alifáticos por sobre los doble enlaces aromáticos, observación que puede tener implicancias para la oxidación de grafito [75]. No obstante, la complejidad estructural del grafito es considerablemente mayor comparado con, por ejemplo, una molécula sencilla como el estireno. Si se extrapola esta observación del estudio realizado en estireno al grafito, la oxidación se podría comenzar a originar

principalmente en los defectos de la estructura gráfica [76]. Una consecuencia importante tras la oxidación del grafeno es el aumento de la hidrofiliidad del material, habilitando una mejor dispersión de éste en medios polares [77].



**Figura 5.** Formación de heptóxido de dimanganeso a partir de  $KMnO_4$ .  
Referencia [73].

La exfoliación del óxido de grafito origina láminas denominadas óxido de grafeno. En la literatura no es común realizar la diferencia en la mención de óxido de grafito u óxido de grafeno debido a que sus estructuras y propiedades electrónicas son semejantes [68]. El óxido de grafeno presenta propiedades electrónicas interesantes respecto al grafeno presentando conductividades eléctricas variables ( $\sigma \sim 2,0 * 10^{-4} \frac{S}{cm}$  o  $\sigma \sim 2,0 * 10^2 \frac{S}{cm}$  [78]) según factores como el grado de oxidación y la densidad de defectos en su estructura [68]. Respecto a la estructura de bandas, el óxido de grafeno presenta una brecha de banda teórico de 6,50 eV calculado por B3LYP y un valor de 4,09 eV calculado por el funcional PBE, mientras que la brecha de

banda experimental varía de 1,7 a 2,4 eV debido a la estrecha correlación que existe con su razón atómica O/C, siendo considerado un material semiconductor cuya brecha de banda puede ajustarse por medio de su grado de oxidación [79, 80]. Por otro lado, posee una estabilidad térmica y química relativa debido a la labilidad de sus grupos funcionales oxigenados permitiendo una ruta de síntesis de grafeno químicamente convertido (CCG), el entrecruzamiento de las láminas de GO, el dopaje del GO y la funcionalización mediante la adición de otros grupos funcionales a la superficie del GO, formando enlaces covalentes o no covalentes [68]. Hoy en día, realizar un batch de GO no es un problema, lo que ha facilitado el avance de su investigación, sin embargo, aún falta comprensión básica de los procesos de oxidación y los mecanismos detallados, lo que impide la ingeniería química y la manipulación de una variedad de reacciones para abordar problemas críticos de la tecnología, como la distribución de la brecha de banda, el control de distribución de tamaño, la selección de estructura de borde, etc. [68]. Todo lo anteriormente mencionado justifica el énfasis que se le ha dado en la investigación al GO como material potencial y sus derivados en el uso de varias aplicaciones tales como: baterías de ión de litio, celdas solares, supercapacitores, bioaplicaciones, sensores y biosensores [81]. El

GO a poseer grupos funcionales oxigenados puede ser modificado mediante el reemplazo de sus grupos funcionales por halógenos, en particular por fluoruro para la obtención de óxido de grafeno fluorado con la finalidad de aumentar la brecha de banda del grafeno [82] .

### **2.3. Grafeno fluorado**

Idealmente, una lámina de grafeno completamente fluorado es llamado fluorografeno (FG) cuya estructura bidimensional es análoga al Teflón, su versión unidimensional de una cadena carbonada completamente fluorada [83, 84]. Entre sus propiedades se ha informado que presenta buena estabilidad térmica por debajo de los 400°C, alta hidrofobicidad, resistividad  $>100 \text{ G}\Omega$ , alta conductividad térmica, buenas propiedades mecánicas y micromecánicas, propiedades magnéticas y tribológicas [4, 85]. Las propiedades únicas que presenta el grafeno fluorado se atribuyen principalmente a la alta electronegatividad del flúor y a la formación de distintos tipos de enlace carbono-flúor desde enlaces iónicos, semi-iónicos a covalentes [85]. Se han reportado valores teóricos de banda prohibida de grafeno fluorado que varían desde 3,1 eV a 8,3 eV [86-89]. Por otro lado, los valores experimentales de banda prohibida de grafeno fluorado reportados

varían entre 2,73 eV y 3,80 eV [83, 90, 91]. Se ha estudiado que una pequeña cobertura de átomos de flúor en la estructura del grafeno da lugar a un aumento de su brecha de banda [92]. Respecto a las propiedades ópticas el fluorografeno presenta transparencia en el rango visible de la luz, absorbancia de luz en la región azul, fotoluminiscencia por haz de 290 nm exhibiendo en su espectro de emisión dos picos alrededor de 3,8 eV y 3,65 eV indicando la existencia de una ancha brecha de banda semiconductor [4, 85].

La investigación de sus propiedades ha impulsado diversos estudios por la gran variedad de aplicaciones del grafeno fluorado y sus derivados en diversas áreas como en lubricación, baterías de iones de litio, supercapacitores, sensores, biosensores, celdas solares, dieléctricos y transistores, nanoelectrónica en base a germanio, electrocatálisis, dispositivos espintrónicos, revestimientos anticorrosivos y autolimpiables, detección de compuestos químicos emergentes, separación aceite-agua, separación de gases, desalinización, biomedicina, optoelectrónica y fotoelectrónica. Las propiedades del fluorografeno están determinadas por el método de síntesis que influye en el grado de fluoración y de defectos en su

estructura. Los métodos de obtención de fluorografeno o grafeno fluorado reportados pueden clasificarse principalmente en dos grupos: exfoliación y fluoración. El primero comprende métodos de enfoque descendente (*top-down*) basados en la exfoliación mecánica de materiales gráfiticos que contengan átomos de flúor, como el fluorografito (GrF), mientras que la fluoración comprende métodos de enfoque ascendente (*bottom-up*) que implican el uso de agentes fluoradores en láminas de grafeno o derivados del mismo como óxidos de grafito para generar óxido de grafeno fluorado (GOF) [4]. La razón C/F como el tipo de enlace C-F (covalente, semi-iónico o iónico) depende de las condiciones de fluoración como temperatura, presión, tiempo y tipo de atmósfera [85]. El primer acercamiento al fluorografeno se registró por Ruff *et al.* en 1934 en un estudio de la composición de las mezclas de fluoruro de carbono producto de la ignición de compuestos de carbono y flúor [93]. La metodología más común para la síntesis de fluorografito (GrF) se realiza sometiendo grafito a una atmósfera de flúor a alta temperatura (300-600 °C) [94]. La exfoliación mecánica puede generar láminas a partir de fluorografito (GrF) genera láminas con alto grado de fluoración [95] pero es difícil de llevar a cabo debido a la fragilidad del fluorografeno, de modo que Nair *et al.* llevó a cabo una ruta similar mediante



la exfoliación micromecánica del grafito con posterior fluoración de las láminas de grafeno con  $\text{XeF}_2$  [83]. Recientemente Zhang *et al.* reportó la exfoliación de fluorografeno en el 2016 por molienda en molino de bolas en presencia de melamina [96]. La exfoliación en fase líquida se lleva a cabo mediante el uso de solventes como agente intercalante, debilitando las interacciones de van der Waals entre láminas fluorográficas [97]. En estos estudios se han reportado el uso de solventes como sulfolano, isopropanol, N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), acetonitrilo, etanol, y cloroformo. Además de los solventes orgánicos se han empleado líquidos iónicos, surfactantes catiónicos con dopamina, y peróxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) con ácido clorosulfónico ( $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ). Algunos solventes como DMF y NMP pueden causar desfluoración del fluorografeno durante la ultrasonicación. Por último, existen métodos de expansión y exfoliación térmica del GrF a altas temperaturas. La exfoliación del GrF se puede alcanzar a temperaturas sobre los 600 °C, sin embargo, el material obtenido contiene bajo porcentaje atómico de flúor [4].

Los métodos de obtención de grafeno halogenado mediante fluoración de grafeno consisten en el uso de  $\text{F}_2$ ,  $\text{XeF}_2$ , deposición química de vapor de

grafeno, fluoración por plasma (de:  $\text{CF}_2$ ,  $\text{SF}_6$ , y  $\text{F}_2$ ) y fluoración fotoquímica. Los métodos de obtención de grafeno halogenado anteriormente mencionados generalmente involucran condiciones de alta temperatura, presión, toxicidad y/o riesgos de explosión [4].

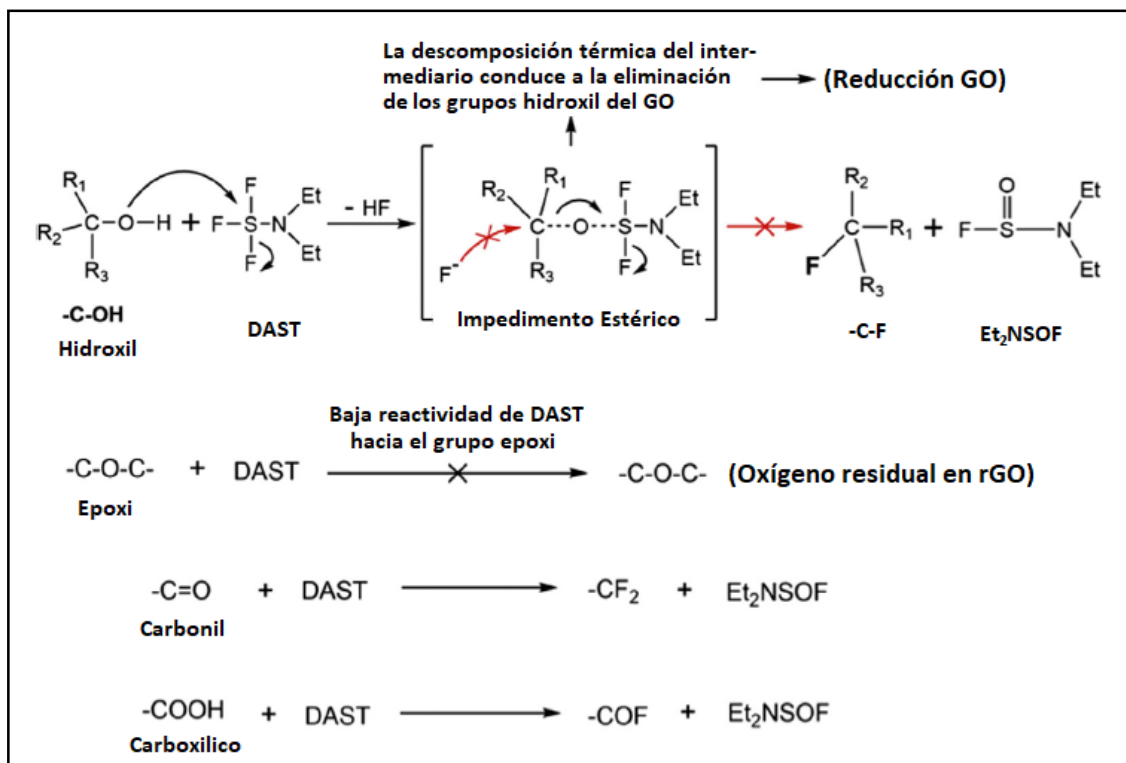
En los últimos años se han informado fluoraciones de GO sintetizando óxido de grafeno fluorado (GOF), usando precursores como  $\text{F}_2$ ,  $\text{SF}_4$ , y  $\text{MoF}_6$ , fluoración por plasma, fluoración fotoquímica, fluoración electroquímica, fluoración hidrotermal o solvotermal con ácido fluorhídrico (HF),  $\text{BF}_3$ -etherato, ácido hexafluorofosfórico ( $\text{HPF}_6$ ) y trifluoruro dietilaminoazufre (DAST). Los motivos que han promovido la generación de tantos métodos ha sido tanto el control del carácter del enlace C-F como la disminución de la toxicidad implicada en la metodología y su posible escalabilidad [4].

Desde otro punto de vista más general, el avance de la química orgánica en materia de fluoración ha sido impulsada por las ventajas de alterar ventajosamente la naturaleza química y biológica como estabilidad, lipofilicidad y biodisponibilidad de las moléculas orgánicas, lo cual es de gran importancia para facilitar la síntesis en la creación de enlaces carbono-flúor de diversos fármacos y agroquímicos abarcando un 20% y un 30-40%

de sus productos respectivamente [98]. Producto de investigaciones en esta área surgen los agentes desoxofluoradores (ej: DAST [99], Deoxo-Fluor [100]). Estos son capaces de formar enlaces carbono-flúor a cambio de enlaces carbono-oxígeno de diversos grupos funcionales oxigenados tales como: alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos. Estos favorecen el manejo de las condiciones de reacción respecto a la alta toxicidad, temperatura, presión y productos indeseados mediante el uso de SF<sub>4</sub> [101]. No obstante, DAST y Deoxo-Fluor son reactivos líquidos fumantes difíciles de manipular en ambientes húmedos ya que reaccionan violentamente con agua, se descomponen con el paso del tiempo implicando recurrir a destilaciones de los mismos, no presentan las ventajas del manejo de estos en estado sólido desde un punto de vista industrial y presentan inestabilidad térmica descomponiéndose a los 140 °C [6, 102].

Recientemente en 2014 Gao *et al.* estudiaron la fluoración de GO mediante el uso de trifluoruro trietilaminoazufre (DAST), obteniendo un óxido de grafeno reducido químicamente con un leve grado de funcionalización covalente de hasta un 3,9% de flúor según resultados de análisis por XPS. Los investigadores argumentan en función de sus

resultados que la desoxofluoración se llevó a cabo en carbonilos y ácidos carboxílicos del óxido de grafeno, en cambio, los epoxi permanecieron sin efecto debido a la baja reactividad del DAST hacia los mismos y en alcoholes terciarios ocurrió la reducción tras la descomposición térmica del intermediario atribuido al impedimento estérico (Figura 6) [5].



**Figura 6.** Mecanismo propuesto para las reacciones entre DAST y los grupos funcionales del GO.

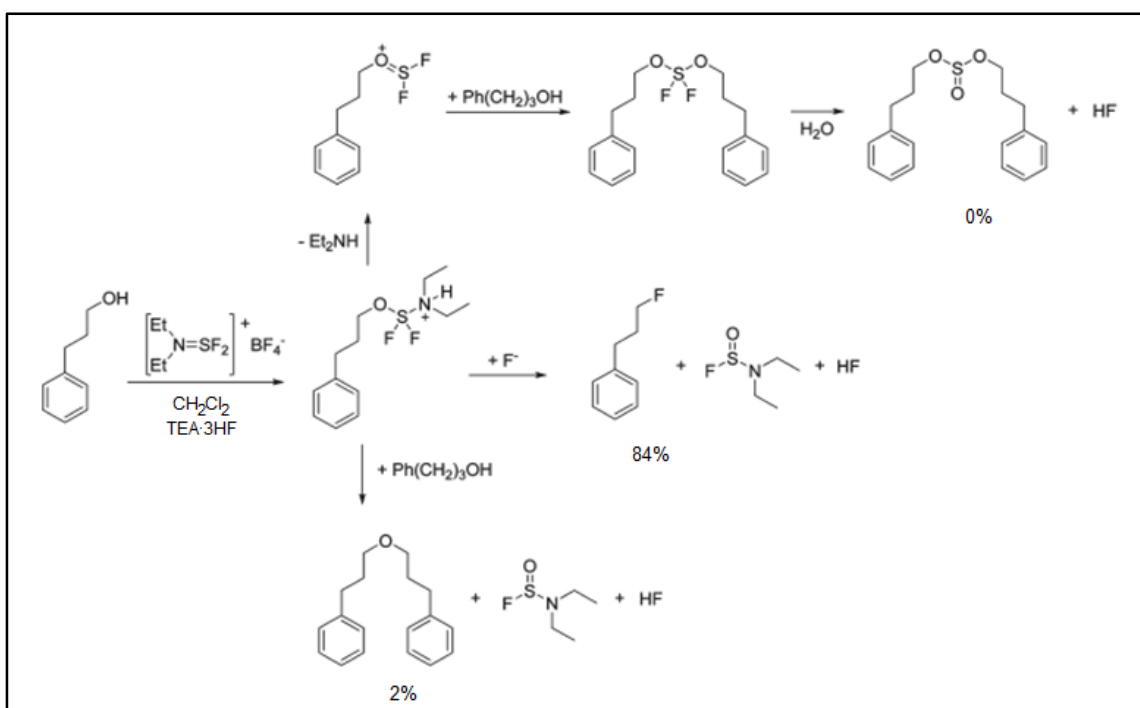
Referencia [5].

Beaulieu *et al.* reportaron en 2009 el uso de sales de tetrafluoroborato de dialquilaminodifluorosulfonio como nuevos agentes desoxofluoradores los

cuales presentan mejores condiciones de estabilidad respecto a sus predecesores [6]. En particular, el XTalFluor-E® (sal tetrafluoroborato de dietilaminodifluorosulfonio) es una de estas sales estudiadas en la desoxofluoración de diversas moléculas orgánicas por Heureux *et al.* en 2010 presentando excelentes rendimientos de reacción hasta un 99% aunque alcanzables en diversas condiciones de tiempo (0,5-24 horas), temperatura de reacción (0°-reflujo DCE ~83.47°C), solvente y presencia de aditivo, por lo que el mecanismo de reacción sigue siendo incierto [103].

Considerando lo anteriormente escudriñado en la literatura, es posible funcionalizar el óxido de grafeno debido a que presenta diversos grupos oxigenados en su estructura. La funcionalización del óxido de grafeno mediante la introducción de átomos de flúor en su estructura permitirá aumentar su brecha de banda. La obtención de óxido de grafeno fluorado mediante el uso de un agente desoxofluorador es un método alternativo más seguro y sencillo de llevar a cabo para aumentar la brecha de banda del material. Hasta la fecha, el uso de una sal de tetrafluoroborato de dialquilamoniodifluorosulfonio para lograr este objetivo no ha sido reportado en la literatura y constituye una nueva ruta de desoxofluoración de óxido de

grafeno. A pesar de que el mecanismo de reacción de desoxofluoración no ha sido dilucidado, el mecanismo de reacción del alcohol de hidrocinaamilo con una sal de tetrafluoroborato de dialquilaminodifluorosulfonio fue propuesto por Heureux *et al.* en 2010 (Figura 7) [103].



**Figura 7.** Esquema de reacción del alcohol de hidrocinaamilo con tetrafluoroborato de dietilaminodifluorosulfonio.

Referencia [103].

Si bien las reacciones de sustitución unimolecular ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ) presentan competencia con las reacciones de eliminación unimolecular ( $\text{E}1$ ), pueden ser controladas y favorecidas considerando bajas temperaturas de reacción,

la estructura del reactante, naturaleza química del grupo saliente y el uso de solventes polares. Por otro lado, las reacciones de sustitución bimolecular (SN2) se favorecen a mayores temperaturas de reacción, reactante con menor impedimento estérico, la concentración y naturaleza del nucleófilo [104].

Como fue mencionado, producto de la oxidación a la que fue sometida el grafeno, el GO presenta en su estructura pérdida de la aromaticidad de su estructura carbonada, defectos y diversos grupos oxigenados [68].

Considerando estos aspectos junto a la incertidumbre del mecanismo de reacción de las sales de desoxofluoración y las condiciones óptimas de reacción aplicados en la fluoración de moléculas orgánicas más simples que el óxido de grafeno mediante el uso de dichas sales, es necesario considerar temperaturas de reacción y prolongar el tiempo de reacción debido a la suspensión que forma el GO en diversos solventes, con tal de asegurar el éxito de la reacción.

## **2.4. Nanocompositos de óxido de grafeno fluorado/polidimetilsiloxano**

Un composito hace referencia a un material compuesto por al menos dos o más fases de diferentes componentes: el refuerzo o relleno (fase dispersa) incorporado en un matriz (fase continua) [105]. En un composito polimérico la fase dispersa corresponde a relleno o refuerzo mientras que la fase continúa (polímero o prepolímero previo al curado) se conoce como matriz. Se suele acuñar el término como “nanocomposito” para especificar que uno de los componentes del composito posee al menos una dimensión no mayor a 100 nanómetros [106].

Existen varios procedimientos que pueden ser aplicados para la preparación de compositos. El procedimiento más común es dispersando partículas sólidas en un polímero fundido usando un agente dispersante, seguido por enfriamiento para producir el composito. Alternativamente, las partículas sólidas son dispersadas en un monómero líquido, seguido por polimerización usando un iniciador [107].

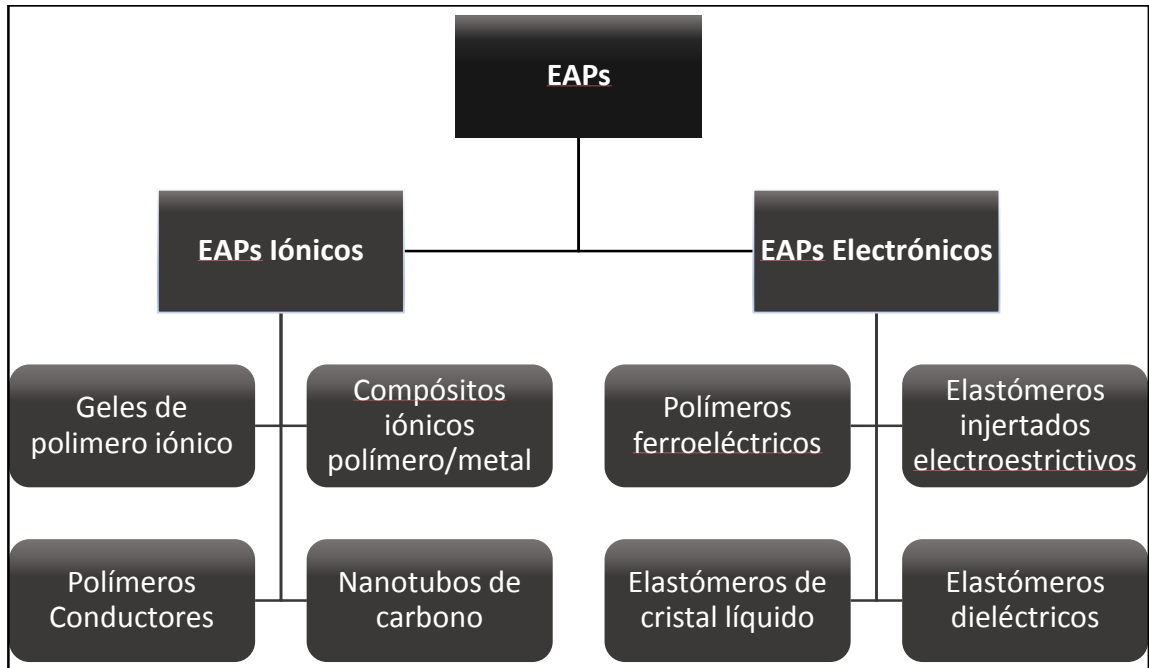
La finalidad de estudiar un composito es la de analizar si posee propiedades superiores a las de sus componentes por separado, presentando en el mejor de los casos sinergismo [108].



Se ha informado que grafenos halogenados podrían modificar las propiedades eléctricas de los polímeros. Kim *et al.* informó que el uso de cloruro de grafeno en la preparación de nanocompositos poliméricos puede aumentar la permitividad dieléctrica del material compuesto hasta 900% en comparación con la de la matriz de polímero [7]. La permitividad dieléctrica corresponde a un parámetro fundamental de propagación del campo eléctrico y se define como la tendencia de un material a ser polarizado como resultado del campo eléctrico aplicado. Por lo general, el aumento de permitividad dieléctrica en nanocompositos poliméricos se atribuye a la alta permitividad dieléctrica de las nanopartículas agregados o a la polarización de la interfase entre el polímero y las nanopartículas [9]. El cloruro de grafeno empleado por Kim *et al.* resultó en aumento de la permitividad dieléctrica de los nanocompositos preparados ( $\epsilon = 169$ ) [7]. Esto indica que se puede utilizar el grafeno halogenado en el desarrollo de nanocompositos poliméricos que pueden tener alta permitividad dieléctrica [8].

La permitividad dieléctrica juega un papel dominante en materiales poliméricos que se caracterizan por presentar cambio de forma en respuesta a un campo eléctrico aplicado, fenómeno denominado transducción

electromecánica. Estos polímeros se denominan polímeros electroactivos (EAP) y han sido investigados con el fin de obtener materiales que imitan el comportamiento de un músculo, convirtiendo la energía eléctrica en energía mecánica y viceversa, siendo utilizados en la fabricación de dispositivos conocidos como actuadores [9]. El principal interés de estos materiales se encuentra orientado en el desarrollo de dispositivos biomiméticos para la robótica tales como: músculos artificiales, visión artificial, piel artificial, entre otros [109]. Los EAPs presentan propiedades ventajosas, tales como mayor flexibilidad, menor densidad, mayor resistencia a la fractura y menor costo respecto a cerámicas piezoeléctricas tales como titanato de plomo (PT) o titanato zirconato de plomo (PTZ) [110, 111]. La mayoría de los polímeros electroactivos se pueden clasificar en dos grupos: polímeros electroactivos iónicos y polímeros electroactivos electrónicos (Figura 8).



**Figura 8.** Clasificación de los polímeros electroactivos EAPs.

Referencia [9].

Los EAPs iónicos son los que experimentan cambio de forma causado por la movilidad o la difusión de iones como resultado de aplicación de un campo eléctrico. Este tipo de EAPs son geles de polímero iónico [112] y composites de polímeros iónicos/metal [113], entre otros [114-116].

Los EAPs electrónicos se caracterizan porque su transducción electromecánica es causada por campos eléctricos o fuerzas de Coulomb [9]. Los EAPs electrónicos se dividen en cuatro grupos: polímeros ferroeléctricos [117], elastómeros injertados electrostrictivos [118], elastómeros de cristal

líquido [119-121] y elastómeros dieléctricos [122]. Los elastómeros dieléctricos experimentan alargamiento de hasta 300% en respuesta a un estímulo eléctrico. Esta respuesta es mayor que cualquier otro EAP. Los elastómeros dieléctricos más interesantes para la fabricación de actuadores son elastómeros de silicona, elastómeros acrílicos y poliuretanos [123].

Los polisiloxanos son polímeros orgánicos-inorgánicos que se conoce comúnmente como siliconas. Los polisiloxanos son macromoléculas que comprenden una cadena principal de polímero de átomos alternados de silicio y oxígeno. Las cadenas de polisiloxano se pueden reticular para formar sus respectivos elastómeros [124]. Los elastómeros de silicona como el polidimetilsiloxano tiene permitividad dieléctrica entre 2,5 y 3,0 (medido a 1 kHz), baja pérdida dieléctrica (0,001-0,010, medido a 1 kHz), baja viscoelasticidad y útil en un amplio rango de temperatura (desde -100 a 260 °C). Además, los elastómeros de silicona se caracterizan por una alta flexibilidad y alta elongación a la rotura (entre 80 y 500%) [9, 125]. Estas propiedades han favorecido el uso de los elastómeros de silicona en el desarrollo de semiconductores y aislantes para altos potenciales eléctricos [126]. Aunque los elastómeros de silicona tienen una baja permitividad

dieléctrica, el uso de estos elastómeros en la fabricación de actuadores ha sido favorecido debido a su alta flexibilidad y alta capacidad de elongación [9].

La baja permitividad dieléctrica exhibida por elastómeros de silicona se puede aumentar mediante la adición de nanopartículas con alta permitividad dieléctrica o nanopartículas con conductividad eléctrica. Romasanta *et al.* [127] informó que mediante la adición de óxido de grafeno reducido a un elastómero de silicona la permitividad dieléctrica aumentó diez veces en comparación con la matriz de polímero. Los autores concluyeron que al aplicar un campo eléctrico al nanocomposito de elastómero de silicona/óxido de grafeno reducido los grupos funcionales presentes en la superficie de las láminas de grafeno promueven la polarización en la interfase entre el óxido de grafeno reducido y la matriz polimérica. Este argumento es consistente con lo reportado por Kim *et al.* [7] quienes estudiaron la permitividad dieléctrica de nanocompositos a base de cloruro de grafeno/polímero cianoetil pululano, observando un aumento de permitividad dieléctrica de 900% en comparación con la de la matriz de polímero. Los autores también argumentan que este aumento se debe a la polarización interfacial entre las

láminas de cloruro de grafeno y polímero junto con los enlaces C-Cl polares y polarizables. Hasta la fecha se ha reportado en la literatura un estudio sobre el ángulo de contacto de agua y aceite de coco con nanocompositos en base a óxido de grafeno fluorado/PDMS [128], pero no se ha registrado aún un estudio de sus propiedades mecánicas ni dieléctricas. La alta flexibilidad de los elastómeros de silicona y el hecho de que su permitividad dieléctrica se puede aumentar mediante la adición de grafenos halogenados, sugiere que los nanocompositos de haluros de grafeno/elastómeros de silicona podrían tener aplicaciones potenciales en el campo de los actuadores elastoméricos.

### **3. HIPÓTESIS**

“Se puede obtener óxido de grafeno fluorado a partir de óxido de grafito mediante el uso de una sal de tetrafluoroborato de dialquilaminodifluorosulfonio para ser usado como nanorelleno en nanocompositos basados en un elastómero de silicona, permitiendo aumentar la permitividad dieléctrica del elastómero de silicona.”

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. Objetivo general**

Preparar nanocompositos de grafeno fluorado/elastómero de silicona y estudiar sus propiedades eléctricas y mecánicas.

### **4.2. Objetivos específicos**

- Obtener óxido de grafito a partir de grafito.
- Obtener óxido de grafeno fluorado a partir de óxido de grafito.
- Estudiar las propiedades mecánicas de elastómero de silicona, nanocompositos de óxido de grafeno/elastómero de silicona y óxido de grafeno fluorado/elastómero de silicona.
- Estudiar la permitividad dieléctrica de elastómero de silicona, nanocompositos de óxido de grafeno/elastómero de silicona y óxido de grafeno fluorado/elastómero de silicona.



## 5. MATERIALES Y EQUIPOS

### 5.1. Reactivos

- Grafito en polvo < 0,1 mm, Sigma-Aldrich.
- Ácido nítrico fumante, > 99,5%, Sigma-Aldrich.
- Clorato de potasio, (KClO<sub>3</sub>), > 99,0%, Sigma-Aldrich.
- Ácido sulfúrico, >98%, Merck.
- Nitrato de sodio, p.a., Merck.
- Permanganato de potasio, p.a., Fluka.
- Peróxido de hidrógeno, grado técnico, 30%, Merck.
- Tetrafluoroborato de N,N-Dietil-S,S-difluorosulfonio (XtalFluor-E®), p.a., Sigma-Aldrich.
- Diclorometano, >99,8%, Winkler LTDA.
- Trietilamina trihidrofluorado, >98%, Sigma-Aldrich.
- Trietilamina, >99%, Merck.
- Bicarbonato de sodio, p.a., Merck.
- Membrana de celulosa para diálisis, Sigma-Aldrich.
- Kit de elastómero polidimetilsiloxano vinyl terminal y agente entrecruzador tetrametil tetravinil ciclotetrasiloxano 10:1 (Sylgard® 184), p.a., Sigma-Aldrich.
- Etanol, grado técnico, Merck.
- Agua destilada.

## 5.2. Equipos

- Balanza analítica, Precisa, modelo 125 A.
- Balanza estándar, PJ Precisa, modelo Junior 500 C.
- Baño circulador, Haake Fisons, modelo DC1-B3.
- Dedo frío, Haake Fisons, modelo EX20.
- Estufa, WTC binder, modelo 18240300002020.
- Estufa con vacío, Heraeus Instruments, modelo VTR5036.
- Centrífuga, Hermle, modelo Z 206 A.
- Manto calefactor, Horst Laborgeräte GmbH.
- Placa calefactora con agitación magnética, Heidolph, modelo MR 3002S.
- Placa calefactora con agitación magnética, Labtech, modelo LMS-1003.
- Cañón ultrasonido, Qsonica, modelo Q700.
- Homogeneizador rotatorio, Dragon Lab, modelo D-160.
- Espectrómetro, Perkin Elmer XPS-Auger, modelo PHI 1257.
- Microscopio Raman, Renishaw Instruments, modelo Renishaw inVia.
- Difractómetro de rayos X, Bruker, modelo D8 ADVANCE.
- Microscopio electrónico de transmisión, JEOL Ltd., JEOL 2000 EX-II.
- Espectrofotómetro UV-vis, Perkin Elmer, Lambda 650.
- Máquina de ensayo universal, Instron®, modelo 3366.
- Analizador dieléctrico de alta resolución, Novocontrol Technologies GmbH, modelo ALPHA.

## 6. EXPERIMENTAL

La preparación de los óxidos de grafito mediante el método de Brodie (GOB) y el método de Hummers (GOH) se llevaron a cabo modificando las cantidades usadas en los artículos originales en forma proporcional.

Las condiciones de reacción de la desoxofluoración del óxido de grafito mediante el uso de tetrafluoroborato de dialquilamoniodifluorosulfonio se adaptaron considerando las mejores condiciones de reacción reportadas para distintas moléculas orgánicas [103].

### 6.1. Síntesis de óxido de grafito por método de Brodie

En un reactor de vidrio a 0°C se añadió 10 g de grafito en 200 mL de ácido nítrico fumante. Lentamente y con agitación magnética se adicionaron 80 g de clorato de potasio al sistema (proceso de adición constante durante aproximadamente 1 h). Tras 22 h de reacción, la suspensión ácida fue vertida cuidadosamente a 3 L de agua destilada para posteriormente ser concentrada y lavada con agua destilada varias veces mediante centrifugación (5000 rpm, 5 min) hasta que el pH de las aguas de lavado fuera neutro. El sólido fue

secado en una estufa durante 12 hr a 70°C. El óxido de grafito obtenido fue rotulado como GOB.

## **6.2. Síntesis de óxido de grafito por método de Hummers**

En un reactor de vidrio a 0°C con 200 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%) con agitación magnética, se añadieron: 8,70 g de grafito y 4,35 g de nitrato de sodio, previamente a la adición lenta de 26,09 g de permanganato de potasio. Tras lo anterior, la temperatura del sistema fue llevada a 35°C y se mantuvo durante 30 min, adicionando a continuación en forma lenta 400 mL de agua destilada. La suspensión se agitó durante 15 min antes de ser diluida con agua destilada y tibia a aproximadamente 1200 mL. Luego, para reducir el permanganato residual y los óxidos de manganeso a sulfato de manganeso soluble, se vertió una solución de peróxido de hidrógeno al 3% hasta verificar la decoloración de la suspensión desde un café-rojizo a un verde musgo y ausencia de efervescencia. Finalmente, la suspensión fue centrifugada y lavada varias veces hasta que el pH del sobrenadante fuera neutro. El sólido fue secado en una estufa durante 12 hr a 70°C. El óxido de grafito obtenido fue rotulado como GOH.

### 6.3. Síntesis de óxido de grafeno fluorado

En un sistema de reflujo simple a 0 °C inicialmente y atmósfera inerte ( $N_2$ ) se adicionaron con agitación magnética sobre 87 mL de DCM contenido en un balón de vidrio de tres bocas, 12,33 g de  $Et_3 \cdot 2HF$  (preparado según la razón en moles 1:2 de  $Et_3N:Et_3 \cdot 2HF$  con 2,95 g y 9,39 g, respectivamente) y 10 g de XtalFluor-E® . Luego se adicionó 1,46 g de óxido de grafito en agitación y se prosiguió el siguiente programa de temperaturas: 0 °C durante 0,5 h, 25 °C durante 20 h y reflujo (39,6 °C) durante 2 h. La reacción a temperatura ambiente se apaga con 500 mL de una solución al 5% de bicarbonato de sodio agitando durante 15 minutos previos a concentrar y lavar la suspensión varias veces con etanol y agua destilada. El sólido fue secado en una estufa durante 12 hr a 70°C. Los óxidos de grafeno fluorados fueron dializados durante 96 horas usando agua desionizada y una membrana de celulosa. Los óxidos de grafenos fluorados fueron rotulados como GOHF y GOBF, dependiendo del método de oxidación empleado, Hummers o Brodie, respectivamente.

#### **6.4. Preparación de nanocompositos**

Se prepararon películas de 0,043 cm de espesor por casting en moldes de teflón a concentraciones de relleno en nanocompositos de 1%, 3%, 5% y 7%, además de la película de matriz de polidimetil siloxano sin relleno como control. Cada set de nanocompositos se preparó dispersando el relleno suspendido en hexano en razón 5:2 (200 mg de relleno en 160 mL n-hexano) mediante la aplicación de ultrasonido (amplitud = 40, tiempo = 30 min). Se preparó una mezcla de elastómero polidimetilsiloxano vinil terminal y agente entrecruzador tetrametil tetravinil ciclotetrasiloxano 10:1 (10 g de Sylgard®184) en 80 mL de hexano usando homogeneizador rotatorio. Cada alícuota de suspensión de relleno en hexano se dispersó en ¼ de solución de Sylgard®184 en hexano. Estas mezclas se sonicaron (amplitud = 40, tiempo = 1 min) y fueron vertidas a moldes de teflón para evaporar el solvente. Se obtuvieron películas entrecruzadas de nanocompositos sometiendo las mezclas de relleno/Sylgard®184 a 85°C durante 2h.

## 7. Técnicas de caracterización

### 7.1. Espectroscopía fotoelectrónica por rayos X

La composición química de los materiales gráfiticos fue estudiada por medio de la energía de ligadura de los elementos a través de la técnica de espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS), usando un espectrómetro Perkin Elmer XPS-Auger, modelo PHI 1257 (Massachusetts, USA), que incluye una cámara de ultra-alto vacío, un analizador de energía de electrones hemisférico y una fuente de rayos X con radiación  $K\alpha$  sin filtrar desde un ánodo Al ( $h\nu = 1486,6$  eV). Para la calibración del espectrómetro XPS se utilizaron las energías de ligadura por los fotoelectrones de las transiciones internas Au 4f como referencia. Cada muestra fue recubierta con oro mediante deposición por pulverización de una lámina de oro por bombardeo iónico usando plasma de argón. Los espectros XPS fueron registrados a 400 W y a un ángulo de emisión de  $70^\circ$  para obtener información sobre la superficie y algunos nanómetros de profundidad ( $<10$  nm aproximadamente) de las muestras analizadas. La información proporcionada por los espectros C 1s es complementada por los espectros O 1s, los cuales proporcionan

información más específica sobre los grupos funcionales oxigenados en la superficie de las muestras analizadas [129].

## 7.2. Espectroscopía Raman

Los materiales gráficos fueron caracterizados por espectroscopía Raman usando un microscopio Raman Renishaw Invia equipado con un láser de longitud de onda 514,5 nm y una resolución de 0,02 cm<sup>-1</sup>. Los espectros fueron registrados desde 0 a 4000 cm<sup>-1</sup>. Cada espectro Raman fue normalizado respecto a la banda de intensidad mayor intensidad. Los tamaños de los cristales ( $L_a$ ) de los distintos materiales gráficos fueron calculados usando la ecuación 1 [130].

$$L_a(nm) = (2,4 \times 10^{-10})\lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde,  $\lambda$  es la longitud de onda del láser,  $I_D$  e  $I_G$  son las intensidades de banda  $D$  y  $G$ , respectivamente.



### 7.3. Difracción de rayos X

Los análisis de difracción en polvo de rayos X de los materiales gráficos se llevaron a cabo por el uso de un difractorómetro Bruker, modelo D8 ADVANCE (Massachusetts, USA) con una fuente de radiación de Cu K $\alpha$ , longitud de onda  $\lambda = 0,154$  nm y una fuente de poder de 40 KV y 40 mA. El ángulo incidente ( $2\theta$ ) varió entre  $2^\circ$  y  $80^\circ$  a una velocidad de exploración de  $0,02$  °/s. La distancia interlaminar ( $d_{00l}$ ) de los materiales gráficos fue determinado por la ley de Bragg (ecuación 2) [131].

$$d_{00l} = \frac{n\lambda}{2\text{sen } \theta_{00l}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde,  $n$  es el orden de la difracción,  $\theta_{00l}$  es el ángulo de reflexión, y  $00l$  es un número entero que indica el plano de reflexión.

La altura promedio de las láminas apiladas y el diámetro promedio de las láminas apiladas se estimó usando la ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 3) [132]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde,  $L$  es la dimensión lineal de la partícula,  $K$  es la constante de Warren,  $\beta_{1/2}$  es el ancho a media altura (*FWHM*, por su sigla en inglés) del pico de difracción,  $\theta$  es el ángulo de difracción. Para estimar la altura promedio de las láminas apiladas ( $L=H$ ) se consideró el plano (002) y una constante de Warren igual a 0,9. En el caso del diámetro promedio de las láminas apiladas ( $L=D$ ) se consideró el plano (10) y una constante de Warren es igual a 1,84. El número de láminas apiladas ( $N_L$ ) se estima dividiendo la altura promedio de las láminas apiladas ( $H$ ) por la distancia interlaminar ( $d$ ) [131].

#### **7.4. Microscopía electrónica de transmisión**

La morfología de los materiales grafíticos fue estudiada mediante el uso de un microscopio electrónico de transmisión (TEM, JEOL 2000 EX-II operando a 160 keV). Los óxidos de grafeno fluorado fueron dispersados por 20 min en dimetilformamida (DMF) usando un baño de ultrasonido. Luego gotas de las soluciones fueron vertidas sobre rejillas de cobre-carbono estándar y evaporadas para el análisis TEM.

## **7.5. Estructura electrónica de bandas**

Los espectros UV de estado sólido fueron registrados en un equipo Perkin Elmer Lambda 650 acoplado con una esfera de integración que consistió en un accesorio de reflexión difusa Praying Mantis™ y un accesorio de muestreo “Sampling kit”, modelo DRP-SAP, Harrick Scientific Products, Inc. (New York, USA). El valor de la brecha de banda fue estimado por extrapolación de la región lineal de los gráficos de Tauc,  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción [133].

## **7.6. Propiedades mecánicas**

Las mediciones de tensión-deformación fueron realizadas en una máquina de ensayo de tracción (dinamómetro Instron 3366, Norwood, MA, USA) a 23°C. Desde los nanocompositos previamente obtenidos se cortaron mecánicamente especímenes con forma de hueso de perro con espesor alrededor de 0,32 mm, ancho de 4 mm, y 35 mm de largo. Los ensayos se llevaron a cabo a una velocidad de 50 mm/min con una distancia entre tenazas de 2 mm. La elongación fue determinada durante cada prueba por medición óptica (video extensómetro) del desplazamiento de dos puntos situados a lo

largo de la cintura de la muestra. Se registraron los promedios de cinco ensayos de tracción realizados para cada muestra.

### **7.7. Espectroscopía dieléctrica de banda ancha**

La espectroscopía dieléctrica de banda ancha fue realizada en un analizador dieléctrico de alta resolución ALPHA (Novocontrol Technologies GmbH, Hundsangen, Alemania). Las muestras de películas entrecruzadas de nanocompositos con forma de disco fueron mantenidas en una celda dieléctrica entre dos electrodos enchapados en oro. El espesor de las películas (alrededor de 0,4 mm o 400  $\mu\text{m}$ ) se consideró como la distancia entre los electrodos y fue determinado mediante el uso de un micrómetro (instrumento). La respuesta dieléctrica de cada muestra fue estudiada midiendo la permitividad compleja  $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$  en un rango de frecuencias de  $10^{-1}$  a  $10^7$  Hz a 23°C. La amplitud de la señal eléctrica de corriente alterna (ac) aplicada a las muestras fue de 1,00 V. Por motivos de simplicidad, a la parte real de la constante de permitividad compleja será referida como constante de permitividad dieléctrica.

## **8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **8.1. Caracterización de grafito, óxidos de grafeno y óxidos de grafeno fluorado**

#### **8.1.1. Espectroscopía fotoelectrónica por rayos X**

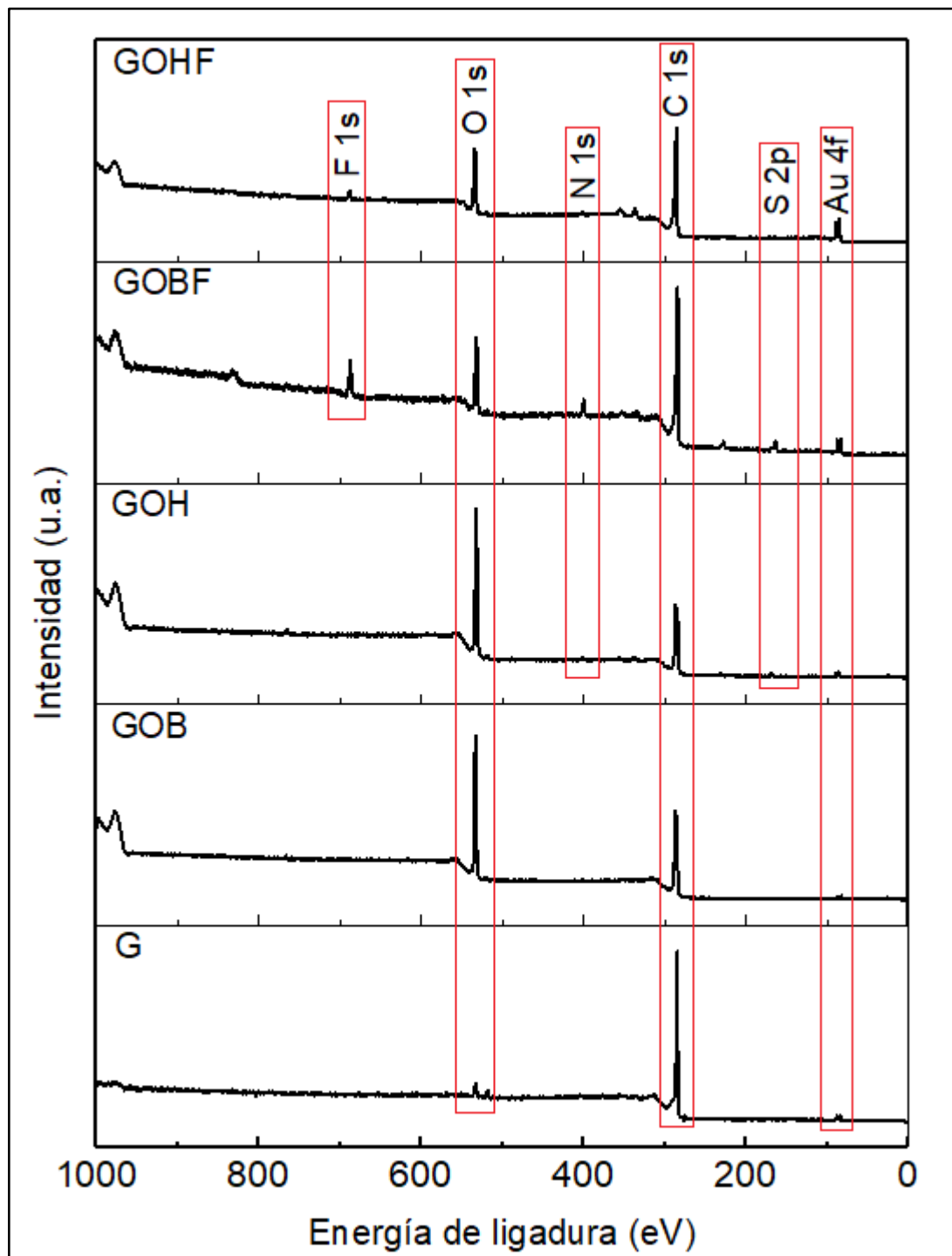
El grafito, los óxidos de grafito y óxidos de grafeno fluorados se caracterizaron mediante la espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS). Esta técnica de caracterización provee el porcentaje atómico de diferentes elementos presentes en los materiales gráfiticos estudiados. Los espectros XPS registrados de las muestras de G, GOB, GOH, GOBF y GOHF se muestran en la Figura 9. Se observa en la Tabla 1 que la reacción de oxidación del grafito conlleva a un incremento significativo del contenido de oxígeno, siendo mayor para el óxido de grafito obtenido por el método de Hummers. En razones atómicas de O:C, GOH presenta mayor contenido de oxígeno (0,58) comparado con GOB (0,43), el cual podría ser atribuido a la distinta naturaleza de las especies oxidantes producidas durante esas reacciones. Se observa una menor presencia de azufre en GOH y en GOFs por los fotoelectrones S 2p a energías de ligadura 168,0 y 164,0 eV, respectivamente.

En GOH el azufre probablemente se encuentra unido a oxígenos formando organosulfatos como resultado del tratamiento con ácido sulfúrico, mientras que en GOFs puede provenir de reactivo de desoxofluoración.

Se puede observar de la Tabla 1 que los contenidos de oxígeno en GOB y GOH han disminuido a consecuencia de la reacción de fluoración, como a su vez se confirma la presencia de flúor en cada GOF. El contenido más alto de flúor se logró para GOBF obteniendo una razón F:C de 0,07. Las señales fueron analizadas usando una función de Lorentz después de substraer el ruido de fondo de tipo Shirley (Figuras 9, 10, 11, 12 y Tabla 1). La presencia de oxígeno en grafito puede ser atribuida a la oxidación inicial del material por oxígeno atmosférico. La reacción de oxidación del grafito introduce grupos carbonilos, hidroxilos y epoxi, disminuyendo la señal de  $sp^2$ . La reacción de desoxofluoración produce un decremento significativo de los grupos hidroxilos y epoxi. El porcentaje atómico de oxígeno en los óxidos de grafenos fluorados disminuyó alrededor del 50% respecto al óxido de grafito correspondiente. La contribución del enlace C-F podría ser asociada a las señales observadas a energías de ligadura 290,5 eV y 290,3 eV presentes en GOBF y GOHF, respectivamente. Por otro lado, no es posible distinguir entre

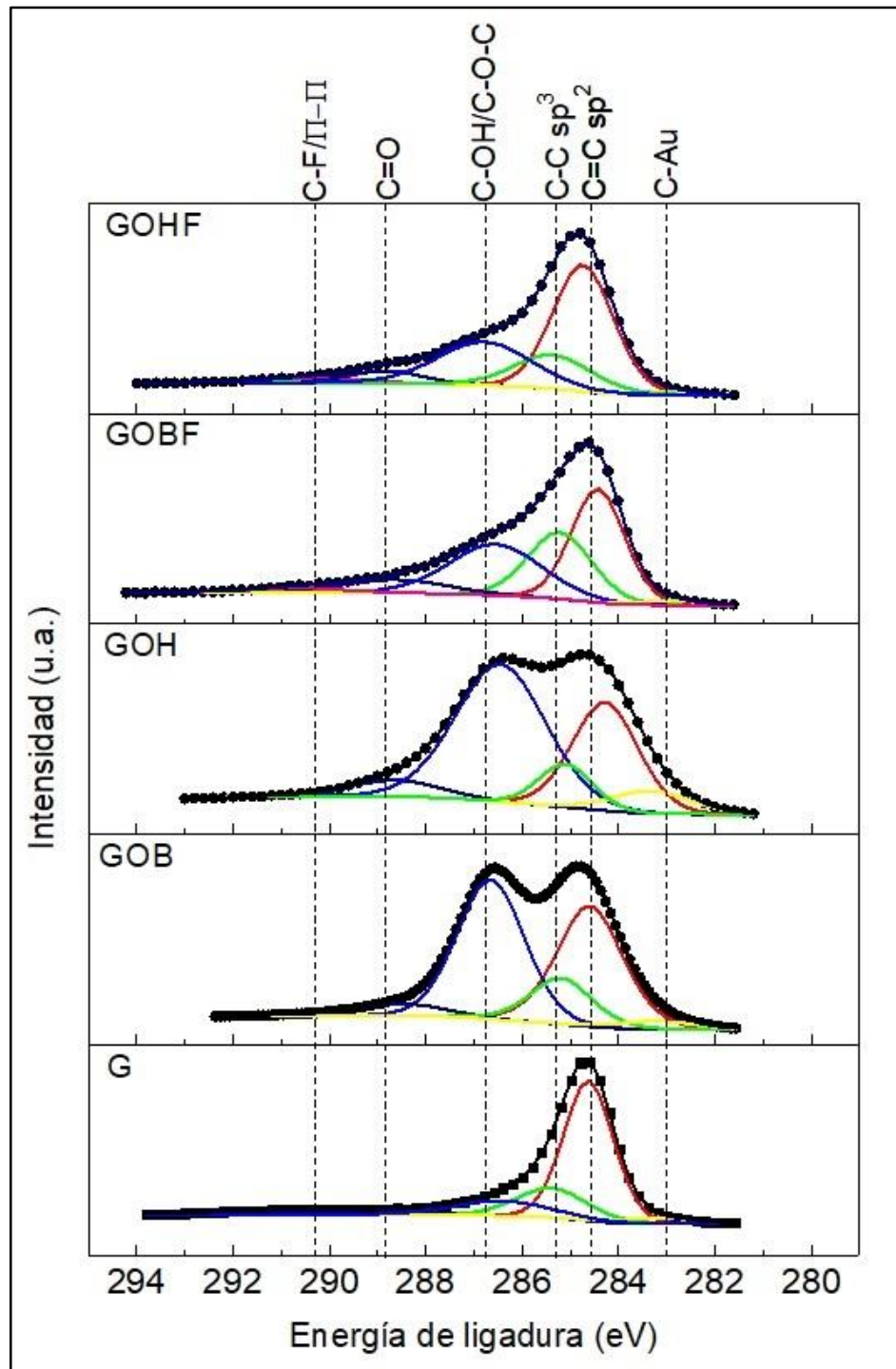
contribuciones de enlace C-F y  $\pi-\pi^*$ , siendo este último correspondiente al cambio del pico satélite [134]. No obstante, las señales F 1s proveen información de la naturaleza de los enlaces C-F. En la Figura 12 se puede apreciar que GOBF tiene una contribución a 686,42 eV y otra a 688,03 eV, indicando que los enlaces C-F tienen principalmente carácter semi-iónico. En el caso de GOHF, se observaron contribuciones a 687,51 eV y 689,34 eV indicando que poseen carácter compartido entre semi-iónico y covalente.

La baja presencia de nitrógeno encontrado (4% at. N) en GOBF por los fotoelectrones N 1s a energía de ligadura de 400,0 eV no es asociado a XTalFlúor-E® adsorbido sin reaccionar ni a fluoruro de dietilaminosulfínico ( $Et_2NSOF$ ) como producto de reacción secundario debido a que no se encontró la misma magnitud de azufre presente (1% at. S).

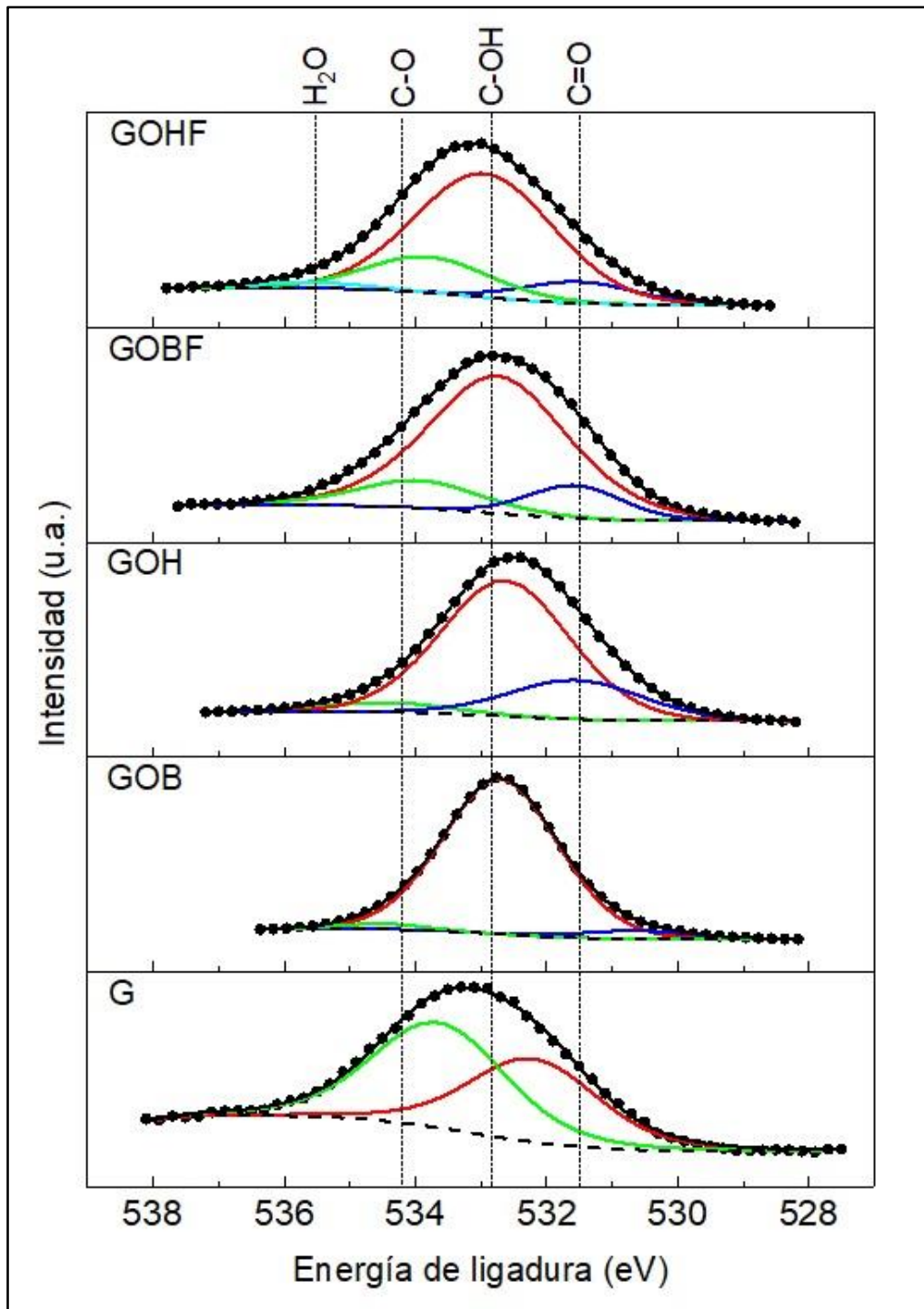


**Figura 9.** Espectros XPS de G, GOs y GOFs.

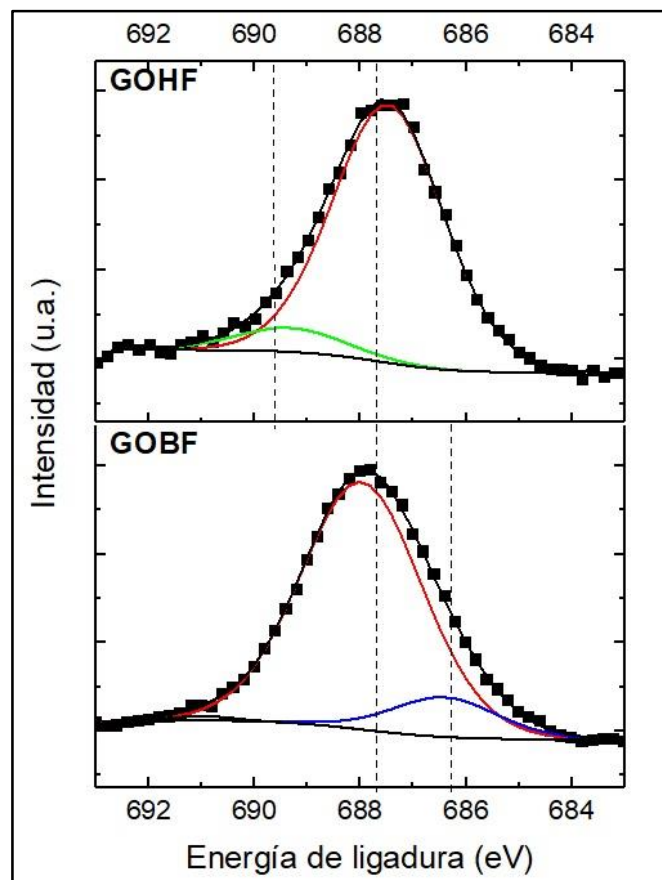




**Figura 10.** Contribuciones de las señales por los fotoelectrones de los niveles internos C 1s de G, GOs y GOFs.



**Figura 11.** Contribuciones de las señales por los fotoelectrones de los niveles internos O 1s de G, GOs y GOFs.



**Figura 12.** Contribuciones de las señales por los fotoelectrones del nivel interno F 1s obtenidos del análisis XPS de GOBF y GOHF.

Como fue comentado previamente, GOBF tiene mayor contenido de flúor que GOHF debido probablemente a las diferencias de reactividad de los grupos funcionales oxigenados presentes en ambos GOs (Tabla 1). GOB presenta mayor contenido de grupos C-OH (93,1 % at.), responsable por el mayor contenido de flúor.

**Tabla 1.** Porcentajes atómicos y asignación de picos a energías de ligadura para las muestras analizadas por XPS.

	Porcentaje atómico (%)					Razón O:C F:C	C 1s						O 1s			
	C	N	O	F	S		C-Au	Sp <sup>2</sup>	Sp <sup>3</sup>	C-OH/C-O-C	C=O	$\pi$ - $\pi^*$ /C-F	C=O	C-OH	C-O	H <sub>2</sub> O
<b>Grafito</b>	96		4			0,04 -	283,0 eV 6,0%	284,7 eV 53,6%	285,6 eV 28,0%	287,3 eV 9,5%		290,3 eV 3,9%		532,3 eV 45,4 %	533,7 eV 54,6%	
<b>GOB</b>	70		30			0,43 -	283,1 eV 2,8%	284,7 eV 36,8%	285,2 eV 13,3%	286,6 eV 42,3%	288,7 eV 4,9%		530,7 eV 4,6%	532,7 eV 93,1%	534,53 eV 2,3%	
<b>GOH</b>	62	1	36		1	0,58 -	283,1 eV 6,9%	284,5 eV 28,4%	285,1 eV 9,2%	286,5 eV 49,6%	288,7 eV 5,8%		531,6 eV 21,8%	532,7 eV 73,3%	534,27 eV 5,0%	
<b>GOBF</b>	74	4	16	5	1	0,22 0,07	282,9 eV 1,5%	284,5 eV 41,8%	285,4 eV 19,8%	286,6 eV 27,2%	288,6 eV 7,2%	290,5 eV 2,6%	531,6 eV 11,9%	532,8 eV 74,9%	533,95 eV 13,2%	
<b>GOHF</b>	80		18	1	1	0,23 0,01	283,0 eV 1,3%	284,7 eV 48,0%	285,4 eV 16,5%	286,7 eV 25,7%	288,8 eV 5,6%	290,3 eV 2,9%	531,6 eV 6,5%	532,9 eV 83,3%	533,77 eV 6,5%	535,30 eV 3,7%

### 8.1.2. Espectroscopía Raman

La Figura 13 presenta los espectros Raman de los materiales gráfiticos. En todos espectros se observan las bandas *G* y *D* características que presentan los materiales gráfiticos alrededor de  $1590\text{ cm}^{-1}$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, además de las bandas *2D* y *D+G* cerca de  $2700\text{ cm}^{-1}$  y  $2920\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. GOB y GOH presentan bandas *G* con corrimientos a frecuencias mayores ( $1581\text{ cm}^{-1}$  y  $1591\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) comparadas con la observada para el grafito ( $1566\text{ cm}^{-1}$ ). Este corrimiento es atribuido al hecho que el proceso de oxidación conduce a que algunos doble enlaces permanezcan aislados en la estructura y consecuentemente se detectan a frecuencias mayores [135, 136]. Las bandas observadas a  $1351\text{ cm}^{-1}$  y  $1354\text{ cm}^{-1}$  para GOB y GOH, respectivamente, corresponden a la banda *D*. El incremento significativo de la intensidad de esas bandas respecto a la del grafito podría ser atribuido a la ruptura de la simetría de la red de grafeno por la presencia de defectos. Estos defectos podrían corresponder a los defectos  $sp^3$ , sitios vacantes, planos de exfoliación, entre otros [137], los cuales aparecen como consecuencia del proceso de oxidación del grafito. El espectro Raman de GOHF no presenta cambios importantes comparado al de

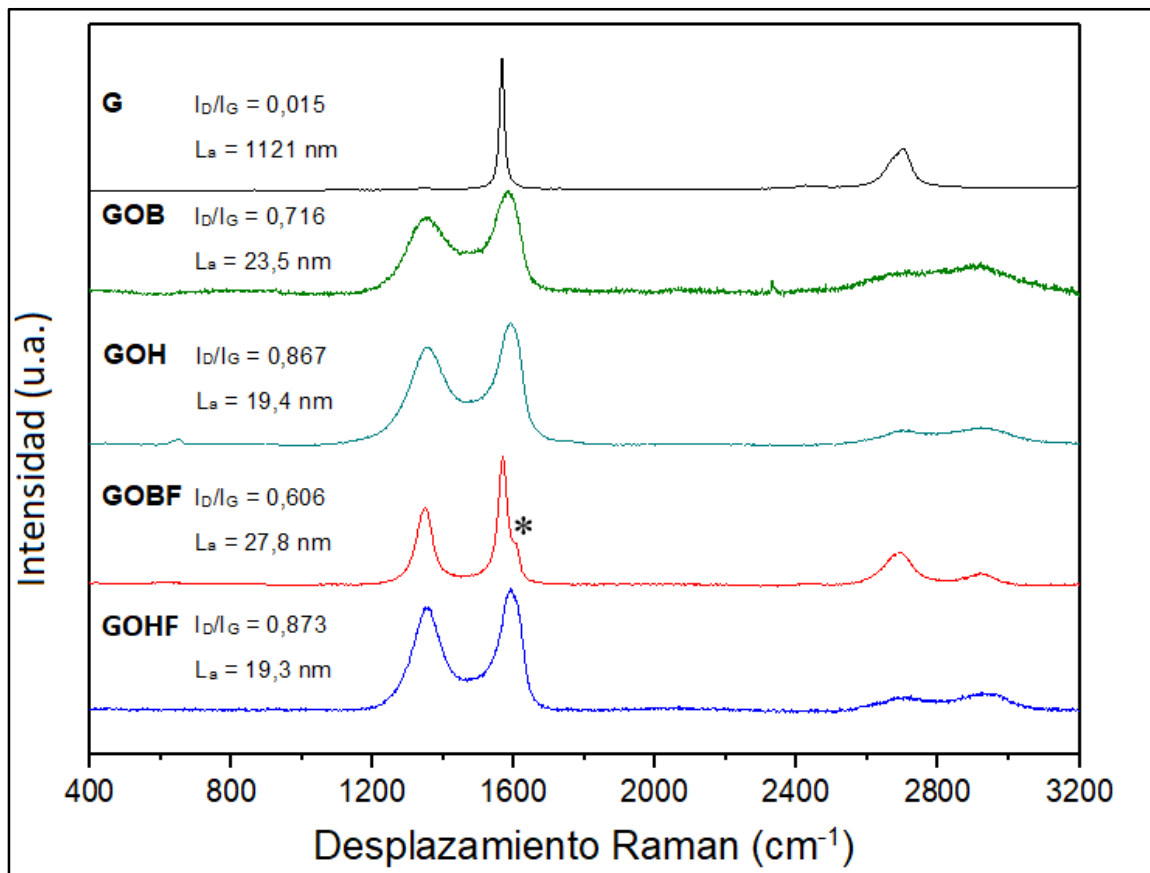
GOH, ya que las bandas *D* y *G* aparecen a corrimientos Raman similares a  $1354\text{ cm}^{-1}$  y  $1591\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esto indica que la reacción de desoxofluoración no produjo cambios en la estructura del GOH. Sin embargo, el óxido de grafeno fluorado preparado mediante el uso de GO sintetizado por el método de Brodie (GOBF) muestra cambios significativos con respecto a GOB. Las bandas *D* y *G* son angostas comparadas a las de GOB, demostrando un incremento en la cristalinidad del material a consecuencia de la restauración parcial de la estructura aromática del plano basal [135]. Esto también se refleja en la disminución perceptible de la razón  $I_D/I_G$ . No obstante, la presencia de la banda *D'* a  $1606\text{ cm}^{-1}$  (\*) sugiere la existencia de grupos funcionales en la interface o bordes de las áreas cristalinas [137]. Además, GOBF presenta una banda *2D* de segundo orden bien definido, semejante a la del grafito prístino, el cual se origina por el modo vibracional de respiración en el plano [138].

Estos resultados sugieren que la reacción de desoxofluoración conlleva a una modificación estructural de las hojas de GOB, favoreciendo la recuperación de la estructura de grafeno. Estos cambios se observaron solo

para GOB. Por lo tanto, los GOs obtenidos por métodos diferentes tienen reactividad diferente hacia la reacción de desoxofluoración.

Cançado *et al.* [130] propusieron una ecuación general para la determinación del tamaño del cristalito ( $L_a$ ) del nanografito por espectroscopía Raman. No obstante, Ferrari [139] propuso que  $L_a$  es un promedio de interdefecto. Los valores  $L_a$  estimados se presentan en la Figura 13. Se observó que las reacciones de oxidación disminuyeron significativamente los valores de  $L_a$  con respecto al del grafito, siendo este efecto más drástico para GOH. Esto indica que el método de Hummers es más eficiente en la oxidación del grafito comparado con el método de Brodie, como fue confirmado previamente por las mediciones de XPS. Por otro lado, la reacción de desoxofluoración da lugar a un comportamiento diferente dependiendo del método de oxidación previamente empleado. El valor de  $L_a$  del GOBF muestra un incremento significativo comparado con el de GOB a consecuencia de la reacción de fluoración, mientras que este valor cambia poco en GOH tras su fluoración. Aunque la oxidación del grafito es más efectiva utilizando el método de Hummers que el de Brodie, el último genera una restauración parcial efectiva de la estructura de grafeno con menor

presencia de defectos. Por lo tanto, GOB es más susceptible a cambios estructurales que GOH por la reacción de desoxofluoración.



**Figura 13.** Espectros Raman normalizados de G, GOs y GOFs.

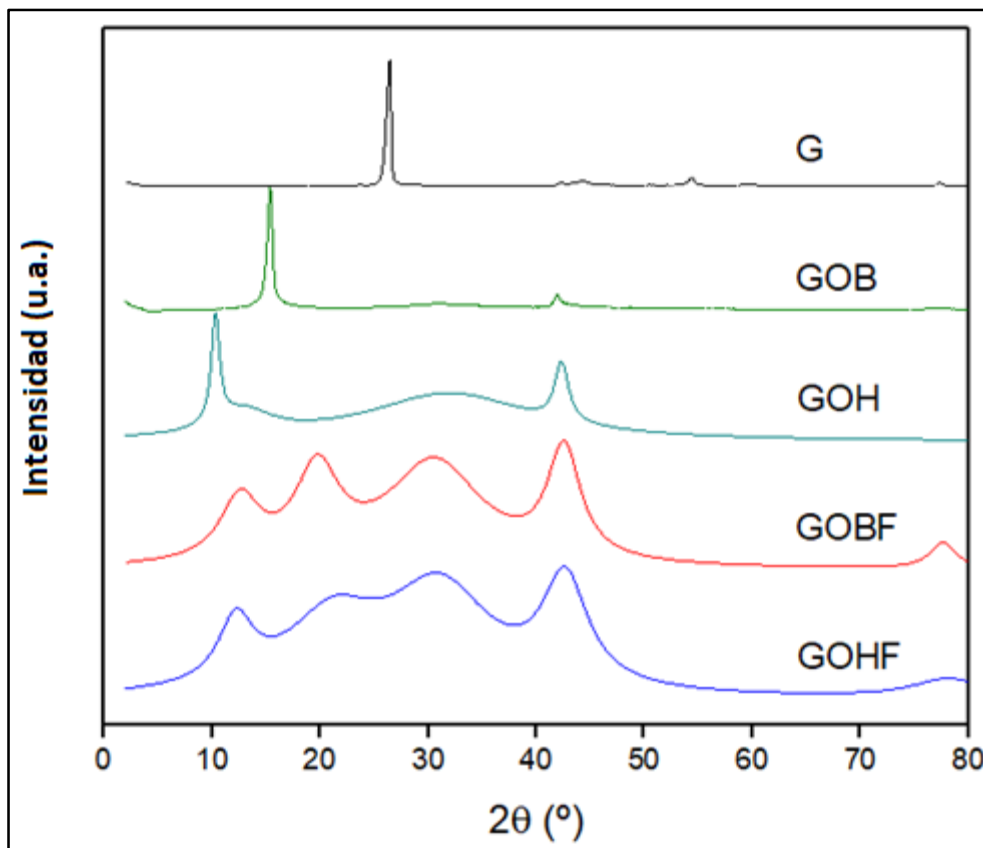
### 8.1.3. Difracción de rayos X

A diferencia del grafito, los materiales gráfiticos obtenidos mediante reacciones de oxidación presentan estructura de láminas apiladas en forma turbostrática por su funcionalización con grupos oxigenados. Esto es



reflejado en sus patrones de difracción los cuales solo presentan los picos de difracción (001) y (hk0), sin presentar pico tridimensional (hkl) alguno (Figura 14) [140]. La reacción de oxidación da lugar a picos menos intensos con corrimiento a ángulos menores producto del cambio de orden de largo alcance de la estructura cristalina. En la Tabla 2 se presentan los parámetros estructurales de las muestras gráficas. La distancia interlaminar ( $d$ ) fue estimado por la ley de Bragg, y el número de hojas o láminas apiladas ( $N_L$ ) se estimó dividiendo la altura promedio de las láminas apiladas ( $H$ ) por la distancia interlaminar ( $d$ ) usando la ecuación de Debye-Scherrer, ajustando los picos de reflexión de los planos (002) y (001) a curvas de Lorentz. Análogamente, los diámetros promedio de láminas apiladas ( $D$ ) fueron determinados usando el plano de reflexión (100) [131]. Los análisis de difracción de los planos de GOB y GOH mostraron que poseen un tamaño promedio de 34 nm y 12 nm, respectivamente, siendo menores que el del grafito (35 nm). Esto indica que la reacción de oxidación degrada la estructura gráfica, siendo el método de Brodie menos destructivo. La reacción de oxidación también disminuye el número de láminas apiladas, desde 58 para grafito a 29 y 12 láminas para GOB y GOH, respectivamente.

Por otro lado, la reacción de desoxofluoración disminuye el diámetro promedio y el número de láminas apiladas estimadas, implicando la exfoliación de ambos GOs. Por lo tanto, los análisis de difracción de rayos X están en concordancia con la espectroscopía Raman, demostrando ambos que la reacción de Hummers produce cambios estructurales más grandes que la reacción de Brodie, mientras que la reacción de desoxofluoración es más efectiva en GOB.



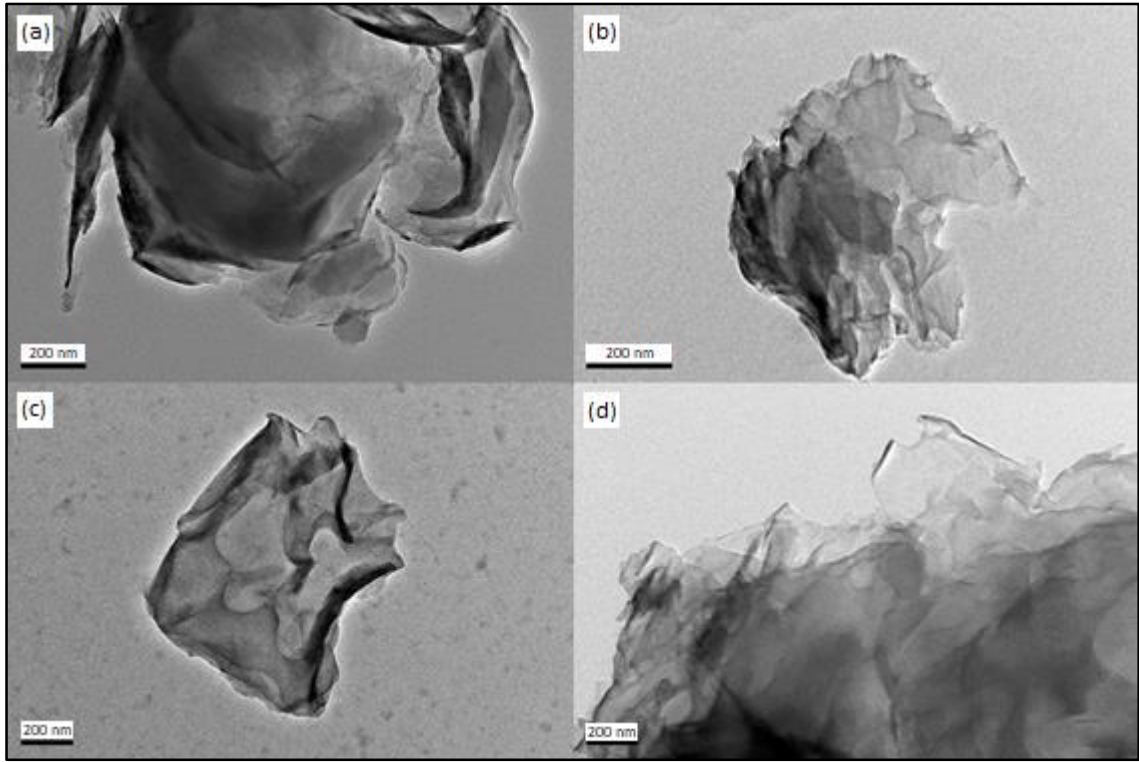
**Figura 14.** Patrones XRD normalizados de los materiales del grafeno.

**Tabla 2.** Análisis de XRD de los materiales del grafeno.

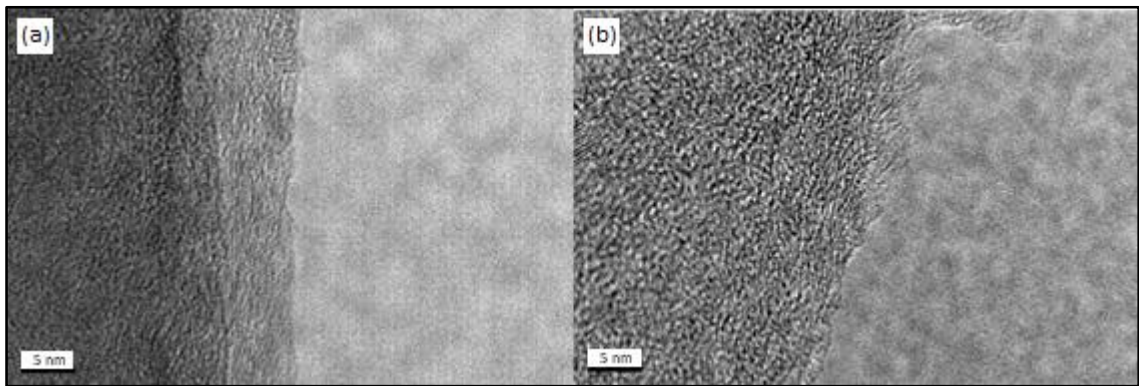
Muestra	$2\theta$ / (hkl)	FWHM	$d$ (nm)	$H$ (nm)	$N_L$	$2\theta$ / (hkl)	FWHM	$D$ (nm)
<b>G</b>	26,4 / (002)	0,45	0,338	19	58	42,4 / (100)	0,53	35
<b>GOB</b>	15,4 / (001)	0,52	0,577	16	29	41,9 / (100)	0,53	34
<b>GOH</b>	10,3 / (001)	0,88	0,858	9	12	42,3 / (100)	1,52	12
<b>GOBF</b>	12,6 / (001)	4,40	0,704	1,8	4	42,6 / (100)	3,69	4,7
	19,8 / (002)	4,92	0,450	1,6	5			
<b>GOHF</b>	12,2 / (001)	3,9	0,725	2,1	4	42,7 / (100)	5,10	3,4
	21,1 / (002)	10,5	0,420	0,8	3			

#### **8.1.4. Microscopía electrónica de transmisión**

Las Figuras 15 y 16 muestran las imágenes por microscopía electrónica de transmisión de los GOs y los GOFs. Como se puede apreciar, GOB y GOH tienen morfología lamelar compuesta de múltiples láminas apiladas. También se observa que GOH presenta láminas más dañadas que GOB (ver Figuras 15a y 15b). No obstante, los GOFs exhiben una morfología de hojas de pocas láminas, indicando que la reacción de desoxofluoración promueve la exfoliación de las múltiples láminas apiladas de GOs (ver Figuras 16a y 16b).



**Figura 15.** Imágenes TEM de GOB (a), GOH (b), GOBF (c) y GOHF (d).



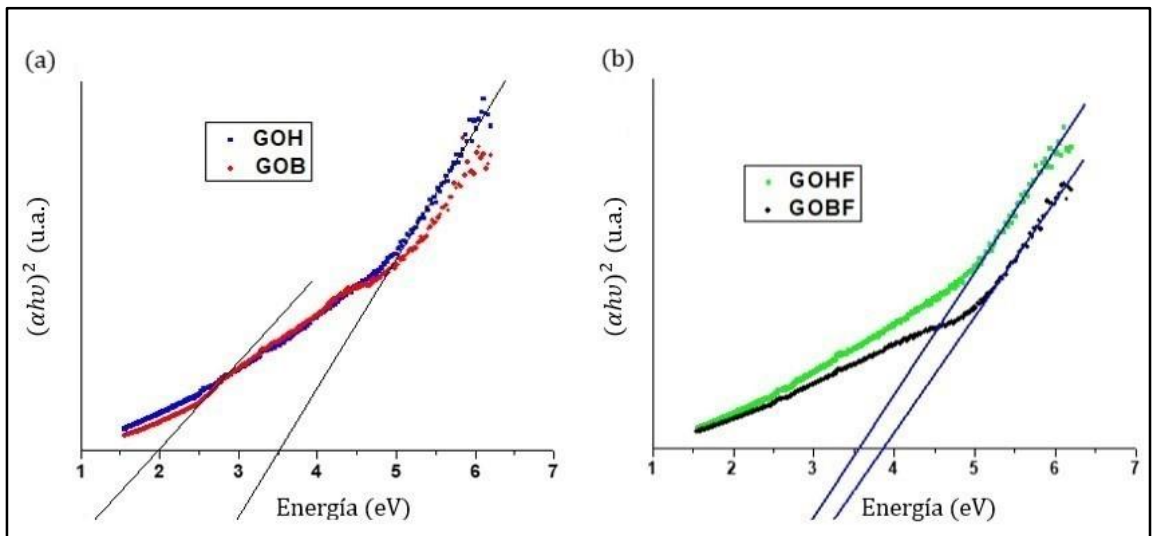
**Figura 16.** Imágenes HRTEM de GOBF (a) y GOHF (b).

### 8.1.5. Estructura electrónica de bandas

Para comprender la influencia de la reacción de oxidación o fluoración en la estructura de banda electrónica, fue analizado la brecha de energía de los materiales obtenidos (Figura 17). Los valores correspondientes están resumidos en la Tabla 3, donde también se muestran los valores de brecha de banda reportados en literatura para los óxidos de grafito y óxidos de grafeno fluorado. Se puede observar una notable diferencia en los valores de GOH y GOB, donde GOH posee el valor más alto (Figura 17a). Este hecho puede ser explicado por el tipo de enlaces formados en los procesos de oxidación: como se deduce del XPS, GOH tiene un mayor contenido de O y enlaces C=O, responsables por el incremento en la brecha de energía. Esto es consistente con aquellos valores encontrados en la literatura (Tabla 3).

Como ya fue discutido, la reacción de fluoración es más efectiva en GOB, permitiendo un mayor grado de funcionalización. Esto implica un cambio en la estructura de banda electrónica, donde la brecha de energía incrementa substancialmente desde 2,05 eV a 3,88 eV (Figura 17b). Sin embargo, otros autores han reportado incrementos discretos de la brecha de banda con un contenido mayor de flúor [91]. De acuerdo al análisis de espectroscopía

Raman, la reacción de desoxofluoración en GOB favorece la reconstrucción del sistema  $Csp^2$  pero la presencia de grupos flúor afecta la estructura local de átomos de carbono, y en consecuencia, las propiedades electrónicas del material resultante. Esto podría conllevar a una mayor separación de brecha de banda [61]. Por el contrario, GOHF presenta una separación de brecha de banda similar al exhibido por GOH. El escaso incremento de brecha de banda podría ser atribuido al bajo contenido de grupos flúor encontrado en GOHF (1 % at.). Esto es fundamentado por los espectros Raman de GOHF y GOH, los cuales indican que ambos materiales presentan estructuras similares.



**Figura 17.** Gráficos de Tauc normalizados de fases estudiadas de GOB y GOH (a), y GOBF y GOHF (b).

**Tabla 3.** Valores de brecha de banda experimentales de óxidos de grafeno y materiales grafiticos fluorados.

	<b>GOB</b>	<b>GOH</b>	<b>FG</b>	<b>GOBF</b>	<b>GOHF</b>
<b>Brecha de banda experimental reportada en literatura</b>	2,16 [141] ; 1,70 – 2,40 eV [80]	2,70 eV [142]; 2,90 – 4,40 eV [143]	3,8 eV [90]	-	2,73-3,79 eV [91]
<b>Brecha de banda experimental obtenido</b>	2,05 eV	3,48 eV	-	3,88 eV	3,57 eV

## **8.2. Propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompositos de óxido de grafeno/polidimetilsiloxano y óxido de grafeno fluorado/polidimetilsiloxano**

### **8.2.1. Propiedades mecánicas**

El estudio de las propiedades mecánicas de las distintas muestras se realizó mediante el ensayo de tensión-deformación. Este permite comparar el efecto que tiene el contenido de material grafitico usado como refuerzo en los nanocompositos sobre el esfuerzo de tracción y la elongación a la rotura en estos materiales.

En la Figura 18 se presentan las curvas de esfuerzo de tracción de nanocompositos preparadas con distintos contenidos de GOs y GOFs. De forma análoga, las curvas de tensión y elongación a la rotura de los



nanocompositos de GOs y GOFs se presentan en la Figura 19. Los valores promedio de las propiedades anteriores con sus desviaciones estándar se informan en anexo 1. Debido a que el nanocomposito que contiene 7% de GOBF presentaron pegajosidad<sup>1</sup> característica de cauchos no vulcanizados no se registraron sus propiedades mecánicas. La mayor pegajosidad de estos compositos se debería probablemente a la inhibición del agente entrecruzador por el relleno para curar la mezcla que presenta mayor contenido de relleno.

La adición de GOH a PDMS no modificó sus propiedades mecánicas a excepción del nanocomposito que contiene 1% GOH con un módulo 100 de  $1,6 \pm 0,2$  [MPa], tensión a la rotura de  $2,2 \pm 0,2$  [MPa] y elongación a la rotura de  $115,5 \pm 4,0$  %, en comparación con  $1,2 \pm 0,1$  [MPa],  $2,9 \pm 0,6$  [MPa] y  $149,6 \pm 11,4$  % respectivos de la matriz de silicona, aumentando levemente su rigidez y disminuyendo su elongación a la rotura. En relación a los nanocompositos de GOHF/PDMS, el óxido de grafeno de Hummers fluorado no tuvo influencia en la modificación de las propiedades del elastómero de silicona.

---

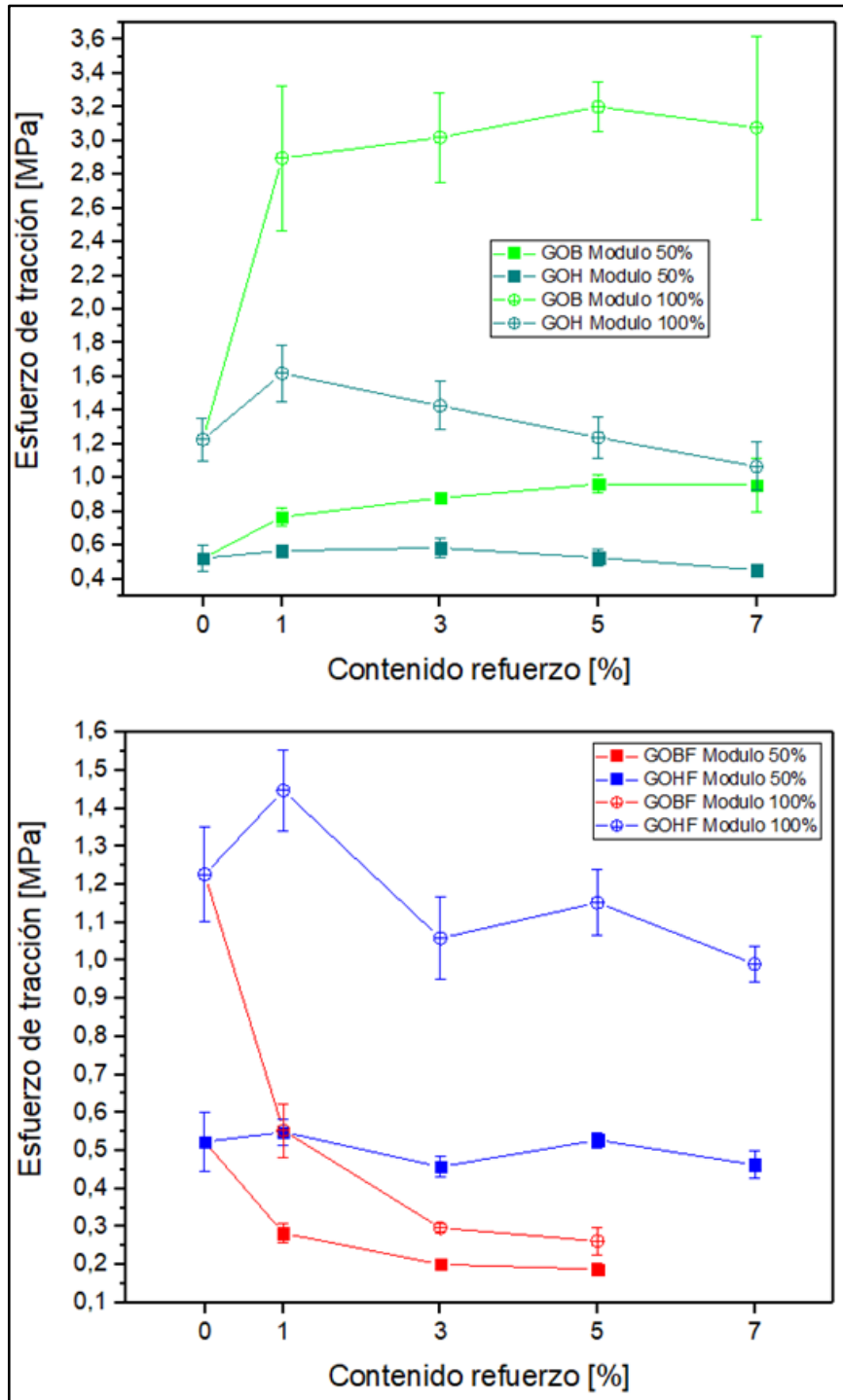
<sup>1</sup> Pegajosidad es la resistencia a la separación que exhiben dos materiales que se han expuesto en contacto por un período corto de tiempo a baja presión. G. R. Hamed, Tack and Green Strength of Elastomeric Materials, Rubber Chemistry and Technology 54(3) (1981) 576-595.

El uso de GOB modifica considerablemente las propiedades mecánicas de la silicona alcanzando valores de módulo 100 de  $3,2 \pm 0,1$  [MPa], tensión a la rotura de  $4,8 \pm 0,4$  [MPa] y elongación a la rotura de  $118,8 \pm 5,2$  %, generando un aumento en la rigidez y disminuyendo la elongación a la rotura del material. Por el contrario, los nanocompositos de GOBF/PDMS exhibieron una dependencia más clara de sus propiedades mecánicas con el contenido de refuerzo. El nanocomposito con un contenido de 5% de GOBF presentó un módulo 100 de  $0,26 \pm 0,04$  [MPa], tensión a la rotura de  $0,6 \pm 0,0$  [MPa] y elongación a la rotura de  $212,7 \pm 13,3$  %, implicando que el uso de óxido de grafeno de Brodie fluorado en un elastómero de silicona puede dar origen a materiales más flexibles y con mayor elongación a la rotura que el PDMS.

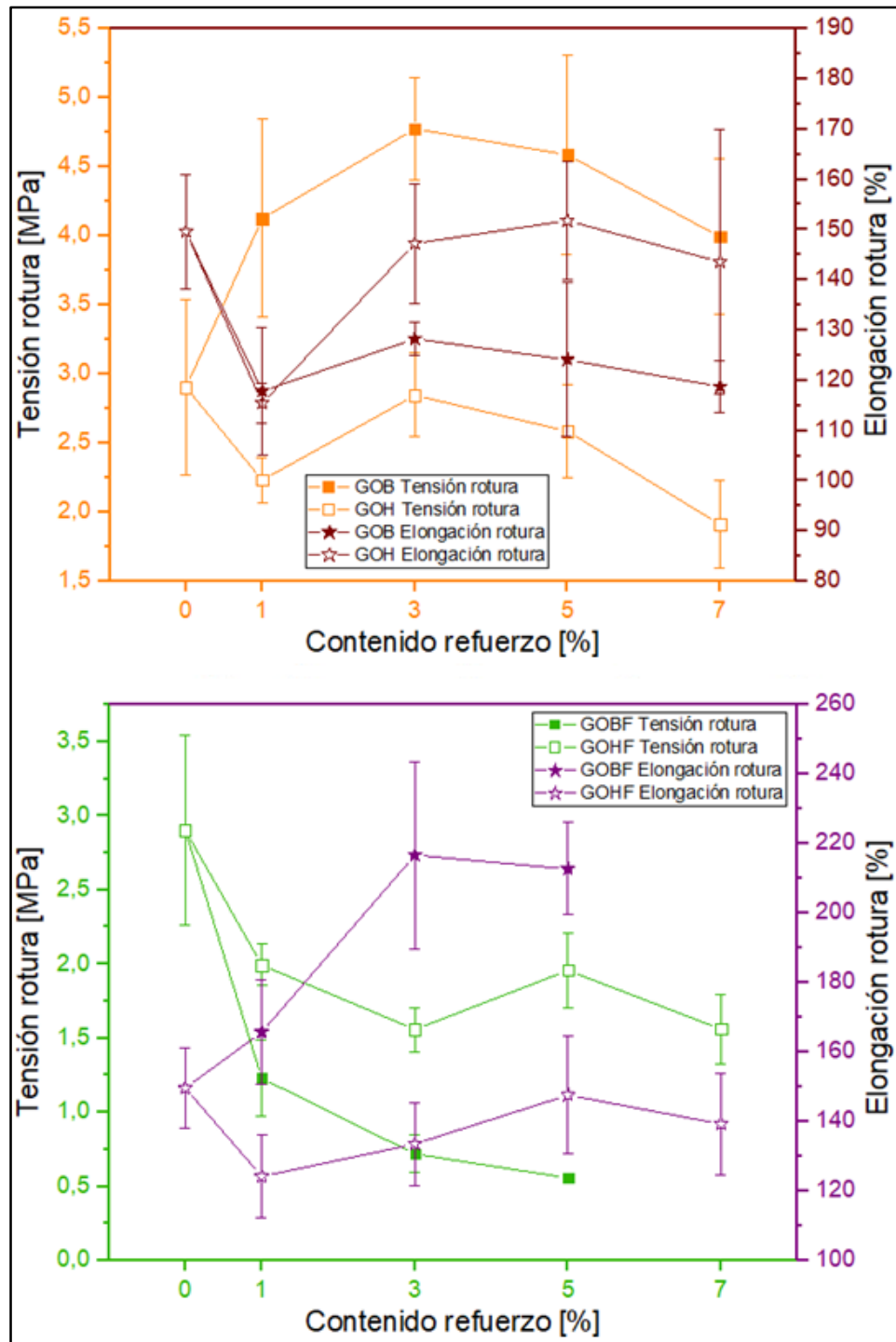
Las modulación de las propiedades mecánicas de la matriz en la preparación de nanocompositos están determinadas principalmente por el tipo de relleno, las dimensiones del relleno, el contenido de relleno y la homogeneidad de su dispersión en la matriz polimérica [144]. El aumento de la rigidez junto a la leve disminución de la elongación a la rotura de elastómeros es habitual con el uso de nanomateriales derivados del grafeno

[145]. Esto es consistente con las propiedades mecánicas observadas para los rellenos de GOB y GOH en PDMS. El comportamiento similar que presenta el uso de GOHF respecto a GOH implica que el método de fluoración del óxido de grafito de Hummers empleado para modificar las propiedades mecánicas del elastómero no tuvo efectos. Sin embargo, propiedades mecánicas observadas en los nanocompositos GOBF/PDMS reflejan un comportamiento opuesto al de GOB en PDMS, lo cual puede estar fundamentado en el efecto de dilución [146]. Este efecto consiste en que la fracción de volumen de la matriz disminuye al incrementar el contenido de relleno, implicando la disminución de entrecruzamiento en el nanocomposito, posibilitando la obtención de un material menos rígido y con mayor elongación a la rotura que la matriz si no hubiesen otros enlaces entre la matriz polimérica y los rellenos. El motivo de la presencia de este fenómeno en los nanocompositos con GOBF frente a su contraparte de GOHF podría estar vinculado con la cantidad de contenido de relleno, el mayor contenido porcentual atómico de flúor y al carácter de los enlaces carbono-flúor de cada relleno. Los resultados de XPS exponen un menor contenido de flúor en GOHF (1 % at.) con una menor contribución C-F de carácter covalente, sin variar las propiedades mecánicas estudiadas de la

matriz, en cambio, el mayor contenido de flúor presente en GOBF (5 % at.) con un carácter C-F principalmente semi-iónico y una menor contribución C-F iónica podría dar origen a una mayor repulsión electrostática de las partículas de relleno con las cadenas poliméricas. Esto causaría la posible disminución de entrecruzamiento de la matriz por unidad de volumen del material otorgando mayor flexibilidad como elongación a la rotura al nanocomposito, lo cual es interesante para su potencial aplicación en actuadores elastoméricos.



**Figura 18.** Curvas de esfuerzo de tracción a distinto contenido de refuerzo de las muestras de GOs y GOFs.



**Figura 19.** Curvas de tensión y elongación a la rotura de las muestras de GOs y GOFs.

### 8.2.2. Propiedades dieléctricas

Las propiedades dieléctricas a 0,1 Hz de la matriz de polidimetilsiloxano y los nanocompositos con diferentes refuerzos de GOs y GOFs se presentan gráficamente en la Figura 20 junto a sus datos en la Tabla 4. Las propiedades dieléctricas de los distintos materiales para todo el rango de frecuencias se detallan en anexo 2. Debido a que el nanocomposito que contiene 7% de GOBF presentó pegajosidad característica de cauchos no vulcanizados no se pudieron registrar sus propiedades dieléctricas en triplicado.

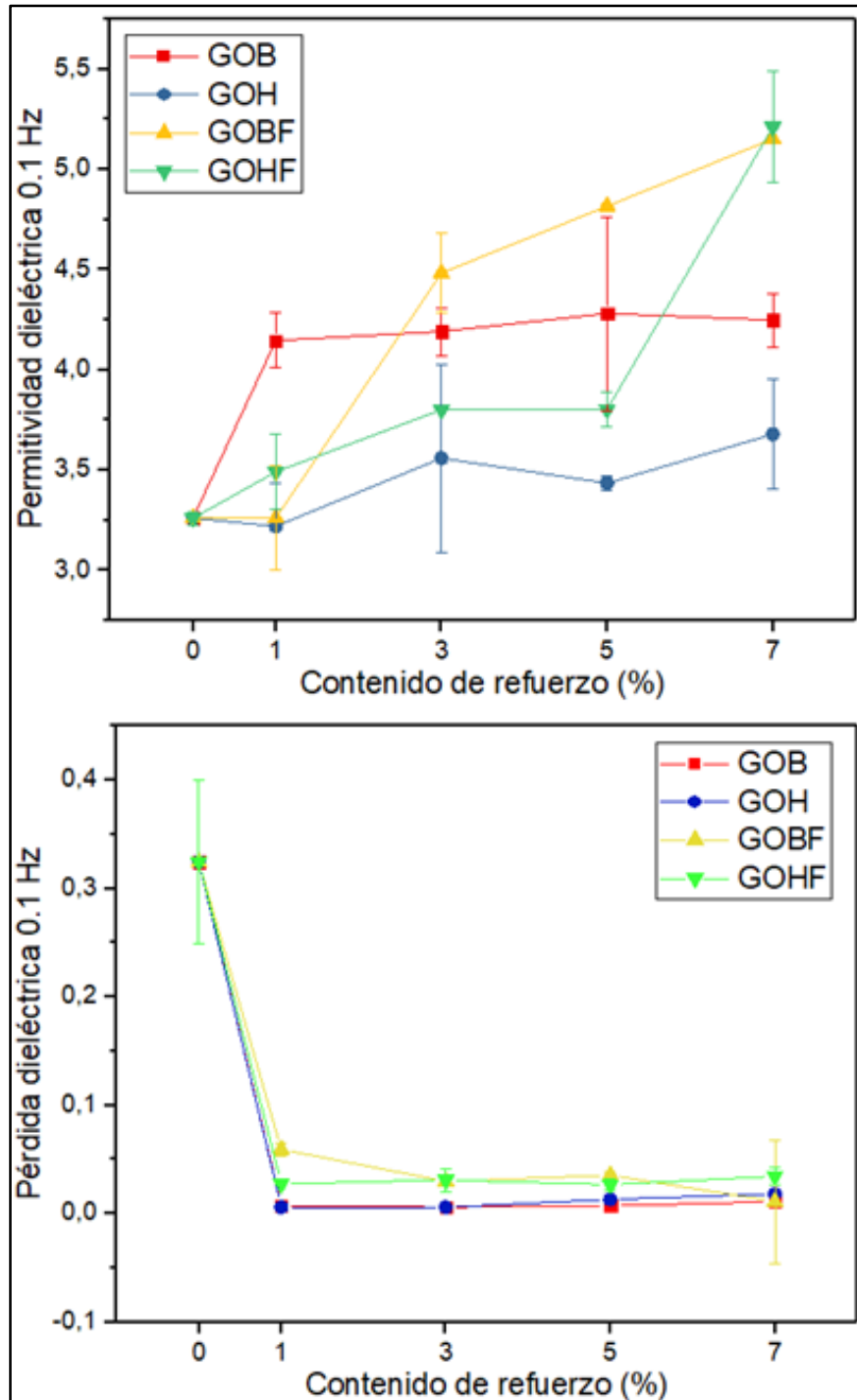
En general, la constante de permitividad de la matriz  $\epsilon' = 3,26 \pm 0,03$  (0,1 Hz) pudo ser aumentada en la preparación de los nanocompositos de distinto carácter y contenido de refuerzo minimizando la pérdida dieléctrica. Los nanocompositos con 7% de relleno presentaron mayor aumento de la permitividad dieléctrica de la matriz en el rango de frecuencias estudiado. Las pérdidas dieléctricas de todos los nanocompositos fueron independientes de la frecuencia. La disminución drástica de la permitividad dieléctrica a mayores frecuencias se debe al cambio de mecanismo de polarización dieléctrica [147]. Los nanocompositos de GOB y GOH presentaron un aumento a  $\epsilon' = 4,25 \pm 0,13$  y  $\epsilon' = 3,68 \pm 0,27$  respectivamente, atribuido a la

polarización interfacial relleno/matriz como un análogo a los complejos donor-aceptor por el proceso Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [148]. Por otra parte, los nanocompositos de GOBF y GOHF presentaron el mayor aumento alrededor de un 60% de permitividad dieléctrica con  $\epsilon' = 5,15$  y  $\epsilon' = 5,21 \pm 0,28$  respectivamente.

**Tabla 4.** Valores promedio de las propiedades dieléctricas a 0,1 Hz de los distintos nanocompositos de distinto tipo y contenido de relleno.

Porcentaje de relleno	Relleno/PDMS	Constante dieléctrica		Pérdida dieléctrica	
		Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.
0	PDMS	3,26	0,03	0,32	0,08
1	GOB	4,15	0,14	0,01	0,00
	GOBF	3,26	0,26	0,06	0,01
	GOH	3,22	0,22	0,01	0,00
	GOHF	3,49	0,19	0,03	0,00
3	GOB	4,19	0,12	0,01	0,00
	GOBF	4,48	0,20	0,03	0,00
	GOH	3,56	0,47	0,01	0,00
	GOHF	3,80	0,00	0,03	0,01
5	GOB	4,28	0,48	0,01	0,00
	GOBF	4,82	0,01	0,04	0,00
	GOH	3,43	0,04	0,01	0,00
	GOHF	3,80	0,09	0,03	0,00
7	GOB	4,25	0,13	0,01	0,00
	GOBF	5,15		0,06	
	GOH	3,68	0,27	0,02	0,01
	GOHF	5,21	0,28	0,03	0,01





**Figura 20.** Gráficos de permitividad y pérdida dieléctrica a 0,1 Hz en función del contenido de refuerzo de las distintas muestras.

Esto, además de la polarización interfacial, puede ser atribuido a la razón de aspecto y al carácter del enlace C-F del relleno. Los resultados de XRD mostraron que las láminas de grafeno funcionalizadas más exfoliadas son las provenientes del proceso de fluoración respecto a su precursor de GO, lo que implica una mayor interacción de las partículas de relleno con la matriz. No obstante, los valores de permitividad dieléctrica de GOBF/PDMS no se elevan significativamente sobre los de su contraparte proveniente del método de Hummers que posee un menor contenido de flúor en su composición, debido posiblemente al carácter divergente de los enlaces C-F en sus estructuras según los resultados obtenidos anteriormente de los rellenos por XPS.

En resumen, el diseño de músculos artificiales requiere de elastómeros que exhiban gran deformación ante la aplicación de un campo eléctrico. La electrostricción de estos materiales es evaluada en actuadores de elastómeros dieléctricos. La eficiencia de estos dispositivos está directamente relacionada con el uso de elastómeros que poseen gran flexibilidad (bajo esfuerzo de tracción y alta elongación a la rotura) y gran permitividad dieléctrica, por lo tanto, los elastómeros que poseen ambas características adquieren interés

(presentan potencial) para evaluar su electrostricción en actuadores de elastómero dieléctrico. En la Tabla 5 se presentan las propiedades mecánicas y dieléctricas obtenidas de los distintos nanocompositos con 7% de contenido de relleno en comparación con las propiedades obtenidas de la matriz de silicona.

**Tabla 5.** Resumen de las mejores propiedades mecánicas y dieléctricas de nanocompositos estudiados.

Relleno/PDMS		PDMS	GOB	GOH	GOBF*	GOHF
Módulo 100 [MPa]	Prom.	1,23	3,08	1,07	0,26	0,99
	D.Est	0,13	0,55	0,14	0,04	0,05
Elongación a la rotura [%]	Prom.	149,61	118,76	143,58	212,70	139,29
	D.Est	11,44	5,18	26,28	13,27	14,58
Constante dieléctrica	Prom.	3,26	4,25	3,68	5,15	5,21
	D.Est	0,03	0,13	0,27		0,28
Pérdida dieléctrica	Prom.	0,32	0,01	0,02	0,06	0,03
	D.Est	0,08	0,00	0,01		0,01

\*Propiedades mecánicas de nanocompositos con 5% de contenido de relleno.

Concluyendo, es posible aumentar la permitividad dieléctrica del elastómero de silicona sin elevar la pérdida dieléctrica mediante la adición de óxido de grafeno obtenido por el método de Brodie y desoxofluorado para estudiar el desarrollo potencial de actuadores elastoméricos y su posible uso en el campo de la biomimética.

## 9. CONCLUSIONES

Se puede preparar fluoruro de grafeno mediante la fluoración de óxidos de grafito, obtenidos por el método de Brodie y por el método de Hummers, empleando tetrafluoroborato de dietilamino difluorosulfonio. El método de oxidación de Brodie produce óxido de grafito con menor contenido de oxígeno que el óxido de grafito obtenido por el método de Hummers, sin embargo, la reacción de desoxofluoración es más efectiva en óxido de grafito de Brodie que en óxido de grafito de Hummers.

La permitividad dieléctrica del elastómero de silicona aumenta en compositos mediante el uso de rellenos que favorecen la polarización interfacial relleno/matriz y con el contenido de relleno, aumentando la permitividad dieléctrica del elastómero mediante el uso de GOs, y más aún mediante el uso de GOFs.

La adición de GOH o GOHF al elastómero de silicona no modifica significativamente sus propiedades mecánicas. Por el contrario, el uso de GOB aumenta la tensión y disminuye la elongación a la rotura de nanocompositos de GOB/PDMS generando materiales más rígidos y menos

elásticos, mientras que el uso de GOBF disminuye la tensión y aumenta la elongación a la rotura de nanocompositos GOBF/PDMS generando materiales más flexibles y elásticos.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306(5696) (2004) 666-669.
- [2] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chemical Reviews* 110(1) (2010) 132-145.
- [3] R. Zbořil, F. Karlický, A.B. Bourlinos, T.A. Steriotis, A.K. Stubos, V. Georgakilas, K. Šafářová, D. Jančík, C. Trapalis, M. Otyepka, Graphene fluoride: a stable stoichiometric graphene derivative and its chemical conversion to graphene, *Small* 6(24) (2010) 2885-2891.
- [4] D.D. Chronopoulos, A. Bakandritsos, M. Pykal, R. Zbořil, M. Otyepka, Chemistry, properties, and applications of fluorographene, *Applied Materials Today* 9 (2017) 60-70.
- [5] X. Gao, X. Tang, Effective reduction of graphene oxide thin films by a fluorinating agent: Diethylaminosulfur trifluoride, *Carbon* 76 (2014) 133-140.
- [6] F. Beaulieu, L.-P. Beauregard, G. Courchesne, M. Couturier, F. Laflamme, A. L'heureux, Aminodifluorosulfonium Tetrafluoroborate Salts as Stable and Crystalline Deoxofluorinating Reagents, *Organic Letters* 11(21) (2009) 5050-5053.
- [7] J.-Y. Kim, W.H. Lee, J.W. Suk, J.R. Potts, H. Chou, I.N. Kholmanov, R.D. Piner, R.S. Ruoff, J. Lee, D. Akinwande, Chlorination of reduced graphene oxide enhances the dielectric constant of reduced graphene oxide/polymer composites, *Advanced Materials* 25(16) (2013) 2308-2313.
- [8] Z.-M. Dang, B. Xia, S.-H. Yao, M.-J. Jiang, H.-T. Song, L.-Q. Zhang, D. Xie, High-dielectric-permittivity high-elasticity three-component nanocomposites with low percolation threshold and low dielectric loss, *Applied Physics Letters* 94(4) (2009) 042902.
- [9] L.J. Romasanta, M.A. Lopez-Manchado, R. Verdejo, Increasing the performance of dielectric elastomer actuators: A review from the materials perspective, *Progress in Polymer Science* 51 (2015) 188-211.
- [10] A. Vijayaraghavan, Graphene – Properties and Characterization, in: R. Vajtai (Ed.), *Springer Handbook of Nanomaterials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 39-82.
- [11] P.R. Wallace, The band theory of graphite, *Physical Review* 71(9) (1947) 622-634.
- [12] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials* 6(3) (2007) 183-191.
- [13] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *Nature* 318(6042) (1985) 162-163.
- [14] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354(6348) (1991) 56-58.
- [15] R. Verdejo, M.M. Bernal, L.J. Romasanta, M.A. Lopez-Manchado, Graphene filled polymer nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry* 21(10) (2011) 3301-3310.
- [16] M.P. Ghatule, U.A. Devare, Study and Analysis on Synthesis of Graphene and its Applications in Solar Cells, *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering* 2(1) (2015) 184-186.

- [17] A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, Bottom-up Synthesis of Graphene From Molecular Precursors, en: Newnes (Ed.), Graphene: Fundamentals and emergent applications, Elsevier, Oxford, UK, 2013, pp. 163-172.
- [18] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. Banerjee, L. Colombo, R. Ruoff, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science* 324(5932) (2009) 1312-1314.
- [19] B. Zhang, W.H. Lee, R. Piner, I. Kholmanov, Y. Wu, H. Li, H. Ji, R.S. Ruoff, Low-temperature chemical vapor deposition growth of graphene from toluene on electropolished copper foils, *ACS Nano* 6(3) (2012) 2471-2476.
- [20] M. Xu, D. Fujita, K. Sagisaka, E. Watanabe, N. Hanagata, Production of extended single-layer graphene, *ACS Nano* 5(2) (2011) 1522-1528.
- [21] W.A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P.N. First, E.H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M.L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez, Epitaxial graphene, *Solid State Communications* 143(1-2) (2007) 92-100.
- [22] S. Amini, J. Garay, G. Liu, A.A. Balandin, R. Abbaschian, Growth of Large-Area Graphene Films from Metal-Carbon Melts, *Journal of Applied Physics* 108(9) (2010) 094321.
- [23] A. Chakrabarti, J. Lu, J.C. Skrabutenas, T. Xu, Z. Xiao, J.A. Maguire, N.S. Hosmane, Conversion of carbon dioxide to few-layer graphene, *Journal of Materials Chemistry* 21(26) (2011) 9491-9493.
- [24] B.C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149 (1859) 249-259.
- [25] W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society* 80(6) (1958) 1339-1339.
- [26] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nature Nanotechnology* 4(4) (2009) 217-224.
- [27] M. Acik, Y.J. Chabal, A review on thermal exfoliation of graphene oxide, *Journal of Materials Science Research* 2(1) (2013) 101-112.
- [28] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50(9) (2012) 3210-3228.
- [29] H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonson, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Seville, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *Journal of Physical Chemistry B* 110(17) (2006) 8535-8539.
- [30] M.J. McAllister, J.L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite, *Chemistry of Materials* 19(18) (2007) 4396-4404.
- [31] Z. Sofer, O. Jankovský, P. Šimek, D. Sedmidubský, J. Šturala, J. Kosina, R. Mikšová, A. Macková, M. Mikulics, M. Pumera, Insight into the mechanism of the thermal reduction of graphite oxide: Deuterium-labeled graphite oxide is the key, *ACS Nano* 9(5) (2015) 5478-5485.
- [32] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45(7) (2007) 1558-1565.
- [33] D. Li, M.B. Müller, S. Gilie, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nature Nanotechnology* 3(2) (2008) 101.
- [34] B. Jayasena, S. Subbiah, A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes, *Nanoscale Research Letters* 6(1) (2011) 95.

- [35] S. Yamanaka, T. Nishino, T. Fujimoto, Y. Kuga, Production of thin graphite sheets for a high electrical conductivity film by the mechanical delamination of ternary graphite intercalation compounds, *Carbon* 50(14) (2012) 5027-5033.
- [36] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes, *Nature* 458(7240) (2009) 877-880.
- [37] D. Kosynkin, A. Higginbotham, A. Sinitskii, J. Lomeda, A. Dimiev, B. Price, J. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature* 458(7240) (2009) 872-876.
- [38] A.G. Cano-Márquez, F.J. Rodríguez-Macías, J. Campos-Delgado, C.G. Espinosa-González, F. Tristán-López, D. Ramírez-González, D.A. Cullen, D.J. Smith, M. Terrones, Y.I. Vega-Cantú, Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes, *Nano Letters* 9(4) (2009) 1527-1533.
- [39] A.L. Elías, A.s.R. Botello-Méndez, D. Meneses-Rodríguez, V. Jehová González, D. Ramírez-González, L. Ci, E. Muñoz-Sandoval, P.M. Ajayan, H. Terrones, M. Terrones, Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels, *Nano Letters* 10(2) (2010) 366-372.
- [40] J. Chen, L. Chen, Z. Zhang, J. Li, L. Wang, W. Jiang, Graphene layers produced from carbon nanotubes by friction, *Carbon* 50(5) (2012) 1934-1941.
- [41] M. Choucair, P. Thordarson, J.A. Stride, Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication, *Nature Nanotechnology* 4(1) (2008) 30-33.
- [42] K. Parvez, R. Li, S.R. Puniredd, Y. Hernandez, F. Hinkel, S. Wang, X. Feng, K. Müllen, Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics, *ACS Nano* 7(4) (2013) 3598-3606.
- [43] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. MCGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotechnology* 3(9) (2008) 563-568.
- [44] V. León, M. Quintana, M.A. Herrero, J.L. Fierro, A. de la Hoz, M. Prato, E. Vazquez, Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine, *Chemical Communications* 47(39) (2011) 10936-10938.
- [45] L. Liu, Z. Xiong, D. Hu, G. Wu, P. Chen, Production of high quality single-or few-layered graphene by solid exfoliation of graphite in the presence of ammonia borane, *Chemical Communications* 49(72) (2013) 7890-7892.
- [46] Y. Zhou, Q. Bao, L.A.L. Tang, C.K. Tan, K.P. Loh, B. Varghese, C.-H. Sow, Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing, *Advanced Materials* 22(1) (2010) 67-71.
- [47] R. Trusovas, K. Ratautas, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, I. Stankevičienė, G. Niaura, R. Mažeikienė, Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation, *Carbon* 52 (2012) 574-582.
- [48] S.S. Shams, R. Zhang, J. Zhu, Graphene synthesis: a Review, *Materials Science-Poland* 33(3) (2015) 566-578.
- [49] G. Mittal, V. Dhand, K.Y. Rhee, S.-J. Park, W.R. Lee, A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 11-25.



- [50] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene* 321(5887) (2008) 385-388.
- [51] M. Poot, H.S.J. van der Zant, Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes, *Applied Physics Letters* 92(6) (2008) 063111.
- [52] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters* 8(3) (2008) 902-907.
- [53] A.V. Sukhadolau, E.V. Ivakin, V.G. Ralchenko, A.V. Khomich, A.V. Vlasov, A.F. Popovich, Thermal conductivity of CVD diamond at elevated temperatures, *Diamond & Related Materials* 14(3-7) (2005) 589-593.
- [54] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature, *Nano Letters* 6(1) (2006) 96-100.
- [55] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C.E. Koning, Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder, *Powder Technology* 221 (2012) 351-358.
- [56] R.E. Hummel, *Electrons in a Crystal*, en: R.E. Hummel (Ed.), *Electronic Properties of Materials*, Springer, New York, US, 2011, pp. 63-76.
- [57] J. Heil, A. Bohm, A. Groger, M. Primke, P. Wyder, P. Keppler, J. Major, H. Bender, E. Schonherr, H. Wendel, B. Wolf, K. Wurz, W. Grill, H. Herrnberger, S. Knauth, J. Lenzner, Electron focusing in metals and semimetals, *Physics Reports* 323(5) 2000 387-455.
- [58] J. Singleton, The quantum mechanics of particles in a periodic potential: Bloch's theorem, en: OUP Oxford (Ed.), *Band theory and electronic properties of solids*, Oxford University Press Inc., New York, US, 2001, pp. 15-20.
- [59] Roger Balian, *Electrons in Metals, Insulators, and Semiconductors*, en: Roger Balian (Ed.), *From Microphysics to Macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics, Volumen 2*, Springer Science & Business Media, New York, US, 2007, pp. 90-128.
- [60] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Sljivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T.G. Pedersen, P. Hofmann, L. Hornekær, Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption, *Nature Materials* 9(4) (2010) 315-319.
- [61] F. Karlicky, K. Datta, M. Otyepka, R. Zboril, Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives, *ACS Nano* 7(8) (2013) 6434-6464.
- [62] K.A. Mkhoyan, A.W. Contryman, J. Silcox, D.A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, M. Chhowalla, Atomic and electronic structure of graphene-oxide, *Nano letters* 9(3) (2009) 1058-1063.
- [63] F. Kim, L.J. Cote, J. Huang, Graphene oxide: Surface activity and two-dimensional assembly, *Advanced Materials* 22(17) (2010) 1954-1958.
- [64] G. Eda, M. Chhowalla, Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics, *Advance Materials* 22(22) (2010) 2392-2415.
- [65] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films, *Nature Nanotechnology* 3(9) (2008) 538-542.
- [66] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, *Chemistry of Materials* 18(11) (2006) 2740-2749.

- [67] W. Gao, L.B. Alemany, P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nature Chemistry* 1(5) (2009) 403-408.
- [68] W. Gao, Synthesis, Structure, and Characterizations, en: W. Gao (Ed.), *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*, Springer International Publishing, Switzerland, 2015, pp. 1-28.
- [69] L. Becker, R.J. Poreda, T.E. Bunch, Fullerenes: An extraterrestrial carbon carrier phase for noble gases, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 97(7) (2000) 2979-2983.
- [70] P.V. Lakshminarayanan, H. Toghiani, C.U. Pittman, Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers, *Carbon* 42(12-13) (2004) 2433-2442.
- [71] I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon* 43(15) (2005) 3124-3131.
- [72] N. Zhang, L.Y. Wang, H. Liu, Q.K. Cai, Nitric acid oxidation on carbon dispersion and suspension stability, *Surface and Interface Analysis* 40(8) (2008) 1190-1194.
- [73] K.R. Koch, Oxidation by Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide, *Journal of Chemical Education* 59(11) (1982) 973.
- [74] A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs, B. Hettich, The crystal structure of Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Angewandte Chemie International Edition* 26(2) (1987) 139-140.
- [75] M. Trömel, M. Russ, Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate, *Angewandte Chemie* 99(10) (1987) 1037-1038.
- [76] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews* 39(1) (2010) 228-240.
- [77] Y. Zhu, W. Cai, R.D. Piner, A. Velamakanni, R.S. Ruoff, Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets, *Applied Physics Letters* 95(10) (2009) 103104.
- [78] N. Morimoto, T. Kubo, Y. Nishina, Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications, *Scientific Reports* 6 (2016) 21715.
- [79] M. Lundie, e. Ijivananin, S. Tomi, Analysis of energy gap opening in graphene oxide, *Journal of Physics: Conference Series* 526(1) (2014) 012003.
- [80] H.K. Jeong, M.H. Jin, K.P. So, S.C. Lim, Y.H. Lee, Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42(6) (2009) 065418.
- [81] R.K. Singh, R. Kumar, D.P. Singh, Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications, *RSC Advances* 6(69) (2016) 64993-65011.
- [82] T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara, A new structure model of graphite oxide, *Carbon* 26(3) (1988) 357-361.
- [83] R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. Mayorov, S.J. Yuan, M. Katsnelson, H.M. Cheng, W. Strupinski, L. Bulusheva, A. Okotrub, I.V. Grigorieva, A. Grigorenko, K.S. Novoselov, A. Geim, Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon, *Small* 6(24) (2010) 2877-2884.
- [84] S.S. Han, T. Yu, B. Merinov, A. van Duin, R. Yazami, W. Goddard, Unraveling Structural Models of Graphite Fluorides by Density Functional Theory Calculations, *Chemical Materials* 22(6) (2010) 2142-2154.
- [85] W. Feng, P. Long, Y. Feng, Y. Li, Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis, Structures, Properties and Applications, *Advanced Science* 3(7) (2016) 1500413.

- [86] O. Leenaerts, H. Peelaers, A. Hernández-Nieves, B. Partoens, F. Peeters, First-principles investigation of graphene fluoride and graphane, *Physical Review B* 82(19) (2010) 195436.
- [87] M. Klintenberg, S. Lebegue, M. Katsnelson, O. Eriksson, Theoretical analysis of the chemical bonding and electronic structure of graphene interacting with Group IA and Group VIIA elements, *Physical Review B* 81(8) (2010) 085433.
- [88] F. Karlický, M. Otyepka, Band gaps and optical spectra of chlorographene, fluorographene and graphane from  $G_0W_0$ ,  $GW_0$  and  $GW$  calculations on top of PBE and HSE06 orbitals, *Journal of Chemical Theory and Computation* 9(9) (2013) 4155-4164.
- [89] F. Karlický, R. Zbořil, M. Otyepka, Band gaps and structural properties of graphene halides and their derivatives: A hybrid functional study with localized orbital basis sets, *The Journal of Chemical Physics* 137(3) (2012) 034709.
- [90] K. Jeon, Z. Lee, E. Pollak, L. Moreschini, A. Bostwick, C.M. Park, R. Mendelsberg, V. Radmilovic, R. Kostecki, T. Richardson, E. Rotenberg, Fluorographene: A Wide Bandgap Semiconductor with Ultraviolet Luminescence, *ACS Nano* 5(2) (2011) 1042-1046.
- [91] F.-G. Zhao, G. Zhao, X.-H. Liu, C.-W. Ge, J.-T. Wang, B.-L. Li, Q.-G. Wang, W.-S. Li, Q.-Y. Chen, Fluorinated graphene: facile solution preparation and tailorable properties by fluorine-content tuning, *Journal of Materials Chemistry A* 2(23) (2014) 8782-8789.
- [92] J.T. Robinson, J.S. Burgess, C.E. Junkermeier, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, F.K. Perkins, M.K. Zalalutdniov, J.W. Baldwin, J.C. Culbertson, P.E. Sheehan, Properties of fluorinated graphene films, *Nano letters* 10(8) (2010) 3001-3005.
- [93] O. Ruff, O. Bretschneider, Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlenstoffformen mit Fluor II (Kohlenstoff-monofluorid), *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 217(1) (1934) 1-18.
- [94] A. Alexeyev, A. Danilenko, S.V. Cherepanova, S.A. Gromilov, X-ray diffraction studies of imperfect crystals by the example of fluorinated graphites, *Journal of Structural Chemistry* 53(1) (2012) S47-S54.
- [95] F. Withers, M. Dubois, A.K. Savchenko, Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors, *Physical Review B* 82(7) (2010) 073403.
- [96] M. Zhang, L. Liu, T. He, G. Wu, P. Chen, Melamine assisted solid exfoliation approach for the synthesis of few-layered fluorinated graphene nanosheets, *Materials Letters* 171 (2016) 191-194.
- [97] P. Lazar, E. Otyepková, F. Karlický, K. Čépe, M. Otyepka, The surface and structural properties of graphite fluoride, *Carbon* 94 (2015) 804-809.
- [98] A.M. Thayer, Fabulous fluorine, *Chemical & Engineering News* 84(23) (2006) 15-24.
- [99] L. German, S. Zemskov, L. Alekseeva, *New Fluorinating Agents in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Michigan, US, 1989.
- [100] G.S. Lal, G.P. Pez, R.J. Pesaresi, F.M. Prozonic, H. Cheng, Bis (2-methoxyethyl) aminosulfur trifluoride: a new broad-spectrum deoxofluorinating agent with enhanced thermal stability, *The Journal of Organic Chemistry* 64(19) (1999) 7048-7054.
- [101] W. Hasek, W. Smith, V. Engelhardt, The Chemistry of Sulfur Tetrafluoride. II. The Fluorination of Organic Carbonyl Compounds, *Journal of the American Chemical Society* 82(3) (1960) 543-551.
- [102] A. Fauq, R. Singh, D. Meshri, Fluorine Containing Reagents, en: Paquette LA (Ed.), *Handbook of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Ltd., UK, 2007, pp. 180-194.

- [103] A. L'Heureux, F. Beaulieu, C. Bennett, D. Bill, S. Clayton, F. Laflamme, M. Mirmehrabi, S. Tadayon, D. Tovell, M. Couturier, Aminodifluorosulfonium Salts: Selective Fluorination Reagents with Enhanced Thermal Stability and Ease of Handling, *The Journal of Organic Chemistry* 75(10) (2010) 3401-3411.
- [104] F.A. Carey, R.J. Sundberg, Mechanisms for Nucleophilic Substitution, en: F.A. Carey, R.J. Sundberg (Eds.), *Advanced organic chemistry: part A: structure and mechanisms*, Springer Science & Business Media, New York, US, 2007, pp. 389-472.
- [105] J.W. Gooch, Composite, en: J.W. Gooch (Ed.), *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer-Verlag, New York, US, 2011, pp. 161.
- [106] Q.J. Wang, Y.-W. Chung, Nanocomposite, en: Q.J. Wang, Y.-W. Chung (Eds.), *Encyclopedia of Tribology*, Springer US, Boston, US, 2013, pp. 2359.
- [107] T. Tadros, Composite, in: T. Tadros (Ed.), *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, Germany, 2013, pp. 145.
- [108] J.W. Gooch, Synergism, in: J.W. Gooch (Ed.), *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer-Verlag, New York, US, 2011, pp. 725.
- [109] Y. Bar-Cohen, EAP actuators for biomimetic technologies with humanlike robots as one of the ultimate challenges, *Advances in Science and Technology* 61 (2008) 1-7.
- [110] R. Samatham, K.J. Kim, D. Dogruer, H.R. Choi, M. Konyo, J.D. Madden, Y. Nakabo, J.-D. Nam, J. Su, S. Tadokoro, W. Yim, M. Yamakita, Active Polymers: An Overview, en: K.J. Kim, S. Tadokoro (Eds.), *Electroactive Polymers for Robotic Applications: Artificial Muscles and Sensors*, Springer, London, UK, 2007, pp. 1-36.
- [111] A. Kishimoto, The control of mechanical strength by an electric field in ceramic composites dispersed with piezoelectric particles, *Journal of Electroceramics* 24(2) (2010) 115-121.
- [112] Y. Osada, J.P. Gong, Soft and wet materials: Polymer gels, *Advanced Materials* 10(11) (1998) 827-837.
- [113] M. Shahinpoor, K.J. Kim, Ionic polymer-metal composites: i. fundamentals, *Smart Materials and Structures* 10(4) (2001) 819-833.
- [114] T.F. Otero, E. Angulo, J. Rodríguez, C. Santamaría, Electrochemomechanical properties from a bilayer: polypyrrole / non-conducting and flexible material — artificial muscle, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 341(1) (1992) 369-375.
- [115] G.M. Spinks, V. Mottaghitalab, M. Bahrami-Samani, P.G. Whitten, G.G. Wallace, Carbon-nanotube-reinforced polyaniline fibers for high-strength artificial muscles, *Advanced Materials* 18(5) (2006) 637-640.
- [116] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, Carbon nanotube actuators, *Science* 284(5418) (1999) 1340-1344.
- [117] H. Kawai, The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride), *Japanese Journal of Applied Physics* 8(7) (1969) 975-976.
- [118] J Su, JS Harrison, TLS Clair, Electrostrictive graft elastomers, Patent, US6515077 B1, 2003.
- [119] M. Warner, E.M. Terentjev, Nematic elastomers—A new state of matter?, *Progress in Polymer Science* 21(5) (1996) 853-891.
- [120] D.L. Thomsen, P. Keller, J. Naciri, R. Pink, H. Jeon, D. Shenoy, B.R. Ratna, Liquid crystal elastomers with mechanical properties of a muscle, *Macromolecules* 34(17) (2001) 5868-5875.

- [121] C.M. Spillmann, B.R. Ratna, J. Naciri, Anisotropic actuation in electroclinic liquid crystal elastomers, *Applied physics letters* 90(2) (2007) 021911.
- [122] R.E. Pelrine, R.D. Kornbluh, J.P. Joseph, Electrostriction of polymer dielectrics with compliant electrodes as a means of actuation, *Sensors and Actuators A: Physical* 64(1) (1998) 77-85.
- [123] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, J. Joseph, High-speed electrically actuated elastomers with strain greater than 100%, *Science* 287(5454) (2000) 836-839.
- [124] J.W. Gooch, Silicon, en: J.W. Gooch (Ed.), *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer-Verlag, New York, US, 2011, pp. 664.
- [125] J.-D. Nam, H.R. Choi, J.C. Koo, Y.K. Lee, K.J. Kim, Dielectric Elastomers for Artificial Muscles, en: K.J. Kim, S. Tadokoro (Eds.), *Electroactive Polymers for Robotic Applications: Artificial Muscles and Sensors*, Springer, London, UK, 2007, pp. 37-48.
- [126] S.C. Shit, P. Shah, A Review on Silicone Rubber, *National Academy Science Letters* 36(4) (2013) 355-365.
- [127] L. Romasanta, M. Hernández, M. López-Manchado, R. Verdejo, Functionalised graphene sheets as effective high dielectric constant fillers, *Nanoscale Research Letters* 6(1) (2011) 508.
- [128] T. Bharathidasan, T.N. Narayanan, S. Sathyanaryanan, S. Sreejakumari, Above 170 water contact angle and oleophobicity of fluorinated graphene oxide based transparent polymeric films, *Carbon* 84 (2015) 207-213.
- [129] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice Jr., Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon* 47(1) (2009) 145-152.
- [130] L. Caçado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, M. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy, *Applied Physics Letters* 88(16) (2006) 163106.
- [131] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 195 (2014) 145-154.
- [132] B. Warren, X-ray diffraction in random layer lattices, *Physical Review* 59(9) (1941) 693-698.
- [133] B.D. Vriezicke, S. Patel, B.E. Davis, D.P. Birnie, Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system, *Physica Status Solidi (b)* 252(8) (2015) 1700-1710.
- [134] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies, *The Journal of Physical Chemistry C* 115(34) (2011) 17009-17019.
- [135] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'Homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano letters* 8(1) (2008) 36-41.
- [136] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical review B* 61(20) (2000) 14095.
- [137] R. Beams, L.G. Caçado, L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene, *Journal of Physics: Condensed Matter* 27(8) (2015) 083002.

- [138] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nature Nanotechnology* 8(4) (2013) 235.
- [139] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications* 143(1-2) (2007) 47-57.
- [140] M. Shi-Jia, S. Yu-Chang, X. Li-Hua, L. Si-Dong, H. Te, T. Hong-Bo, X-ray diffraction pattern of graphite oxide, *Chinese Physics Letters* 30(9) (2013) 096101.
- [141] H. Aguilar-Bolados, D. Vargas-Astudillo, M. Yazdani-Pedram, G. Acosta-Villavicencio, P. Fuentealba, A. Contreras-Cid, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, Facile and Scalable One-Step Method for Amination of Graphene Using Leuckart Reaction, *Chemistry of Materials* 29(16) (2017) 6698-6705. [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306(5696) (2004) 666-669.
- [142] M.A. Velasco-Soto, S.A. Pérez-García, J. Alvarez-Quintana, Y. Cao, L. Nyborg, L. Licea-Jiménez, Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents, *Carbon* 93(Supplement C) (2015) 967-973.
- [143] H.-C. Hsu, I. Shown, H.-Y. Wei, Y.-C. Chang, H.-Y. Du, Y.-G. Lin, C.-A. Tseng, C.-H. Wang, L.-C. Chen, Y.-C. Lin, K.-H. Chen, Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO<sub>2</sub> to methanol conversion, *Nanoscale* 5(1) (2013) 262-268.
- [144] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, Graphene/elastomer nanocomposites, *Carbon* 95 (2015) 460-484.
- [145] S. Araby, Q. Meng, L. Zhang, I. Zaman, P. Majewski, J. Ma, Elastomeric composites based on carbon nanomaterials, *Nanotechnology* 26(11) (2015) 112001.
- [146] P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hatthapanit, Dependence of mechanical and aging properties of chloroprene rubber on silica and ethylene thiourea loadings, *European Polymer Journal* 43(1) (2007) 185-193.
- [147] R.E. Hummel, *Electrical Properties of Polymers, Ceramics, Dielectrics, and Amorphous Materials*, en: R.E. Hummel (Ed.), *Electronic Properties of Materials*, Springer, New York, US, 2011, pp. 181-211.
- [148] Z.M. Dang, L. Wang, Y. Yin, Q. Zhang, Q.Q. Lei, Giant dielectric permittivities in functionalized carbon-nanotube/electroactive-polymer nanocomposites, *Advanced Materials* 19(6) (2007) 852-857.

## 11. ANEXOS

### Anexo 1: Propiedades mecánicas

Tabla de valores promedio y desviaciones estándar de las propiedades mecánicas de la matriz de silicona y los nanocompositos preparados a distintos porcentajes de contenido con diferentes rellenos de GOs y GOFs.

Muestras en base a Sylg.	Contenido relleno (%)	Módulo 50% [MPa]		Módulo 100% [MPa]		Tensión rotura [MPa]		Elongación rotura [%]	
		Prom.	D.Est	Prom.	D.Est	Prom.	D.Est	Prom.	D.Est
PDMS	0	0,52	0,08	1,23	0,13	2,90	0,64	149,61	11,44
GOB	1	0,77	0,05	2,90	0,43	4,13	0,72	117,86	12,63
	3	0,88	0,03	3,02	0,26	4,77	0,37	128,28	3,28
	5	0,96	0,05	3,20	0,15	4,59	0,72	124,11	15,29
	7	0,96	0,16	3,08	0,55	3,99	0,56	118,76	5,18
GOH	1	0,57	0,03	1,62	0,17	2,23	0,16	115,48	4,01
	3	0,59	0,05	1,43	0,14	2,85	0,30	147,23	11,93
	5	0,53	0,05	1,24	0,12	2,59	0,33	151,79	11,85
	7	0,45	0,03	1,07	0,14	1,91	0,32	143,58	26,28
GOBF	1	0,28	0,03	0,55	0,07	1,23	0,26	165,72	14,95
	3	0,20	0,01	0,30	0,01	0,72	0,13	216,67	26,92
	5	0,19	0,02	0,26	0,04	0,56	0,02	212,70	13,27
	7								
GOHF	1	0,55	0,03	1,45	0,11	1,99	0,14	124,21	11,80
	3	0,46	0,03	1,06	0,11	1,56	0,15	133,58	11,89
	5	0,53	0,02	1,15	0,09	1,96	0,25	147,62	16,98
	7	0,46	0,04	0,99	0,05	1,56	0,23	139,29	14,58

## Anexo 2: Propiedades dieléctricas

Gráficos promedios de permitividad dieléctrica y pérdida dieléctrica en función de la frecuencia en la matriz de PDMS y los nanocompositos.

