

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 763**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2013 PCT/GB2013/050215**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13114116**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2013 E 13703123 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2809714**

54 Título: **Compuestos de grafeno**

30 Prioridad:

31.01.2012 GB 201201649

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.01.2018

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF MANCHESTER (100.0%)
Oxford Road
Manchester M13 9PL, GB**

72 Inventor/es:

**KINLOCH, IAN;
YOUNG, ROBERT y
GONG, LEI**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 650 763 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuestos de grafeno

5 La presente invención se relaciona con materiales nanocompuestos nuevos, los métodos para fabricar los nanocompuestos y el uso de los materiales nanocompuestos. Particularmente, la invención se refiere a los materiales compuestos que contienen grafeno en forma multicapa es decir grafeno que tiene un número de capas atómicas.

10 Anteriormente la suposición en la técnica era que, cuando se intentaba introducir las notables propiedades mecánicas de grafeno en compuestos, la incorporación de la capa única de grafeno en compuestos (es decir compuestos de polímero) conduciría a las mejores propiedades mecánicas. Esto se debe a que las propiedades mecánicas de la capa única de grafeno son mejores que las del grafeno multicapa. Sorprendentemente, hemos encontrado que la incorporación de grafeno (por ejemplo bicapa, tricapa etc.) multicapa puede conducir a compuestos con propiedades mecánicas que son tan buenas o mejores que los compuestos con la capa única de grafeno. Por lo tanto, la invención usa grafeno que incluye material que tiene múltiples capas. El grafeno de la invención puede funcionalizarse químicamente de una manera convencional y como se describe en la literatura.

20 Sorprendentemente también hemos encontrado que en la práctica el nuevo grafeno multicapa y/o grafeno funcionalizado es realmente más fácil de distribuir en la matriz del compuesto. Esto a su vez significa que los niveles más altos de grafeno pueden usarse cuando se forma un material compuesto. Una consecuencia inesperada es que hemos encontrado que las propiedades óptimas para un compuesto pueden obtenerse a partir del uso de varias capas es decir materiales de grafeno multicapa. Una ventaja adicional de los compuestos de la invención es que son más baratos de producir que los compuestos que comprenden la capa única de grafeno o grafeno funcionalizado. Hemos preparado una cantidad de compuestos como se describe a continuación y los hemos caracterizado mediante el uso de la espectroscopia Raman.

25 Algunas de las propiedades más importantes que abordan los nuevos materiales de la invención son la resistencia y el módulo. Sin embargo, hay otras propiedades beneficiosas del material compuesto. Algunos de estos se basan en la conectividad entre partículas (por ejemplo, la disipación electrostática) o la creación de tortuosos caminos entre las plaquetas (por ejemplo, la barrera). Algunas de las otras propiedades a las que se refieren nuestros novedosos compuestos se enumeran a continuación y los compuestos pueden mostrar mejoras en algunas o todas estas propiedades en dependencia de la composición particular del compuesto en cuestión.

35 Las propiedades de interés en la presente invención pueden separarse en dos listas. La primera lista se refiere a las propiedades que se relacionan con características mecánicas y que se benefician de la nueva construcción de los compuestos. Estas propiedades incluyen: resistencia, módulo, resistencia al agrietamiento, rendimiento de la fatiga, resistencia al desgaste y al rayado, y resistencia a la fractura. La segunda lista se refiere a las propiedades adicionales (es decir no mecánicas) que podrían beneficiarse de la nueva construcción de los compuestos e incluye: resistencia química, blindaje eléctrico y electromagnético, propiedades de barrera de gas y líquido, conductividad térmica y resistencia al fuego. Mostramos que los nuevos compuestos de acuerdo con la invención tienen mejoras en una o más de las propiedades anteriores.

El grafeno es uno de los materiales más duros conocidos, con un módulo de Young de 1 TPa, haciéndolo un candidato ideal para el uso como reforzamiento en compuestos de alto rendimiento.

45 Desde que el grafeno se aisló por primera vez en 2004 [K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science, 2004, 306, 666], la mayoría del esfuerzo de investigación se ha concentrado en sus propiedades electrónicas destinadas a aplicaciones tales como en dispositivos electrónicos. Un estudio [C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, Science, 2008, 321, 385] ha investigado además las propiedades mecánicas elásticas de las monocapas de grafeno mediante el uso de la nanohendidura por microscopía de fuerza atómica. Se ha mostrado que el material tiene un módulo de Young del orden de 1 TPa y una resistencia intrínseca de alrededor de 130 GPa, haciéndolo el material más fuerte que se haya medido.

55 Los nanotubos de carbono se encuentran bajo una investigación activa como reforzamientos en nanocompuestos y se conoce que los reforzamientos de plaqueta, tales como las nanoarcillas exfoliadas pueden emplearse como aditivos para mejorar las propiedades mecánicas, y otras, de los polímeros. Recientemente se ha demostrado que los nanocompuestos basados en polímeros con óxido de grafeno tratado químicamente como un reforzamiento pueden mostrar mejoras dramáticas en las propiedades tanto electrónicas como mecánicas (por lo tanto se logra un aumento de 30 K en la temperatura de transición vítrea para solo un 1 % de carga en peso del óxido de grafeno tratado químicamente en una matriz de poli (metacrilato de metilo)) como puede verse en T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, L. C. Brinson, Nature Nanotechnology, 2008, 3, 327.

65 Ahora se ha establecido bien que la espectroscopia Raman puede usarse para seguir la transferencia de esfuerzo en una variedad de compuestos reforzados con materiales a base de carbono, tales como las fibras de carbono y los nanotubos de carbono de simple y doble pared. Tales reforzamientos tienen espectros Raman bien definidos y se ha encontrado que sus bandas Raman se desplazan con el esfuerzo, lo que permite que se monitoree la transferencia de esfuerzo entre la

matriz y la fase de reforzamiento. Además, se ha establecido una calibración universal entre la velocidad del desplazamiento de las bandas Raman del carbono G' con la tensión que permite estimar el módulo de Young efectivo del refuerzo de carbono [C. A. Cooper, R. J. Young, M. Halsall, Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2001, 32, 401]. Estudios recientes han mostrado que dado que la dispersión Raman de estos materiales a base de carbono son reforzados de forma resonante pueden obtenerse espectros bien definidos e intensos de cantidades muy pequeñas de los materiales de carbono, por ejemplo, de nanotubos de carbono individuales, o bien aislados sobre un sustrato o desagrupados y aislados dentro de nanofibras de polímero.

La espectroscopia Raman también se ha empleado para caracterizar la estructura y deformación del grafeno. Se ha demostrado que la técnica puede usarse para determinar el número de capas en las películas de grafeno [A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, Physical Review Letters, 2006, 97, 187401]. Las monocapas de grafeno tienen un espectro característico en el que la banda G' (también denominada banda 2D) puede ajustarse con un solo pico, mientras que la banda G' en bicapas se compone de 4 picos, lo que es una consecuencia de la diferencia entre la estructura electrónica de los dos tipos de muestras. Varios artículos recientes han establecido que las bandas Raman del grafeno monocapa se desplazan durante la deformación. El grafeno se ha deformado en tensión estirándolo o comprimiéndolo sobre un sustrato de PDMS o un haz de PMMA, como puede verse en los siguientes artículos de la literatura: M. Y. Huang, H. Yan, C. Y. Chen, D. H. Song, T. F. Heinz, J. Hone, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106, 7304; T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, Physical Review B, 2009, 79, 205433; y G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, R. Jalil, A. C. Ferrari, A. K. Geim, K. S. Novoselov, C. Galiotis, Small, 2009, 5, 2397. También se ha encontrado que la banda G se desplaza a un número de onda menor en tensión y se divide. La banda G' sufre un desplazamiento en exceso de $-50 \text{ cm}^{-1}/\%$ de tensión, lo que es consistente con que tenga un módulo de Young de más de 1 Tpa. Un estudio de grafeno sometido a presión hidrostática ha demostrado que las bandas de Raman cambian a un número de onda mayor para este modo de deformación y que el comportamiento puede predecirse a partir del conocimiento de los cambios de banda en la tensión uniaxial.

Las propiedades térmicas de las nanoplaquetas de grafito - compuestos epoxi se han probado por Haddon y otros [Yu, A.; Ramesh, P.; Itkis, M. E.; Bekyarova, E.; Haddon, R. C., J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 7565-7569.] Los compuestos descritos comprenden grafeno con un grosor de 4 capas de grafeno y presentan una conductividad térmica considerablemente mejorada.

Los presentes inventores describieron recientemente (WO 2011/086391) la preparación y prueba de compuestos basados en grafeno. Usaron la espectroscopia Raman para monitorear la transferencia de esfuerzo en un compuesto modelo que consiste de una capa fina de matriz polimérica y una monocapa simple de grafeno separada mecánicamente, mediante el uso de la sensibilidad al estrés de la banda de grafeno G'. Se observó que las escamas necesitan tener una dimensión lateral mínima (es decir dimensiones x-y) para lograr un grado razonable de refuerzo. En la presente solicitud, consideramos el grosor (es decir la dimensión z) y mostramos que los compuestos que contienen fragmentos o escamas de grafeno que son multicapas (es decir más de 1 capa de grafeno) tienen propiedades mecánicas comparables o mejores que los compuestos que contienen solo monocapas de grafeno. Particularmente, los compuestos de polímeros multicapa que contienen grafeno de la invención muestran rigidez, resistencia y/o dureza mejorada con relación a los compuestos que contienen solo fragmentos de monocapa de grafeno.

Los compuestos de polímeros multicapa que contienen grafeno de la presente invención son más fáciles y más baratos de fabricar que los compuestos en los que el grafeno se encuentra exclusiva o predominantemente en la forma de monocapas de grafeno.

Resumen de la invención

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un material compuesto que comprende:
 una matriz; y un relleno que comprende material bidimensional, inorgánico, en capas, con un módulo en el plano significativamente mayor que el módulo de cizallamiento entre las capas;
 en donde el material de relleno se dispersa dentro de la matriz; en donde el relleno comprende grafeno y/o grafeno que se ha funcionalizado con halógeno, o un dicalcogenuro de metal de transición; y
 en donde el material de relleno comprende una pluralidad de fragmentos individuales en los que el grosor de los fragmentos de relleno es de manera que al menos el 50 % en peso del relleno tenga un grosor de entre 3 capas y 7 capas;
 y
 en donde el material de relleno está presente en una pluralidad de grosores de manera que el material contiene una distribución de capas del material bidimensional de manera que el material no contiene 100 % en peso del material bidimensional de un grosor.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un método para preparar un compuesto, el método que comprende las etapas de:
 proporcionar una pluralidad de fragmentos de relleno individuales en donde el grosor de los fragmentos de relleno es de manera que al menos el 50 % en peso del relleno tenga un grosor de entre 3 capas y 7 capas;

en donde el material de relleno está presente en una pluralidad de grosores de manera que el material contiene una distribución de capas del material bidimensional de manera que el material no contiene el 100 % en peso del material bidimensional de un grosor; y

5 en donde el relleno comprende grafeno y/o grafeno que se ha funcionalizado con halógeno, o un dicalcogenuro de metal de transición

y mezclar los fragmentos de relleno con un material formador de matriz para producir una dispersión del relleno en la matriz y opcionalmente curar el material formador de matriz.

10 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un relleno para mejorar una o más de las propiedades mecánicas seleccionadas del grupo que comprende: la resistencia, módulo, resistencia al desgarre, y dureza, de una matriz mediante la incorporación de un relleno en la matriz para formar un material compuesto, en donde al menos una de las propiedades mecánicas antes mencionadas se mejora con relación a las de la matriz; y en donde el grosor de los fragmentos de relleno individuales es de manera que al menos el 50 % del relleno en peso tiene un grosor entre 3 capas y 7 capas; y

15 en donde el material de relleno está presente en una pluralidad de grosores de manera que el material de relleno contiene una distribución de capas del material bidimensional de manera que el material no contiene el 100 % en peso del material bidimensional de un grosor; y

20 en donde el relleno comprende grafeno y/o grafeno que se ha funcionalizado con halógeno, o un dicalcogenuro de metal de transición.

La descripción proporciona un material compuesto que comprende:

un sustrato o matriz; y

25 fragmentos de grafeno y/o grafeno funcionalizado dispersos dentro de la matriz o proporcionados en el sustrato; en donde los fragmentos de grafeno o grafeno funcionalizado comprenden una pluralidad de fragmentos individuales en los cuales el grosor promedio de los fragmentos tomados como un todo está entre 2 capas de grafeno y 7 capas de grafeno.

La descripción proporciona un material compuesto que comprende:

un sustrato o matriz; y

30 fragmentos de grafeno y/o grafeno funcionalizado dispersos dentro de la matriz o proporcionados en el sustrato; en donde los fragmentos de grafeno o grafeno funcionalizado comprenden una pluralidad de fragmentos individuales en los cuales el grosor de los fragmentos de grafeno individuales es de manera que al menos el 50 % del grafeno o grafeno funcionalizado tiene un grosor de entre 2 capas y 7 capas.

35 La proporción de grafeno o grafeno funcionalizado presente que tiene la cantidad requerida de capas se mide como o bien 50 % en número o en peso; preferentemente, el 50 % en peso del grafeno o grafeno funcionalizado tiene la cantidad requerida de capas.

De acuerdo con la descripción, se proporciona un material compuesto que comprende:

un sustrato o matriz; y

40 fragmentos de grafeno y/o grafeno funcionalizado dispersos dentro de la matriz o proporcionados en el sustrato; en donde los fragmentos de grafeno o grafeno funcionalizado comprenden una pluralidad de fragmentos individuales y en donde la carga del volumen del grafeno o grafeno funcionalizado en la matriz o en el sustrato es al menos 0.1 % en vol.

De acuerdo con la descripción, se proporciona un material compuesto que comprende:

45 un sustrato o matriz; y

un relleno que comprende material bidimensional, inorgánico, en capas, con un módulo en el plano significativamente mayor que el módulo de cizallamiento entre las capas como se muestra, pero sin restringirse a, grafeno, WS₂ y MoS₂.

50 El relleno comprende material bidimensional, inorgánico, en capas, con un módulo en el plano significativamente mayor que el módulo de cizallamiento entre las capas como se muestra, pero sin restringirse a, grafeno, WS₂ y MoS₂. El material de relleno puede comprender combinaciones de diferentes materiales. El material de relleno se dispersa dentro de la matriz o se proporciona en el sustrato; en donde los fragmentos de relleno comprenden una pluralidad de fragmentos individuales en los cuales el grosor de los fragmentos de relleno es de manera que al menos el 50 % del relleno tenga un grosor de entre 3 capas y 7 capas (es decir el relleno está en la forma de escamas del material bidimensional).

55 La proporción de grafeno o grafeno funcionalizado presente que tiene la cantidad requerida de capas se mide como o bien 50 % en número o en peso; preferentemente, el 50 % en peso del grafeno o grafeno funcionalizado tiene la cantidad requerida de capas.

La descripción proporciona un material compuesto que comprende:

un sustrato o matriz; y

60 un relleno que comprende material bidimensional, inorgánico, en capas, con un módulo en el plano significativamente mayor que el módulo de cizallamiento entre las capas.

65 El relleno comprende material bidimensional, inorgánico, en capas, con un módulo en el plano significativamente mayor que el módulo de cizallamiento entre las capas como se muestra, pero sin restringirse a, grafeno, WS₂ y MoS₂. El material

de relleno puede comprender combinaciones de diferentes materiales. El material de relleno se dispersa dentro de la matriz o se proporciona en el sustrato; en donde los fragmentos de relleno comprenden una pluralidad de fragmentos individuales y en donde la carga del volumen del relleno en la matriz o en el sustrato es al menos 0.1 % en vol.

5 El relleno comprende material bidimensional, inorgánico, en capas, con un módulo en el plano significativamente mayor que el módulo de cizallamiento entre las capas como se muestra, pero sin restringirse a, grafeno, WS_2 y MoS_2 . El material de relleno puede comprender combinaciones de diferentes materiales. El material de relleno se dispersa dentro de la matriz o se proporciona en el sustrato; en donde los fragmentos de relleno comprenden una pluralidad de fragmentos individuales en los cuales el grosor promedio de los fragmentos tomados como un todo está entre 2 capas y 7 capas.

10 En una modalidad el relleno es un material bidimensional. En una modalidad, el relleno es grafeno y/o grafeno funcionalizado. En una modalidad alternativa, el relleno es un dicalcogenuro de metal de transición (por ejemplo WS_2 y/o MoS_2 , prefiriéndose MoS_2).

15 Los fragmentos individuales de cualquier material bidimensional (por ejemplo grafeno y/o grafeno funcionalizado; en lo sucesivo denominado colectivamente para brevedad como grafeno) están en la forma de láminas delgadas que tienen típicamente entre aproximadamente 1 y 15 capas, y más típicamente estarán entre 1 y 10 capas.

20 De manera importante, los fragmentos de relleno individuales presentes en el compuesto pueden tener diferentes cantidades de capas; en otras palabras el compuesto no necesita contener exclusivamente material de un solo grosor, por ejemplo, material bidimensional de dos capas o de tres capas. La distribución de, por ejemplo, material de 1, 2, 3, 4, 5, 6, y 7 capas, etc. dentro del compuesto es de manera que el grosor promedio de las capas esté entre 2 y 7 capas.

25 Se cree que esta distribución es decir la mezcla de capas de grafeno contribuye a las propiedades mecánicas mejoradas del grafeno. La razón precisa de este comportamiento no se conoce actualmente. Sin embargo, se cree que se debe a un equilibrio entre la eficacia de empaque del grafeno y el módulo de Young de los fragmentos distribuidos de grosores variables.

30 En una modalidad alternativa, el compuesto puede contener grafeno que tiene solo grafeno de 3, 4, 5, 6 y 7 capas, con prefiriéndose grafeno de 3 capas en este caso. En este escenario, el material compuesto también puede mostrar rigidez, resistencia y/o dureza mejorada y esto puede deberse nuevamente a efectos de empaque aunque no se comprende la razón exacta.

35 La matriz es un material a granel dentro del cual se distribuye el relleno (por ejemplo grafeno). Este será usualmente un material de polímero o de plástico convencional por ejemplo un polímero de hidrocarburo simple, o polímeros funcionalizados que contienen átomos de halógeno, átomos de oxígeno, átomos de silicio y combinaciones de estos como se encuentran en materiales poliméricos convencionales.

40 El sustrato puede ser cualquier material para el que el relleno (por ejemplo grafeno) pueda proporcionar un efecto de rigidez o refuerzo. Por ejemplo, puede ser una oblea de material semiconductor tal como silicio o silicio dopado o germanio, etc. al cual se adhiere el grafeno. Esto puede ser por medios químicos o mecánicos. Igualmente, podría ser un material polimérico. En los casos en los que se distribuye el grafeno dentro de un sustrato en lugar de como una capa externa separada, el sustrato actúa de manera efectiva como una matriz.

45 En una modalidad, el material compuesto está en la forma de una matriz en la que se distribuye el relleno (por ejemplo, grafeno o grafeno funcionalizado). Por ejemplo, el relleno (por ejemplo, grafeno o grafeno funcionalizado) puede añadirse a una mezcla de polímero, antes de la extrusión, para formar el sustrato o puede añadirse a un material cerámico o cementoso antes de curar. Igualmente, puede añadirse a materiales reticulables de bajo peso molecular (monómeros u oligómeros) antes de curar.

50 En una modalidad, el sustrato del material compuesto puede adherirse por sí mismo a otro material estructural. El término "material estructural" incluye los materiales de construcción (por ejemplo aceros o linteles de concreto) y también partes de estructuras existentes, tales como puentes, edificios, aviones u otras estructuras grandes.

55 En una modalidad, el grafeno o el componente de grafeno funcionalizado es grafeno. En una modalidad adicional, el grafeno o componente de grafeno funcionalizado es grafeno que no se ha modificado químicamente anteriormente.

60 En una modalidad, el relleno (por ejemplo, grafeno o grafeno funcionalizado) está unido al sustrato por un componente adhesivo. La elección del componente adhesivo dependerá del tipo de sustrato y del componente de relleno (por ejemplo, si el componente de grafeno está funcionalizado o no y, si está funcionalizado, el tipo y la cantidad de funcionalización). Con respecto a esto, es posible sintonizar la interfaz entre el componente de relleno y el componente adhesivo mediante la selección de un adhesivo apropiado. El componente adhesivo puede incluir adhesivos de contacto (por ejemplo, adhesivos que trabajan a presión) así como también adhesivos reactivos. El componente adhesivo, por lo tanto, puede ser seleccionado del grupo que comprende: acetato de polivinilo (PVA) y una resina epóxido. Otros adhesivos incluyen poli(alcohol), acrílicos, poli(uretano), poli(imidas), caucho, látex, cemento de poli(estireno), cianoacrilato, acetato de etilenvinilo, poli(acetato de vinilo), siliconas, acrilonitrilo y acrílico.

65

5 El grosor del grafeno o componente de grafeno funcionalizado puede describirse en términos del número de capas de láminas de grafeno o láminas de grafeno funcionalizado. Cada capa de grafeno en una escama o fragmento individual tendrá un grosor de 1 átomo. Por lo tanto, a lo largo de esta especificación, cualquier descripción del grosor de grafeno o grafeno funcionalizado en términos de capas, es equivalente al mismo grosor en términos de átomos. Como un ejemplo, grafeno que es una capa gruesa también puede describirse como que es un átomo de grosor y viceversa.

10 El componente de relleno (es decir los fragmentos de grafeno) del compuesto puede estar presente como una pluralidad de diferentes grosores. El relleno proporcionado a granel a la matriz o sustrato puede comprender una pluralidad de fragmentos individuales. Cada fragmento individual es decir escama del relleno puede tener una pluralidad de grosores. Cada fragmento individual puede tener un perfil de grosor, en el que el grosor de la escama varía a lo largo de la escama. Por lo tanto, el componente de relleno del compuesto puede no estar presente como un único grosor y en este caso el componente de grafeno en su conjunto tendrá un grosor promedio.

15 El componente de relleno (por ejemplo grafeno o grafeno funcionalizado) está presente en una pluralidad de grosores, los grosores individuales son de manera que los fragmentos de relleno en su conjunto tendrán un grosor promedio. Este grosor promedio será el grosor medio, expresado en capas o átomos, del componente de relleno presente en el compuesto. Los fragmentos de relleno en su conjunto pueden tener un grosor promedio de entre 2 y 7 capas. Una capa de grafeno tiene un grosor de 1 átomo. Por lo tanto, los fragmentos de grafeno en su conjunto pueden tener en promedio un grosor de entre 2 y 7 átomos. Los fragmentos de relleno en su conjunto pueden tener un grosor promedio de entre 2 y 5 capas o pueden tener un grosor promedio de entre 2 y 4 capas. El grosor promedio puede ser de aproximadamente 2, es decir entre 1.5 capas y 2.5 capas. Alternativamente el grosor promedio puede ser de aproximadamente 3 capas, es decir entre 2.5 capas y 3.5 capas. En otra alternativa, el grosor promedio puede ser de aproximadamente 4 capas, es decir entre 3.5 capas y 4.5 capas.

25 Otra manera de describir un material bidimensional (por ejemplo grafeno o grafeno funcionalizado) con una pluralidad de grosores es en términos de la proporción del componente de material bidimensional presente en el compuesto que tiene un grosor entre dos límites. Por lo tanto, puede ser que al menos el 50 % en peso del material bidimensional tenga un grosor entre dos límites tal como los descritos anteriormente es decir entre 3 y 7 capas. Además, puede ser que al menos 75 % en peso del material bidimensional tenga un grosor entre dos límites. En una modalidad, al menos 80 % en peso del material bidimensional tiene un grosor entre dos límites. En una modalidad, al menos 85 % en peso del material bidimensional tiene un grosor entre dos límites. En una modalidad adicional, al menos 90 % en peso del material bidimensional tiene un grosor entre dos límites. En aún otra modalidad, al menos 95 % en peso del material bidimensional tiene un grosor entre dos límites. Este material contendrá en cada caso una distribución de capas del material bidimensional de manera que el material no contenga 100 % en peso del material bidimensional de un grosor.

30 En una modalidad, el más bajo de los dos límites descritos anteriormente es de 3 capas. En una modalidad, el más alto de los dos límites descritos anteriormente es de 7 capas. En una modalidad adicional, el más alto de los dos límites descritos anteriormente es de 5 capas. El más alto de los dos límites descritos anteriormente puede ser de 4 capas o el más alto de los dos límites descritos anteriormente puede ser de 3 capas.

35 Cuanto mayor sea la cantidad promedio de capas que están presentes en el componente de relleno, mayor será la carga del volumen del componente en el compuesto que puede lograrse. Por lo tanto, la carga del volumen puede ser mayor que 0.1 %, mayor que 1.0 %, o mayor que 2% y puede ser de 10 % o más. Con mayor preferencia la carga del volumen es mayor que 25 %. En una modalidad, la carga del volumen del grafeno o componente de grafeno funcionalizado puede ser mayor que 30 % o la carga del volumen es mayor que 40 %. En una modalidad adicional, la carga es mayor que 50 %. La carga puede ser mayor que 75 %. En una modalidad, la carga del volumen del grafeno o componente de grafeno funcionalizado es menos de 80 %. En una modalidad adicional, la carga es menos de 70 %. En aún otra modalidad la carga puede ser menor que 75 %. La carga puede ser menor que 60 % o la carga puede ser menor que 50 %. En algunas modalidades, la carga es menos de 40 % o incluso menos de 25 %. Cualquiera de las cargas máximas y mínimas anteriores pueden combinarse para formar un intervalo en el cual la carga de volumen preferida puede caer.

40 La superficie del sustrato sobre la cual se aplica el relleno (por ejemplo, grafeno) usualmente es sustancialmente plana. Sin embargo, los métodos de la presente invención son aplicables a superficies irregulares, por ejemplo superficies que contengan picos, depresiones y/o ondulaciones. Alternativamente, la superficie del sustrato a la que se aplica el relleno es redonda. Las variaciones en la superficie producto del alisamiento pueden ser de 0.1 a 5 nm.

45 En una modalidad, el material nanocompuesto comprende relleno (por ejemplo grafeno o grafeno funcionalizado) incrustado dentro de la matriz. Típicamente, en esta modalidad, no es necesario que el material nanocompuesto comprenda un componente adhesivo.

50 La matriz subyacente puede ser cualquier material polimérico. Sin embargo, idealmente para asegurar una buena adhesión y retención del grafeno, es importante que la polaridad del polímero sea compatible con el grafeno o el grafeno funcionalizado (por ejemplo, tanto el polímero como el grafeno tienen energías superficiales similares). Los sustratos poliméricos adecuados incluyen poliolefinas, tales como polietilenos y polipropilenos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilonitrilos, poliamidas, polivinilacetatos, polietilenoóxidos, polietileno, tereftalatos, poliésteres, poliuretanos y cloruros

de polivinilo. Los polímeros preferidos incluyen epóxidos, poliacrilatos y polimetacrilatos. También podrían usarse polímeros de silicona.

5 En una modalidad, el material nanocompuesto comprende grafeno que no haya sido previamente modificado químicamente (es decir, grafeno original). En una modalidad alternativa, el material nanocompuesto comprende grafeno funcionalizado (es decir, grafeno que ha sido previamente modificado químicamente). El grafeno puede ser funcionalizado de la misma forma en que se funcionalizan los nanotubos de carbono y el experto puede estar familiarizado con los distintos procedimientos sintéticos para la fabricación de nanotubos de carbono funcionalizados y pudiera aplicar fácilmente estas técnicas para la fabricación de grafeno funcionalizado. Esto puede incluir la funcionalización con
10 halógeno (por ejemplo, átomos de flúor y/o cloro).

La funcionalización química del grafeno puede ayudar en la fabricación del compuesto de polímero de grafeno (por ejemplo ayudando a la dispersión del grafeno en un componente adhesivo o en el componente del sustrato). La funcionalización química del grafeno también puede mejorar la interface entre el grafeno y el material adhesivo, que puede conducir a un incremento en el desplazamiento del pico Raman por unidad de tensión (que, a su vez, conduce a un sensor de tensión más preciso). Con respecto a esto, es posible sintonizar la interfaz entre el componente de grafeno y el componente adhesivo mediante la selección de un componente de grafeno funcionalizado adecuadamente (o parcialmente funcionalizado) para un componente adhesivo en particular. Sin embargo, el propio grafeno original tiene una señal Raman más fuerte, en comparación con el grafeno funcionalizado (que a su vez conduce a un sensor de tensión más preciso). Por lo tanto, cuando el nanocompuesto se usa como un sensor de tensión, es deseable compensar la fuerza de la señal Raman del propio componente de grafeno con la posibilidad de mejorar la interface entre el grafeno y los otros componentes del nanocompuesto (y por tanto, un incremento del desplazamiento del pico Raman por unidad de esfuerzo). Por lo tanto, incluso el grafeno muy altamente funcionalizado, que tiene una señal Raman más baja que el grafeno prístino, puede usarse como un componente en un sensor de tensión cuando el componente adhesivo se selecciona juiciosamente.
25

Se proporciona un método para preparar un compuesto de polímero de grafeno, el método comprende las etapas de: proporcionar una pluralidad de fragmentos de relleno individuales (por ejemplo grafeno); y o bien proporcionar un sustrato, y depositar los fragmentos de relleno (por ejemplo grafeno) sobre el sustrato, en donde el relleno (por ejemplo grafeno) no se trata químicamente antes de la deposición en el sustrato de polímero; o
30 mezclar los fragmentos de relleno (por ejemplo grafeno) con un material formador de matriz para producir una dispersión del relleno (por ejemplo grafeno) en la matriz y opcionalmente curar el material formador de matriz.

En una modalidad, el relleno (por ejemplo grafeno) puede obtenerse al separar mecánicamente una versión multicapa del material de relleno (por ejemplo grafito) para producir fragmentos que tienen solo unas pocas capas de grosor. Esta etapa se produce antes de la etapa de proporcionar una pluralidad de fragmentos de relleno individuales (por ejemplo grafeno). Algunos o todos los fragmentos de relleno (por ejemplo grafeno) entonces pueden funcionalizarse opcionalmente, según se requiere, antes de mezclar con el material formador de matriz o depositar en el sustrato para formar el compuesto. Cuando el relleno es grafeno, que posteriormente se modifica con grupos químicos adecuados, el grafeno funcionalizado es químicamente compatible con una matriz polimérica, lo que permite la transferencia de las propiedades del grafeno (tal como la resistencia mecánica) a las propiedades del material compuesto como un todo.
40

El material formador de matriz es un material tal como un polímero, una mezcla de monómeros, o material u oligómeros de bajo peso molecular o polímeros reactivos, que pueden curarse para formar un polímero o pueden ser un material cementoso o cerámico que pueden curarse para formar una matriz dentro de la cual se dispersa el grafeno. El material formador de matriz puede estar en forma líquida o sólida.
45

En otra modalidad, el grosor de los fragmentos de grafeno individuales es de manera que al menos el 50 % en peso del grafeno tenga un grosor entre 3 capas y 7 capas.

50 En aún otra modalidad, las cantidades relativas de los fragmentos de grafeno y sustrato de material polimérico o la formulación líquida son de manera que la carga del volumen del grafeno o grafeno funcionalizado en el compuesto de polímero de grafeno es más del 10 %.

El grafeno puede proporcionarse por la separación mecánica del grafito, o de cualquier otra forma convencionalmente usada de obtener el grafeno. Por lo tanto, por ejemplo, se puede obtener por la separación de grafeno de sustratos de SiC, por la exfoliación química de grafeno, o mediante el uso de grafeno epitaxial.

El grosor y/o distribución del grosor del grafeno puede examinarse para garantizar que sea adecuada para la incorporación en los compuestos de acuerdo con la invención y se rechaza cualquier grafeno inapropiado.
60

En una modalidad, el compuesto de polímero de grafeno resultante puede tratarse por sí mismo químicamente para funcionalizar el material compuesto.

65 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un compuesto como se define anteriormente para la producción de un dispositivo electrónico. El dispositivo electrónico puede ser un capacitor, un

sensor, un electrodo, un dispositivo emisor de campo o un dispositivo de almacenamiento de hidrógeno. El material también puede usarse en la construcción de un transistor.

5 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un compuesto como se define anteriormente para la producción de un material estructural. Un material estructural es un material de refuerzo que se fortalece o rigidiza debido a la inclusión del relleno (por ejemplo, grafeno o grafeno funcionalizado). En una modalidad, el material estructural puede usarse como un componente de soporte de carga de un dispositivo o una estructura mecánica. En una modalidad, el material estructural puede usarse como una parte de una capa protectora o un contenedor protector.

10 En la descripción, se proporciona grafeno o grafeno funcionalizado que comprende una pluralidad de fragmentos de grafeno individuales que tienen un grosor promedio de entre 2 capas de grafeno y 7 capas de grafeno, y/o en donde el grosor de los fragmentos de grafeno individuales es de manera que al menos el 50 % del grafeno tenga un grosor entre 2 capas y 7 capas.

15 La proporción de grafeno o grafeno funcionalizado presente que tiene la cantidad requerida de capas se mide como o bien 50 % en número o en peso; preferentemente, el 50 % en peso del grafeno o grafeno funcionalizado tiene la cantidad requerida de capas.

20 En la descripción, se proporciona el uso de un relleno para mejorar una o más de las propiedades mecánicas seleccionadas del grupo que comprende: la resistencia, módulo, resistencia al desgarre, y dureza, de una matriz o sustrato mediante la incorporación de un relleno en la matriz y/o aplicar el relleno sobre el sustrato para formar un material compuesto, en donde al menos una de las propiedades mecánicas antes mencionadas se mejora con relación a las de la matriz o sustrato, y en donde el relleno comprende una pluralidad de fragmentos individuales que tienen un grosor promedio de entre 2 capas y 7 capas, y/o en donde el grosor de los fragmentos de relleno individuales es de manera que al menos el 50 % del relleno tenga un grosor entre 2 capas y 7 capas.

30 Las modalidades descritas anteriormente se aplican igualmente a los otros aspectos de la invención descritos en la presente descripción. Por lo tanto, en una modalidad, el grosor de los fragmentos de grafeno individuales es de manera que el grosor promedio de los fragmentos de grafeno en su conjunto está entre 3 capas de grafeno y 7 capas de grafeno.

35 Cualquiera de las declaraciones anteriores que describe una modalidad de la invención en la cual el compuesto comprende grafeno o grafeno funcionalizado también puede aplicarse a las modalidades de la invención en las cuales el compuesto no comprende grafeno o grafeno funcionalizado, por ejemplo las modalidades en las cuales el compuesto comprende otro material bidimensional (por ejemplo un dicalcogenuro de metal de transición, por ejemplo, WS_2 y MoS_2).

40 La combinación de propiedades electrónicas y mecánicas de los compuestos de polímero de la invención los hace adecuados para una amplia gama de usos que incluye: su uso potencial en futuras aplicaciones de materiales y electrónicos, dispositivos emisores de campo, sensores (por ejemplo sensores de tensión), electrodos, compuestos de alta resistencia, y estructuras de almacenamiento de hidrógeno, litio y otros metales, por ejemplo, celdas de combustible, dispositivos ópticos y transductores.

Cuando las estructuras de los compuestos exhiben propiedades eléctricas semiconductoras, es de interés aislar cantidades voluminosas de ellas para usos semiconductores.

45 El área y el grosor del grafeno en particular en el sustrato, así como también la topología, afectan las propiedades físicas y electrónicas del compuesto. Por ejemplo, la resistencia, dureza, densidad, cristalinidad, conductividad térmica, conductividad eléctrica, absorción, propiedades magnéticas, respuesta al dopaje, utilidad como semiconductores, propiedades ópticas, tales como absorción y luminiscencia, utilidad como emisores y detectores, energía de transferencia, conducción de calor, reacción a cambios en el pH, capacidad de amortiguamiento, sensibilidad a un intervalo de químicos, contracción y expansión por cambios eléctricos o interacción química, membranas de nanoporos para filtración y muchas más propiedades pueden ser afectadas por los factores mencionados anteriormente.

50 Como se usa en la presente descripción, 'resistencia' puede significar resistencia a la tracción, resistencia a la compresión, resistencia al cizallamiento y/o resistencia a la torsión, etc.

55 Como se usa en la presente descripción, 'módulo' puede significar un módulo elástico (módulo de almacenamiento) y/o un módulo de pérdida. En algunas modalidades específicas, 'módulo' puede referirse al módulo de Young.

Descripción detallada

60 La invención se describirá en más detalle, a manera de ejemplo solamente, como referencia a las siguientes figuras:

65 La Figura 1 muestra el desplazamiento con la tensión de banda Raman 2D del grafeno ajustado a un único pico durante la deformación sobre el haz de PMMA. (a) Una monocapa de grafeno deformada antes de y después de revestir con SU-8. (b) Una bicapa de grafeno deformada antes de y después de revestir con SU-8. (También se incluyen diagramas esquemáticos de la deformación del grafeno no revestido (arriba) y revestido (debajo)).

La Figura 2. muestra el detalle de la banda Raman 2D para el grafeno bicapa tanto antes como después de la deformación a 0.4 % de tensión cuando está o bien no revestido o revestido. El ajuste de la banda a cuatro sub-bandas se muestra en cada caso en verde y la curva ajustada se muestra en rojo.

La Figura 3 muestra escamas de grafeno en un haz de PMMA con regiones monocapa, bicapa y tricapa también ilustradas. (a) Micrografía óptica (las líneas finas rectas son arañazos en la superficie del haz). (b) Diagrama esquemático de la escama que resalta las diferentes áreas (el rectángulo muestra el área de la escama sobre la que se trazó la tensión). (c-f) Espectros Raman de la parte de la banda 2D del espectro de las regiones de monocapa, bicapa (ajustadas a 4 picos), tricapa (ajustadas a 6 picos) y una escama de grafeno multicapa, en otra parte del haz.

La Figura 4 muestra (a) el desplazamiento con la tensión de los cuatro componentes de la banda Raman 2D del grafeno bicapa mostrado en el espécimen en la Figura 2 junto con el desplazamiento de la banda 2D en una región monocapa adyacente en la misma escama; y (b) los desplazamientos con la tensión de la banda 2D para las regiones adyacentes monocapa, bicapa y tricapas en el espécimen en la Figura 2, junto con el desplazamiento con la tensión para la banda 2D de una escama multicapa en el mismo espécimen (todas las bandas 2D se ajustaron a la fuerza a un solo pico Lorentzian).

La Figura 5 muestra mapas de tensión en las regiones de bicapa de grafeno de la escama mostrada en la Figura 3, determinados a partir del desplazamiento del componente 2D1A de la banda Raman 2D, para diferentes niveles de tensión de matriz en la dirección indicada por la flecha. Los puntos negros indican donde se tomaron las mediciones y se marcaron después las hileras individuales de datos analizados. Las regiones de monocapa y tricapa en la escama se han ocultado para mayor claridad.

La Figura 6 muestra la variación de tensión en la bicapa de grafeno con posición a lo largo de la hilera 2 (indicada en la Figura 5), a diferentes niveles de la tensión de matriz, ϵ_m , que muestra el desarrollo de una grieta de la matriz (véase el diagrama esquemático).

La Figura 7 muestra (a) la variación de tensión en las regiones de monocapa y bicapa de grafeno con posición a lo largo de la hilera 13 (indicada en la Figura 5) en una tensión aplicada de 0.6 %. La curva teórica es un ajuste a los puntos de datos mediante el uso de la Ecuación 4 obtenida de la teoría de retardo de cizallamiento con $ns = 10$; y (b) la correlación de las deformaciones medidas en las regiones adyacentes del grafeno monocapa y bicapa en las hileras 11-13 (Figura 5) a una tensión aplicada de 0.6 %. (El diagrama esquemático muestra la variación del número de capas de grafeno a través de la hilera).

La Figura 8 muestra los valores experimentalmente medidos del módulo de escamas de grafeno como una función del grosor de escama. El módulo se mide a partir de la velocidad de desplazamiento de la banda Raman G' por tensión unitaria, que toma el coeficiente de calibración como $-60 \text{ cm}^{-1}/\%$ por 1 TPa. Las barras de error y son el error en la media calculada a partir de las medidas repetidas en diferentes muestras ($n=4$ a 7). La línea negra denota el ajuste del modelo a los datos experimentales, que después pueden usarse para predecir el módulo de una escama de grafeno para una cantidad dada de capas.

La Figura 9 muestra (a) el módulo de Young de grafeno efectivo, E_{efect} , como se predijo a partir del modelo experimentalmente obtenido y la fracción de volumen alcanzable (como se calculó a partir de grafeno altamente alineado rodeado por una capa de polímero 1, 2 o 4 nm de grosor), como una función del número de capas, n_1 , en las escamas de grafeno; y (b) el módulo de nanocompuesto máximo predicho para diferentes grosores de capa de polímero indicados como una función del número de capas, n_1 , en las escamas de grafeno.

La Figura 10 muestra la posición máxima con la tensión de los picos Raman (a) A_{1g} y (b) E_{2g}^1 de monocapa (círculos abiertos) y pocas capas (es decir 4-6 capas; cuadrados rellenos) de MoS_2 . Las barras de error indican la resolución del espectrómetro.

Ejemplo 1 - Compuestos de grafeno

La espectroscopia Raman mide la energía vibratoria (también conocida como la energía del fonón) de un enlace a través de la dispersión inelástica de la luz. La diferencia de energía entre el incidente y la luz dispersa es la misma que la energía de las vibraciones en la muestra. Los datos se trazan como el desplazamiento del número de onda en la luz dispersa (es decir energía del fonón) contra la intensidad de la luz (relacionada con el número de fononos). La espectroscopia Raman se usa típicamente para identificar un material, ya que cada tipo de enlace tiene una banda de energía distinta.

La espectroscopia Raman también puede usarse para seguir los cambios ambientales que alteran la energía de un enlace. Por ejemplo, las bandas Raman se deslazan tras la deformación de enlace; la deformación por tracción desplaza la banda a los números de onda inferiores y la deformación por compresión desplaza la banda a números de onda superiores. Cuanto mayor es la deformación, mayor será el desplazamiento de la banda, con la velocidad de cambio de la energía del fonón con la tensión que se predice teóricamente mediante el uso del parámetro Gruneisen. Esta dependencia de la tensión del desplazamiento de la banda Raman permite que se mida la tensión o esfuerzo local con una resolución

espacial de algunas micras. Se ha usado tal enfoque para una amplia variedad de sistemas, que incluye polímeros (por ejemplo poli(etileno) y poliaramidas), fibras de carbono y grafeno.

5 El desplazamiento de la banda 2D con la tensión por tracción para diferentes escamas de grafeno monocapa y bicapa, deformadas tanto antes como después de aplicar el revestimiento superior SU-8, se muestra en la Figura 1. La tensión máxima en este caso fue de 0.4 % que se sabe que está por debajo del nivel de tensión al que puede producirse el desunión de las escamas o el agrietamiento del polímero de la matriz. Puede verse en la Figura 1 a que el desplazamiento de la banda Raman 2D para la monocapa de grafeno es de $-59 \text{ cm}^{-1}/\%$ de tensión y similar con y sin el revestimiento superior del polímero. Está bien establecido que la velocidad de desplazamiento por tensión unitaria de la banda Raman 10 2D para el grafeno monocapa depende de la orientación cristalográfica de la monocapa con relación al eje de tensión y este valor está dentro del intervalo encontrado por otros, tanto en especímenes no revestido como revestidos. Por el contrario, se muestra en la Figura 1b que cuando la banda Raman 2D se ajusta a un único pico, la velocidad de desplazamiento por tensión unitaria para una bicapa de grafeno no revestido ($-31 \text{ cm}^{-1}/\%$ de tensión) es significativamente menor que la misma escama deformada después que se recubre ($-53 \text{ cm}^{-1}/\%$ de tensión). Las implicaciones de esta observación para la bicapa son que la transferencia de esfuerzo entre el sustrato de polímero y el grafeno es relativamente buena, como se ha encontrado anteriormente, pero que la eficiencia de la transferencia de esfuerzo entre las capas de grafeno inferior y exterior es relativamente poca. Esto no es un problema para la monocapa en la Figura 1 a donde la presencia del revestimiento superior no hace ninguna diferencia en la velocidad de desplazamiento de la banda.

20 Los datos de desplazamiento de la banda en la Figura 1b son para la banda 2D para el grafeno bicapa ajustado a un único pico. Está bien establecido que la banda 2D para el material bicapa puede ajustarse a cuatro picos. Los detalles de esta banda también se muestran antes y después de la deformación del espécimen tanto no revestido como revestido.

25 Está bien establecido que la banda Raman 2D de grafeno bicapa consiste de cuatro picos. El desplazamiento de esta banda ajustada a un único pico se muestra tanto para escamas bicapa no revestidas como revestidas en la Figura 1b y el desplazamiento de las sub-bandas individuales se muestra en la Figura 4a. Una cuestión que surge es la medida en la cual el empaque Bernal A-B se mantiene durante la deformación. Esto puede determinarse a partir del efecto de deformación sobre la conformación y forma de la banda.

30 La Figura 2 muestra el detalle de la banda 2D para el grafeno bicapa tanto antes como después de la deformación a 0.4 % de tensión cuando está o bien no revestido o revestido. Las cuatro sub-bandas características pueden verse en cada uno.

35 Con el fin de obtener una mayor comprensión de las escamas con diferentes números de capas de grafeno se investigó la deformación de una escama revestida que contiene regiones de grafeno monocapa, bicapa y tricapa. Una micrografía óptica de la escama se da en la Figura 3a junto con un diagrama esquemático en la Figura 3b que muestra las diferentes regiones en la micrografía determinada a partir tanto del contraste de grosor y espectros Raman. Los espectros Raman 2D obtenidos a partir de las regiones monocapa, bicapa y tricapa se muestran en la Figura 3c-e respectivamente. Puede observarse que la banda 2D monocapa comprende un único pico mientras que las bandas 2D bicapa y tricapa pueden ajustarse a cuatro y seis sub-bandas respectivamente. Adicionalmente, una banda 2D de una escama de grafeno de pocas capas revestidas (no se muestra la micrografía) se da como referencia en la Figura 3f. La banda en este caso es similar a la de grafito.

45 La Figura 4 muestra cómo se siguió la deformación del centro de las regiones monocapa, bicapa y tricapa adyacentes de la escama en la Figura 3 hasta 0.4 % de tensión a partir de los desplazamientos de sus bandas Raman 2D. La ventaja de hacer esto en la misma escama es que puede garantizarse que la orientación del grafeno sea idéntica en cada región. El desplazamiento con la tensión de los cuatro componentes de la banda 2D de grafeno bicapa se muestra en la Figura 4a. El desplazamiento de la región monocapa adyacente se muestra para su comparación. Las sub-bandas 2D1B y 2D2B (etiquetadas) son relativamente débiles y por lo tanto están un tanto dispersas pero puede observarse que la pendiente de los dos componentes fuertes 2D1A y 2D2A, son similares entre sí, (-53 y $-55 \text{ cm}^{-1}/\%$ de tensión respectivamente) y similares también a la pendiente de la región monocapa adyacente ($-52 \text{ cm}^{-1}/\%$ de tensión).

50 La banda 2D se desplaza con la tensión de las cuatro estructuras de grafeno revestidas diferentes que se da en la Figura 4b, con la fuerza de la banda 2D ajustada a un solo pico Lorentzian en cada una, con fines de comparación. El grafeno de pocas capas provenía de una región diferente del espécimen y la tensión en la tricapa se compensó ya que se deformó después de la precarga del haz para determinar el comportamiento de otras regiones y por lo tanto, se había desarrollado un conjunto permanente. Las posiciones de la banda Raman 2D en una tensión dada se compensan entre sí debido a las diferencias en la estructura de la banda de las diferentes formas de grafeno, como se ha mostrado en otra parte. También puede verse que las pendientes de los trazos son similares al material monocapa y bicapa (-52 y $-53 \text{ cm}^{-1}/\%$ de tensión respectivamente) pero algo más bajas para la tricapa a $-44 \text{ cm}^{-1}/\%$ de tensión. Por el contrario, la pendiente para el grafeno de pocas capas es significativamente menor en aproximadamente $-8 \text{ cm}^{-1}/\%$ de tensión.

65 Aunque los datos mostrados en la Figuras 1 y 4 sugieren que las velocidades de desplazamiento de banda 2D varían con el número de capas en el grafeno y la presencia o ausencia de un revestimiento superior del polímero, siempre existe la posibilidad de que tales variaciones puedan deberse a heterogeneidades o a transferencia de esfuerzo desigual debido al deslizamiento. También se sabe que se producen las variaciones en el comportamiento de desplazamiento de la banda

debido a las diferencias en la longitud de onda de excitación, la orientación relativa de la retícula de grafeno a la dirección de tensión y dirección de polarización del láser. Debido a esto, se llevó a cabo un estudio sistemático de los desplazamientos de banda durante la deformación de más de 30 escamas de grafeno diferentes en haces de polímero en diferentes orientaciones, que consisten de diferentes números de capas, tanto no revestidas como con un revestimiento superior de polímero. También se empleó una excitación láser diferente (785 nm en lugar de 633 nm) y los datos se examinaron cuidadosamente en busca de evidencia de deslizamiento. Las velocidades de desplazamiento de la banda 2D relativas con la tensión se resumen en la Tabla 1.

Número de capas	Recubrimiento	$d\omega_{2D}/d\varepsilon$ ($\text{cm}^{-1}/\%$ de tensión)	Número de escamas estudiadas
1	No revestido	-48.8 ± 2.5	3
2	No revestido	-38.9 ± 2.4	3
3	No revestido	-32.4 ± 0.4	2
Poco	No revestido	-37.4 ± 8.2	3
Grafito	No revestido	-3	1
1	Revestido	-57.7 ± 7.8	4
2	Revestido	-53.9 ± 2.9	4
3	Revestido	-46.6 ± 9.0	6
Poco	Revestido	-40.2 ± 14.2	7
Grafito	Revestido	0	2

Tabla 1. Velocidades de desplazamiento de la banda Raman 2D medidas (con desviaciones estándar) para los especímenes de nanocompuestos de grafeno no revestidos y revestidos (excitación láser 785 nm). Todas las bandas se ajustaron a un solo pico Lorentzian y se indica el número de escamas en las que se realizaron las mediciones.

Para los especímenes no revestidos en la Tabla 1, puede observarse que hay una disminución en la velocidad de desplazamiento de la banda para las escamas a medida que el número de capas aumenta de uno a tres. Los datos de velocidad de desplazamiento están más dispersos para las escamas multicapas ya que es imposible conocer el número exacto de capas en tales escamas. La velocidad de desplazamiento para una escama de grafito en el mismo espécimen no revestido también es muy baja. Por el contrario, las velocidades de desplazamiento de la banda son generalmente más altas en el caso del espécimen revestido. Las escamas monocapa y bicapa en el espécimen revestido tienen la misma velocidad de desplazamiento de la banda dentro de los límites de error experimental y la velocidad de desplazamiento de la banda luego disminuye para las escamas tricapas y multicapas (de nuevo más dispersas por la misma razón que antes). La velocidad de desplazamiento para una escama de grafito es de nuevo muy baja. El comportamiento de desplazamiento de la banda mostrado en la Figuras 1 y 4 es completamente consistente con el conjunto completo de datos en la Tabla 1.

En esta etapa, vale la pena considerar las observaciones de Procter y otros (J. E. Procter, E. Gregoryanz, K. S. Novoselov, M. Lotya, J. N. Coleman, M. P. Halsall, Physical Review B, 2009, 80, 073408) que siguieron los desplazamientos de las bandas G y 2D de grafeno, con diferentes números de capas, soportadas sin revestir sobre la superficie de 100 μm obleas de silicio gruesas sometidas a presión hidrostática. Ya que el grosor del grafeno era mucho menor que el del silicio, el grafeno siguió la compresión biaxial de la superficie de la oblea de silicio debido a la presurización, de la misma manera que sigue la deformación axial del haz de polímero relativamente grande en este presente estudio. Procter y otros encontraron que la velocidad más alta de desplazamiento de la banda (por unidad de presión) era para una monocapa de grafeno. Esta velocidad de desplazamiento de la banda para el grafeno bicapa en el sustrato de silicio fue ligeramente menor que la de la monocapa, mientras que la velocidad de desplazamiento de su grafeno de "pocas capas" fue solo la mitad de la del material monocapa. Se sugirió que esta velocidad más baja para el material de pocas capas podría deberse a una mala adhesión con el sustrato. Sin embargo, a partir de los hallazgos de este estudio, es probable que esta velocidad de desplazamiento de la banda más baja se deba al mismo fenómeno que conduce a una menor velocidad de desplazamiento de la banda para el grafeno tricapa y de pocas capas mostrado en la Tabla 1.

Está bien establecido que, en una primera aproximación, las pendientes de las líneas en la Figuras 1 y 4 pueden estar relacionadas con la eficiencia de la transferencia de esfuerzo al grafeno. Todos los datos se han obtenido a partir del centro de las escamas, antes de que se haya producido cualquier desunión o fractura del polímero, y de manera que cualquier diferencia con respecto a la monocapa será el resultado de la eficiencia de la transferencia de esfuerzo entre las diferentes capas de grafeno. Ya que el desplazamiento de la banda Raman 2D con la tensión, $d\omega_{2D}/d\varepsilon$ es proporcional al módulo de Young efectivo del grafeno y se desprende que, si la interfaz polímero-grafeno permanece intacta, las pendientes de las líneas en la Figuras 1 y 4b son una indicación de la eficiencia de la transferencia de esfuerzo interno dentro de las capas de grafeno. Considere, en primer lugar, la situación con monocapa y bicapas revestidas y no revestidas en la Figura 1. El valor de $d\omega_{2D}/d\varepsilon$ es similar en la monocapa revestida y no revestida y similar también al de

la bicapa revestida. Por el contrario $d\omega_{2D}/d\varepsilon$ es significativamente menor para la bicapa no revestida, lo que implica poca transferencia de esfuerzo a través de la bicapa. En este caso, la eficiencia de transferencia de esfuerzo, k_i , puede determinarse a partir de $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{no\ revestido}$, el valor medido de la pendiente para el espécimen no revestido, mediante el uso de la siguiente ecuación

$$(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{No\ revestido} = \frac{(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{Monocapa}}{[n_1 - k_i(n_1 - 1)]} \quad (1)$$

donde $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{Monocapa}$ es la pendiente medida para una monocapa de grafeno y n_1 es el número de capas.

El valor de k_i en este caso se calcula para que sea aproximadamente 0.3 cuando se usa $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{revestido}$, en lugar de $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{Monocapa}$, para la misma bicapa en la misma orientación después de revestir (véase la Tabla 1).

Este análisis puede extenderse al caso de escamas de pocas capas revestidas donde se modifica la ecuación para dar $n_1 > 2$

$$(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{Revestido} = \frac{(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{Monocapa}}{[n_1 / 2 - k_i((n_1 / 2) - 1)]} \quad (2)$$

donde $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{revestido}$ es la pendiente medida para la región multicapa revestida. El valor de $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{revestido}$ para la región tricapa es de $-44\text{ cm}^{-1}/\%$ de tensión en comparación con $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{Monocapa} = -52\text{ cm}^{-1}/\%$ de tensión en la misma escama (Figura 3b). El uso de la ecuación (2) conduce a $k_i < 0.6$ para la transferencia de esfuerzo a la capa intermedia del grafeno tricapa. Esto es dos veces el valor de k_i determinado para la bicapa no revestida. En la tricapa revestida, sin embargo, existen dos interfaces de grafeno-grafeno con la capa intermedia y esto debería conducir a una mejor transferencia de esfuerzo y podría explicar las aparentes diferencias en k_i entre los diferentes especímenes. El análisis también puede usarse para estimar el número de capas en el espécimen de escama de pocas capas para el cual $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{revestido} = -8\text{ cm}^{-1}/\%$ de tensión. En este caso, si se emplea el valor de k_i determinado para la tricapa, un valor de $n_1 < 30$ se obtiene entonces a partir de la ecuación (2). Este análisis es bastante simplista en cuanto a que más mediciones de k_i para escamas multicapas determinan la variabilidad en este parámetro. Además, se conoce que cada capa del grafeno absorbe 2.3 % de la luz y por lo tanto el haz de láser Raman solo penetrará las capas exteriores de una escama multicapa. Por lo tanto el desplazamiento de la banda medido para la escama de pocas capas proviene principalmente de capas cercanas a la superficie y por lo tanto el número de capas reales en la escama se sobrestimarán y probablemente es significativamente menor que 30.

Vale la pena considerar las implicaciones de estos hallazgos en el diseño de nanocompuestos a base de grafeno. Si tomamos el parámetro $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{medido}$ como una indicación de la capacidad del grafeno para reforzar una matriz polimérica entonces el primer hallazgo es que el grafeno bicapa será igualmente tan bueno como el grafeno monocapa. Además, solo el 15 % de la eficiencia de refuerzo se pierde con el grafeno tricapa. De hecho, si k_i se toma como 0.6, entonces es solo cuando $n_1 > 7$ que la eficiencia de refuerzo del grafeno cae a menos de la mitad de la del material monocapa (véase la Figura 7a).

Así como también el número de capas en una escama de grafeno que es importante para el refuerzo, ya se ha establecido que las dimensiones laterales de la escama también tienen un efecto importante. El trazado de deformaciones a través de una escama monocapa combinada con análisis de retardo de cizallamiento ha revelado que cuando una escama se deforma en un nanocompuesto la tensión acumulada desde cero en los bordes es la misma que en la matriz en el centro de la escama, si la escama es lo suficientemente grande (típicamente $> 10\mu\text{m}$). Obtener grandes escamas exfoliadas en cantidades significativas sigue siendo un desafío. Debido a esto, la tensión se trazó en la región bicapa sobre la escama mostrada en la Figura 3 a diferentes niveles de tensión de matriz, ε_m , mediante el uso del componente fuerte 2D1A de la banda 2D bicapa, y los resultados se dan en la Figura 5.

Puede observarse que hay inicialmente ($\varepsilon_m = 0.0\%$) una pequeña cantidad de tensión residual del grafeno bicapa pero que cuando ε_m aumenta a 0.4 %, se desarrolla la tensión en las regiones intermedias de la bicapa de grafeno, que cae en los bordes. Cuando la tensión de matriz aumenta aún más, la distribución de tensión en el grafeno se vuelve menos uniforme y las áreas tanto de tensión alta como baja se desarrollan en las regiones intermedias de la escama.

La observación de la variación de tensión a través de la escama a diferentes niveles de tensión proporciona una mayor comprensión del proceso de deformación de la bicapa en el nanocompuesto. La Figura 6 muestra la variación de tensión a lo largo de la hilera 2 (véase la Figura 5) a diferentes niveles de tensión de matriz ε_m . Inicialmente parece haber una tensión residual en el extremo izquierdo de la escama, posiblemente como resultado del proceso de fabricación y revestimiento. En $\varepsilon_m = 0.4\%$ la tensión se acumula hasta un valor de meseta de aproximadamente 0.4 % de tensión que se sumerge ligeramente en el centro de la escama. Luego cae a cero en el extremo derecho. Los trazos en $\varepsilon_m = 0.6\%$ y 0.8 % de tensión son similares entre sí, lo que muestra dos distribuciones triangulares a través de la escama, con la

tensión que cae a cero en cada extremo y también en el centro de la escama. Este comportamiento se ha visto anteriormente para una gran escama monocapa y se atribuyó al desarrollo de grietas en el recubrimiento de polímero SU-8. La inspección del mapa para $\epsilon_m = 0.8\%$ en la Figura 5 muestra se han desarrollado "picos" y "valles" grandes similares en la distribución de tensión para la bicapa de grafeno.

Es posible estimar el esfuerzo de cizallamiento en la interfaz grafeno-polímero, τ_i , a partir de las pendientes de las líneas en la Figura 6 mediante el uso de la estabilidad del equilibrio de fuerzas

$$d\epsilon_f/dx = -\tau_i/E_f t \quad (3)$$

donde ϵ_f es la tensión en la escama en una posición, x , E_f es el módulo de la escama (~ 1000 GPa) y t es su grosor (< 0.7 nm para la bicapa). Al poner las pendientes medidas de la Figura 5 en esta ecuación se da un valor de esfuerzo de cizallamiento interfacial que aumenta de 0.15 MPa a una tensión de matriz de 0.4 % a aproximadamente 0.3 MPa a una tensión de matriz de 0.8 %.

La variación de tensión a través de la escama en la dirección de tensión por tracción también se determinó a lo largo de las hileras de puntos de datos a lo largo de la parte superior de la escama donde hay regiones de material monocapa y bicapa adyacente (véase la Figura 3b). La Figura 7a muestra la variación de tensión en las regiones bicapa y monocapa a lo largo de la hilera 13 a una tensión de matriz de 0.6 %. La tensión de grafeno se determinó mediante el uso de las calibraciones de monocapa y bicapa de la Figura 4b y la estructura de grafeno a lo largo de la hilera también se muestra en el diagrama esquemático en la Figura 7. Puede observarse que hay una variación continua de tensión de grafeno a lo largo de la hilera. Los puntos de datos en la Figura 6a también se ajustaron a la teoría de retardo de cizallamiento mediante el uso de la ecuación

$$\epsilon_f = \epsilon_m [1 - (\cosh(ns(x/l))/\cosh(ns/2))] \quad (4)$$

donde l es la longitud de la región que se escanea a través de la escama y un valor de ns , el parámetro de ajuste de 10. Todos los puntos caen cerca de la línea teórica, lo que respalda aún más la observación de que la mecánica continua aún puede aplicarse a escala nanométrica. El parámetro s es la relación de aspecto de la escama igual a l/t , donde t es el grosor de escama. Puede ser significativo que en un estudio anterior que trazó la tensión a lo largo de una escama de monocapa de grafeno, los datos pudieran ajustarse mejor a la ecuación 4 mediante el uso de un valor de $ns = 20$. Esto puede explicarse como que el grafeno bicapa tiene dos veces el grosor de grafeno monocapa y por lo tanto la relación de aspecto, s , se reducirá a la mitad para una escama de material bicapa de la misma longitud, l . También debe tenerse en cuenta, sin embargo, que el valor de n depende de $t_{1/2}$ y por lo tanto también debe tenerse en cuenta.

La continuidad de tensión entre las regiones de monocapa y bicapa se investigó aún más y también se realizaron mediciones similares a lo largo de las hileras 11 y 12 (Figura 4). La Figura 7b muestra la correlación entre la tensión medida para los puntos adyacentes en las hileras 11-13 a una tensión de matriz de 0.6 %. Puede observarse que los datos caen cerca de la línea para la tensión uniforme. Esto confirma el hallazgo anterior de que existe el mismo nivel de eficiencia de refuerzo tanto para el grafeno monocapa como bicapa.

En esta etapa, vale la pena considerar la ventaja relativa de usar grafeno bicapa en comparación con el material monocapa. Si tomamos dos escamas monocapa bien dispersas en una matriz polimérica, la separación más cercana que pueden tener será del orden de la dimensión de una bobina de polímero, es decir al menos varios nm. Por el contrario la separación entre las dos capas atómicas de grafeno bicapa es solo aproximadamente 0.34 nm y por lo tanto será más fácil lograr mayores cargas del material bicapa en un nanocompuesto polimérico, lo que conduce a una mejora en la capacidad de refuerzo hasta un factor de dos sobre el material monocapa.

Es posible determinar el número óptimo de capas necesario en las escamas de grafeno para los mejores niveles de refuerzo en nanocompuestos basados en polímeros. Se señaló anteriormente que el módulo de Young efectivo de grafeno monocapa y bicapa es similar y que disminuye a medida que disminuye el número de capas. En nanocompuestos de fracción de alto volumen será necesario acomodar las bobinas de polímero entre las escamas de grafeno y las dimensiones de la bobina limitarán la separación de las escamas. La separación mínima de las escamas de grafeno dependerá del tipo de polímero (es decir su estructura química y conformación molecular) y su interacción con el grafeno. Es poco probable que la separación mínima será menos de 1 nm y más probable que sea de varios nm. La separación de las capas en el grafeno multicapa, por otro lado, es del orden de 0.34 nm. Si se supone que un nanocompuesto está formado por escamas de grafeno paralelas separadas por una delgada capa de polímero del mismo grosor uniforme, entonces es posible mostrar que para un grosor de capa de polímero dado, la fracción de volumen máximo de grafeno en el nanocompuesto aumentará con el número de capas en el grafeno, como se muestra en la Figura 9a. El módulo de Young, E_c , tal como nanocompuesto puede determinarse mediante el uso del modelo simple de "regla de mezclas" tal como

$$E_c = E_{eff}V_g + E_mV_m \quad (5)$$

donde E_{effect} es el módulo de Young efectivo del grafeno multicapa, E_m es el módulo de Young de la matriz polimérica (< 3 GPa), y V_g y V_m son las fracciones de volumen del grafeno y matriz respectivamente ($V_g + V_m = 1$). El nanocompuesto

máximo del módulo de Young puede determinarse mediante el uso de esta ecuación junto con los datos en la Figura 9a y se muestra en la Figura 9b como una función de n_l para las capas de polímero de diferente grosor. Puede observarse que alcanza un máximo en $n_l = 3$ para un grosor de capa de polímero de 1 nm y luego disminuye y aumenta el número de capas de grafeno en las escamas y el grosor del polímero. Para un grosor de capa de 4 nm el nanocompuesto máximo del módulo de Young es virtualmente constante para $n_l > 5$. Este análisis supone que las escamas de grafeno son infinitamente largas pero el módulo de Young máximo se reducirá para las escamas de longitud finita debido a los efectos de retardo de cizallamiento en el borde de la escama (Figura 7a). La forma exacta de trazos tal como la Figura 9b y el valor óptimo de n_l dependerán del valor del factor de eficiencia de transferencia de esfuerzo, k_t , pero sirve como una guía de diseño útil para los nanocompuestos a base de grafeno.

En otras palabras, se ha mostrado ampliamente que la velocidad de desplazamiento de banda $G'(2D)$ por tensión unitaria en los sistemas de carbono es linealmente proporcional al módulo efectivo del material. Cuanto mayor sea la velocidad de desplazamiento, mayor será el módulo del material de carbono. Por ejemplo, una escama de grafeno con un módulo de 500 GPa tendrá la mitad de la velocidad de desplazamiento de una escama de módulo de 1000 GPa. Por lo tanto, un método común usado para medir el módulo de un material de carbono (por ejemplo fibra, nanotubo o grafeno) es incrustar el material en un revestimiento o compuesto. La posición de la banda Raman luego se mide como una función de tensión aplicada, se mide la tensión en el compuesto mediante el uso de un medidor de tensión y se asume como que el mismo está dentro del material de carbono. El gradiente de esta posición de banda en comparación con trazo de tensión es proporcional al módulo de la fibra (la constante de proporcionalidad usada varía de ~ 50 a $60 \text{ cm}^{-1}/\%$ por un módulo de 1 TPa.) Esta técnica es particularmente exitosa para el estudio de nuevos materiales ya que el módulo puede medirse a partir de una sola partícula, mientras que una prueba a la tracción tradicional requiere al menos 1 g de material.

En la presente descripción, se formaron los compuestos y revestimientos a partir de escamas de grafeno que variaban de 1 ("monocapa"), 2 ("bicapa"), 3 ("tricapa") y 4 a 6 ("pocas") capas gruesas. La velocidad de desplazamiento de la banda por tensión unitaria (por ejemplo módulo) para la monocapa resultó ser independiente de si el polímero circundante estaba en un lado (es decir el grafeno estaba en la parte superior de una película de polímero) o ambos lados (es decir el grafeno estaba incrustado en un compuesto). Sin embargo, la velocidad de desplazamiento de la bicapa (es decir módulo) se encontró que era más baja cuando solo un lado de la escama estaba en contacto con el polímero comparado cuando ambos lados estaban en contacto. Esta diferencia muestra la facilidad de cizallamiento que se produce entre los planos en el grafeno bicapa, lo que reduce el módulo de las escamas cuando no todas las capas de grafeno están en contacto con el polímero. Se demostró que esta naturaleza de cizallamiento fácil reduce el módulo de grafeno con grosor creciente cuando se colocó en un compuesto, con el módulo que va de bicapa a tricapa a pocas capas (4-6 capas) a grafito (10 de capas gruesas). La primera conclusión fue ajustar un modelo simple a estos valores experimentales reales, para predecir el módulo de grafeno como una función de grosor de capa. Esto se muestra en la Figura 8.

Inicialmente, parecería intuitivo que para hacer un material compuesto con el módulo más alto posible, uno usaría grafeno mono o bicapa ya que tienen el módulo más alto. Sin embargo, el grado de refuerzo que da un material a un compuesto se da por el módulo del refuerzo multiplicado por su fracción de volumen en el compuesto. Por lo tanto es necesario considerar también la fracción de volumen máximo alcanzable que puede lograrse como una función del grosor del grafeno. Para ilustrar este argumento, consideramos un sistema ideal hecho de grafeno altamente alineado rodeado por una capa de polímero. (Se debe señalar que es la fracción de volumen máxima alcanzable, y en un sistema real estaría presente una fracción de menor volumen, lo que hará que las escamas de pocas capas (4-6) sean aún más favorables.) El grosor de la capa de polímero será aproximadamente el radio de giro del polímero, que tomaremos ya sea como 1, 2 o 4 nm. Los cálculos geométricos simples, luego dan la carga máxima alcanzable del grafeno en función del grosor y el grosor de la capa de polímero como se muestra en la Figura 9a.

Por lo tanto el refuerzo máximo del grafeno en función del grosor de la capa se da por la multiplicación del módulo por su fracción de relleno (Figura 9b).

Se ha demostrado que aunque existe una buena transferencia de esfuerzo entre una matriz polimérica y el grafeno monocapa, el grafeno monocapa no es el material óptimo para usar el refuerzo en nanocompuestos de polímero basados en grafeno. También hay una buena transferencia de esfuerzo desde la matriz polimérica al material bicapa y no hay deslizamiento entre las capas cuando está completamente encapsulada en una matriz polimérica. Se ha encontrado una transferencia de esfuerzo menos eficiente para el grafeno tricapa y de pocas capas debido al deslizamiento entre las capas internas de grafeno, lo que indica que tales materiales tendrán un módulo de Young efectivo más bajo que el grafeno monocapa o bicapa en nanocompuestos basados en polímeros. Sin embargo, dado que la separación entre capas de grafeno multicapas es solamente de 0.34 nm y, por lo tanto, un orden de magnitud menor que las dimensiones de las bobinas de polímero, pueden obtenerse fracciones de grafeno de mayor volumen para el material multicapa. Por lo tanto, existe un equilibrio en el diseño de los nanocompuestos basados en grafeno entre la capacidad de lograr mayores cargas de refuerzo y la reducción en el módulo de Young efectivo del refuerzo, a medida que aumenta el número de capas en el grafeno.

Materiales y Métodos

El espécimen se preparó mediante el uso de un haz de poli (metacrilato de metilo) de 5 mm de grosor recubierto por centrifugado con 300 nm de resina epoxi SU-8 curada como se describe en otra parte (Gong, L.; Kinloch, I. A.; Young, R.

J.; Riaz, I.; Jalil, R.; Novoselov, K. S. *Adv. Mater.*, 2010, 22, 2694-2697; Young, R. J.; Gong, L.; Kinloch, I. A.; Riaz, I.; Jalil R.; Novoselov, K. S., *ACS Nano*, 2011, 5, 3079-3084). El grafeno se produjo por separación mecánica de grafito y se depositó en la superficie del SU-8 (A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Physical Review Letters*, 2006, 97, 187401; Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *Phys. Rep.*, 2009, 473, 51-87). Este método produjo grafeno con un intervalo de diferentes números de capas que fueron identificadas tanto ópticamente como mediante el uso de espectroscopia Raman. El haz de PMMA se deformó en 4 puntos de flexión con hasta un 0.4 % de tensión, con la tensión monitoreada mediante el uso del medidor de tensión acoplado a la superficie del haz. Pueden obtenerse espectros Raman bien definidos a partir del grafeno con diferentes números de capas, usando o bien un láser HeNe de baja potencia (<1 mW en la muestra) (1.96 eV) o láser cercano al IR (1.58 eV) en Renishaw 1000 o 2000. La polarización del rayo láser siempre fue paralela al eje de tracción y el tamaño del punto del rayo láser en la muestra fue de aproximadamente 2 μm mediante el uso de una lente de objetivo 50x.

Luego se descargó el haz y luego se revistió por centrifugación una capa delgada de 300 nm de SU-8 en la parte superior y se curó de manera que el grafeno permaneciera visible cuando se intercalaba entre las dos capas de polímero revestidas. Se recargó el haz inicialmente hasta 0.4 % de tensión, y la deformación del grafeno monocapa y bicapa en la misma escama en la superficie del haz se siguió de nuevo a partir del desplazamiento de la banda Raman 2D (o G'). El haz luego se descargó y luego se recargó a otros niveles de tensión y el desplazamiento de una región tricapa en la misma escama y una escama de grafeno de pocas capas también fue seguido del desplazamiento de la banda Raman 2D (o G').

Las deformaciones en las escamas de grafeno que contienen tanto regiones monocapa como bicapa se trazaron completamente en cada nivel de tensión así como también en el estado descargado. Los espectros Raman se obtuvieron a diferentes niveles de tensión a través del mapeo sobre la monocapa de grafeno en etapas entre 2 μm y 5 μm por el movimiento x-y de la etapas del microscopio manualmente y comprobando la posición del sitio del láser sobre la muestra, con relación a la imagen de la monocapa en la pantalla del microscopio. La tensión en cada punto de medición se determinó de la posición de la banda Raman 2D mediante el uso de las calibraciones en la Figura 1 y se generaron mapas de tensión de la bicapa en forma de mapas de contorno x-y coloreados con el uso del paquete de software de trazado gráfico OriginPro 8.1, que interpola la tensión entre los puntos de medición. También se trazaron trazos unidimensionales de la variación de la tensión a través de las escamas a lo largo de las hileras indicadas en la Figura 5, a diferentes niveles de tensión de matriz.

Ejemplo 2 - compuestos de MoS_2

Los compuestos de MoS_2 se realizaron de manera similar a las muestras de grafeno; los materiales MoS_2 a granel se exfoliaron en una muestra de monocapa o pocas capas (es decir aproximadamente 4-6 capas) por el uso de cinta adhesiva. Estas muestras se transfirieron entonces a un haz de polímero y se revistieron con una capa superior de polímero para hacer un compuesto. Las muestras se deformaron y la posición máxima de las bandas Raman A_{1g} y E_{2g}^1 se registró como una función de tensión. Al igual que con las muestras de grafeno, cuanto mayor sea el gradiente en el gráfico de posición de la banda de tensión (es decir, desplazamiento por tensión), mayor será el módulo efectivo de la escama MoS_2 . Para ambas bandas, la tasa de desplazamiento fue mayor para las escamas de monocapa que la escama de pocas capas (Figura 10); para la banda A_{1g} , la velocidad de desplazamiento para la monocapa es de $-0.4 \text{ cm}^{-1}/\%$ y pocas capas $-0.3 \text{ cm}^{-1}/\%$ y para la banda E_{2g}^1 la velocidad de desplazamiento para la monocapa es de $-2.1 \text{ cm}^{-1}/\%$ y pocas capas $-1.7 \text{ cm}^{-1}/\%$.

45

Reivindicaciones

1. Un material compuesto que comprende:
 una matriz; y un relleno que comprende un material bidimensional, inorgánico, en capas, con un módulo en el plano significativamente mayor que el módulo de cizallamiento entre las capas;
 en donde el material de relleno se dispersa dentro de la matriz; en donde el relleno comprende grafeno y/o grafeno que se ha funcionalizado con halógeno, o un dicalcogenuro de un metal de transición; y
 en donde el material de relleno comprende una pluralidad de fragmentos individuales en los que el grosor de los fragmentos de relleno es de manera que al menos el 50 % en peso del relleno tenga un grosor de entre 3 capas y 7 capas; y
 en donde el material de relleno está presente en una pluralidad de grosores de manera que el material contiene una distribución de capas del material bidimensional de manera que el material no contenga 100 % en peso del material bidimensional de un grosor.
2. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la carga del volumen del relleno en la matriz es al menos 0.1 % en vol.
3. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el relleno es grafeno y/o grafeno que se ha funcionalizado con halógeno.
4. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el relleno es grafeno prístino.
5. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el relleno es un dicalcogenuro de un metal de transición.
6. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el relleno es disulfuro de tungsteno y/o disulfuro de molibdeno.
7. Un material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la matriz es un material polimérico; opcionalmente en donde el material polimérico se selecciona de poliolefinas, tal como polietilenos y polipropilenos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilonitrilos, poliamidas, polivinilacetatos, óxidos de polietileno, polietileno, terftalatos, poliésteres, poliuretanos y epóxidos y cloruros de polivinilo.
8. Un método para preparar un compuesto, el método comprende las etapas de:
 proporcionar una pluralidad de fragmentos de relleno individuales en donde el grosor de los fragmentos de relleno es de manera que al menos el 50 % en peso del relleno tenga un grosor de entre 3 capas y 7 capas;
 en donde el material de relleno está presente en una pluralidad de grosores de manera que el material contiene una distribución de capas del material bidimensional de manera que el material no contiene el 100 % en peso del material bidimensional de un grosor; y
 en donde el relleno comprende grafeno y/o grafeno que se ha funcionalizado con halógeno, o un dicalcogenuro de un metal de transición
 y mezclar los fragmentos de relleno con un material formador de matriz para producir una dispersión del relleno en la matriz y opcionalmente curar el material formador de matriz.
9. El uso de un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de un dispositivo electrónico.
10. El uso de un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de un material estructural.
11. Uso de un relleno para mejorar una o más de las propiedades mecánicas seleccionadas del grupo que comprende: la resistencia, módulo, resistencia al desgarre, y dureza, de una matriz mediante la incorporación de un relleno en la matriz para formar un material compuesto, en donde al menos una de las propiedades mecánicas antes mencionadas se mejora con relación a las de la matriz; y
 en donde el grosor de los fragmentos de relleno individuales es de manera que al menos el 50 % del relleno en peso tiene un grosor entre 3 capas y 7 capas; y
 en donde el material de relleno está presente en una pluralidad de grosores de manera que el material de relleno contiene una distribución de capas del material bidimensional de manera que el material no contiene 100 % en peso de material bidimensional de un grosor; y
 en donde el relleno comprende grafeno y/o grafeno que se ha funcionalizado con halógeno, o un dicalcogenuro de un metal de transición.
12. Un uso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el relleno es grafeno prístino.
13. Un uso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el relleno es un dicalcogenuro de un metal de transición.

14. Un uso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el relleno es disulfuro de tungsteno y/o disulfuro de molibdeno.
- 5 15. Un uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en donde la matriz es un material polimérico; opcionalmente en donde el material polimérico se selecciona de poliolefinas, tal como polietilenos y polipropilenos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilonitrilos, poliamidas, polivinilacetatos, óxidos de polietileno, polietileno, terftalatos, poliésteres, poliuretanos y epóxidos y cloruros de polivinilo.

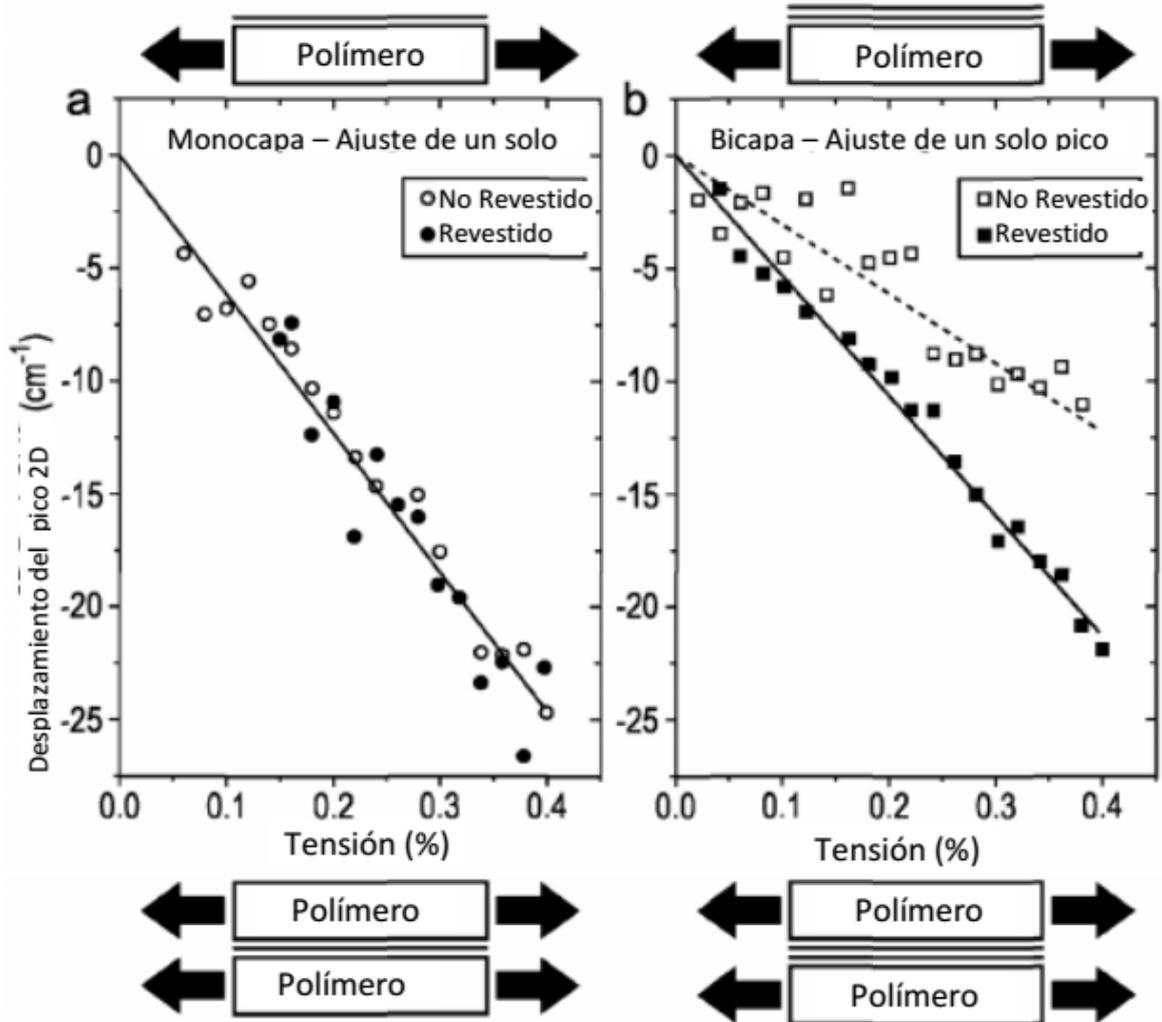


FIG. 1

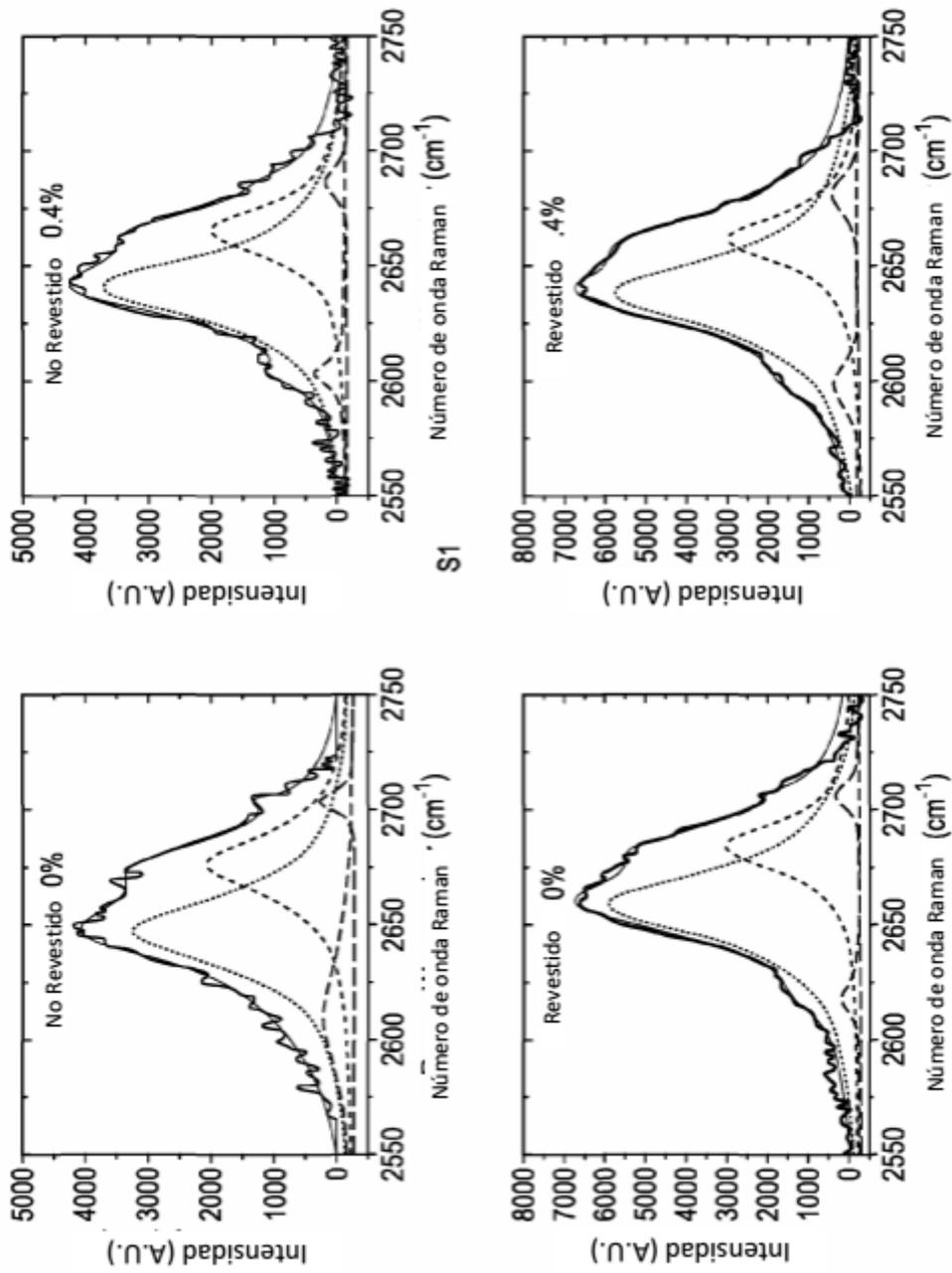


FIG. 2

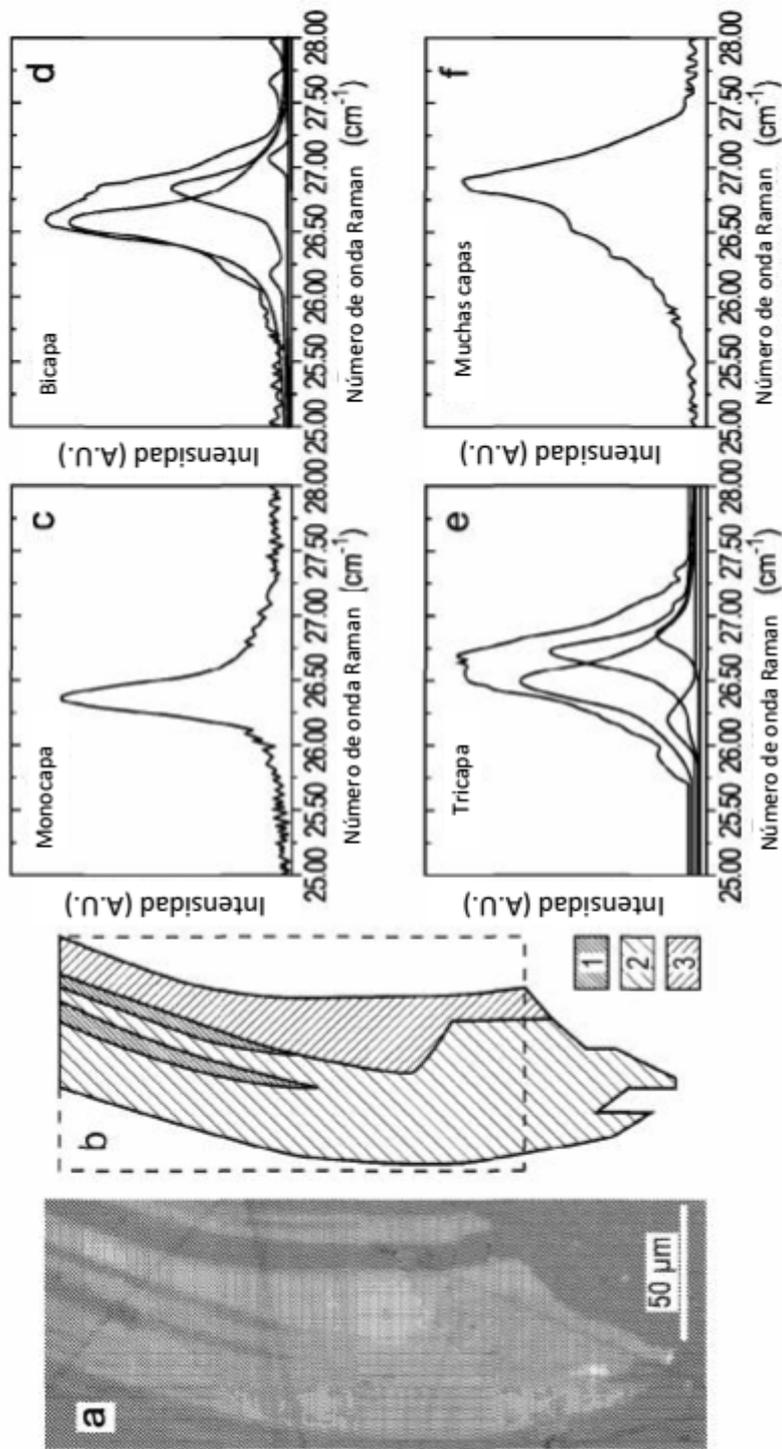


FIG. 3

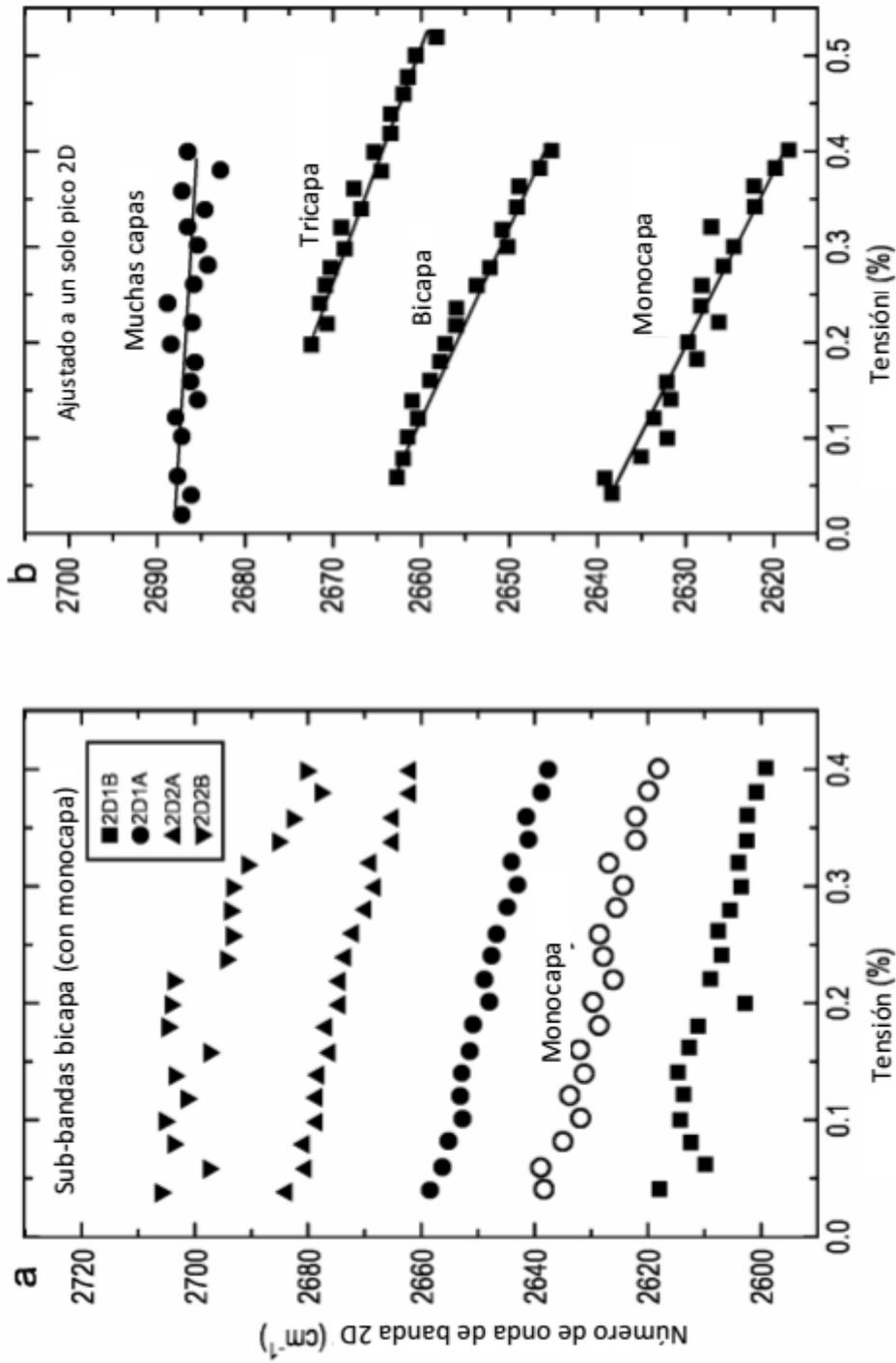


FIG. 4

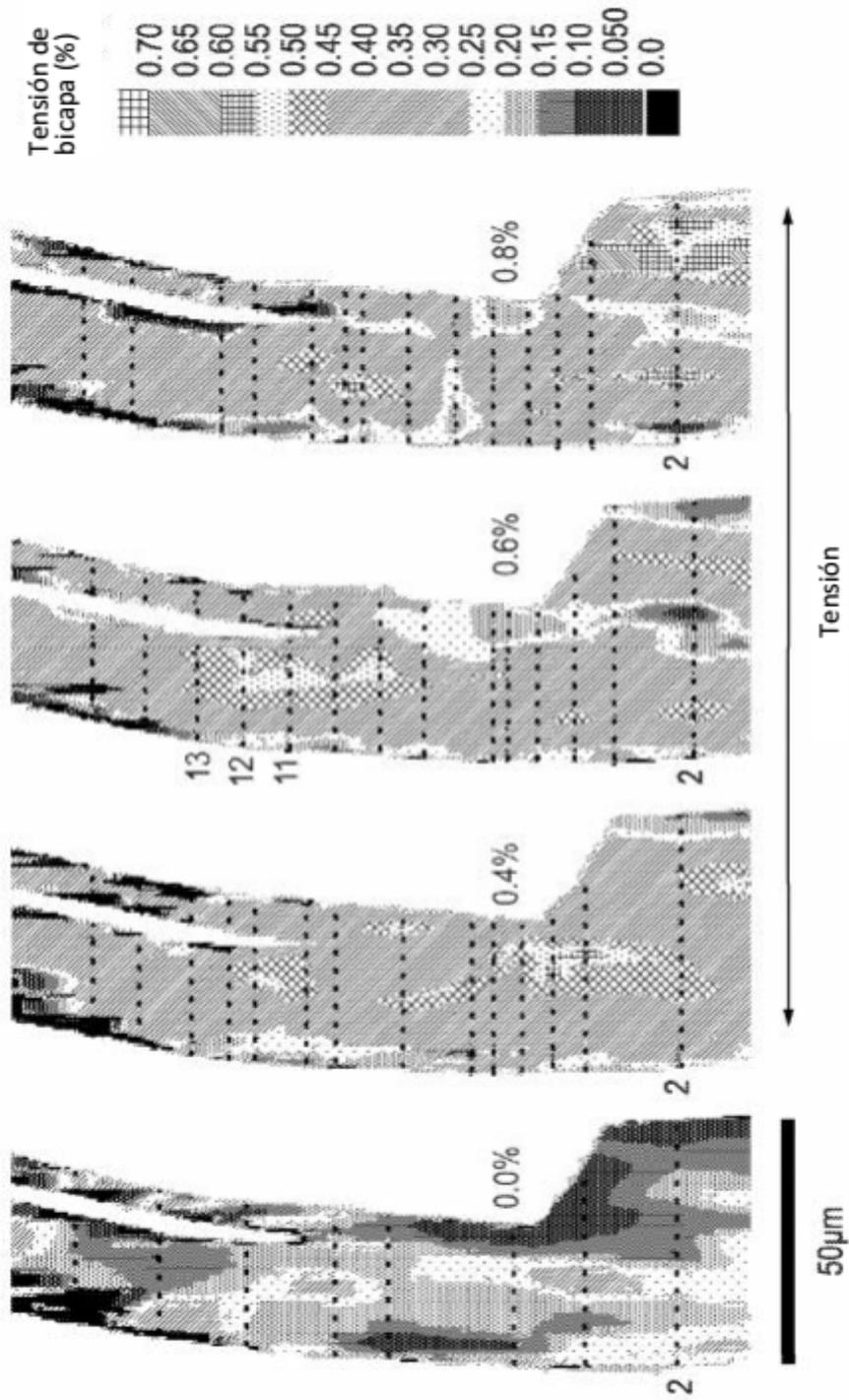


FIG. 5

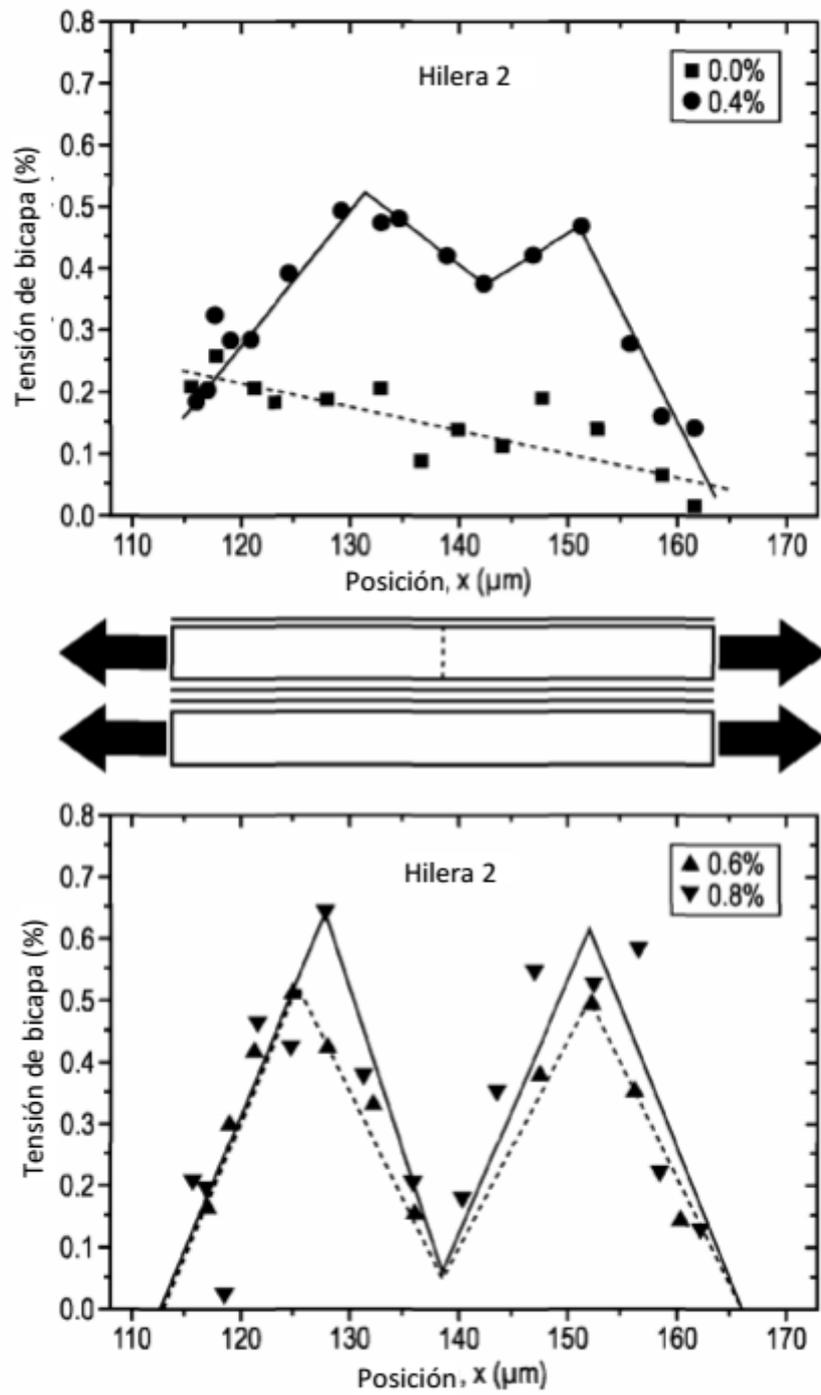


FIG. 6

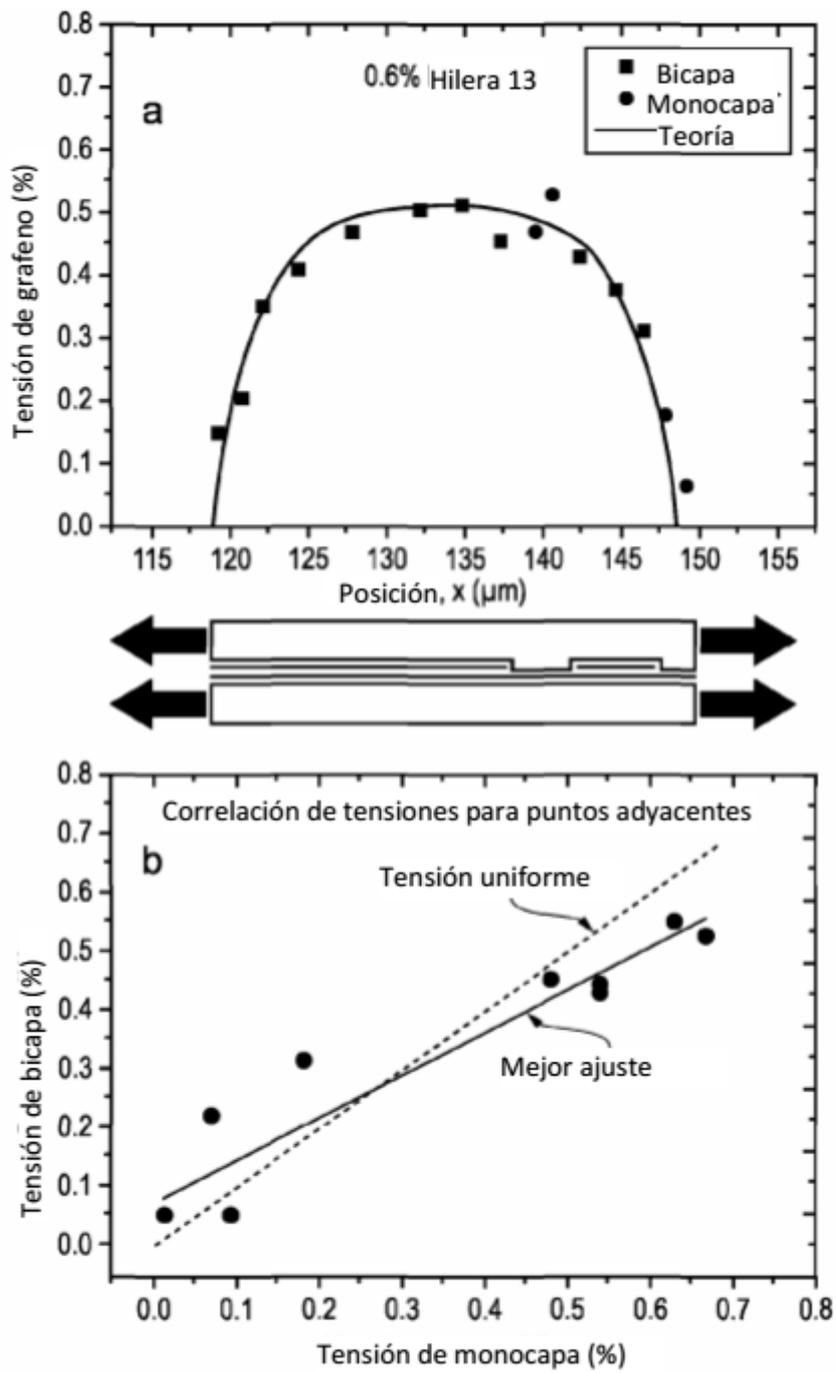


FIG. 7

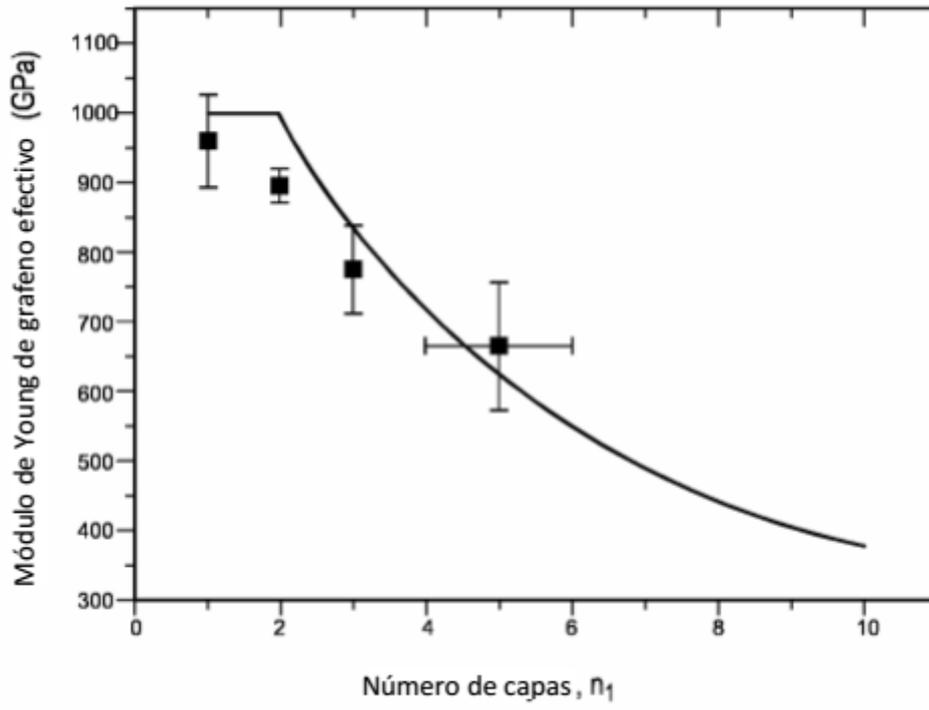


FIG. 8

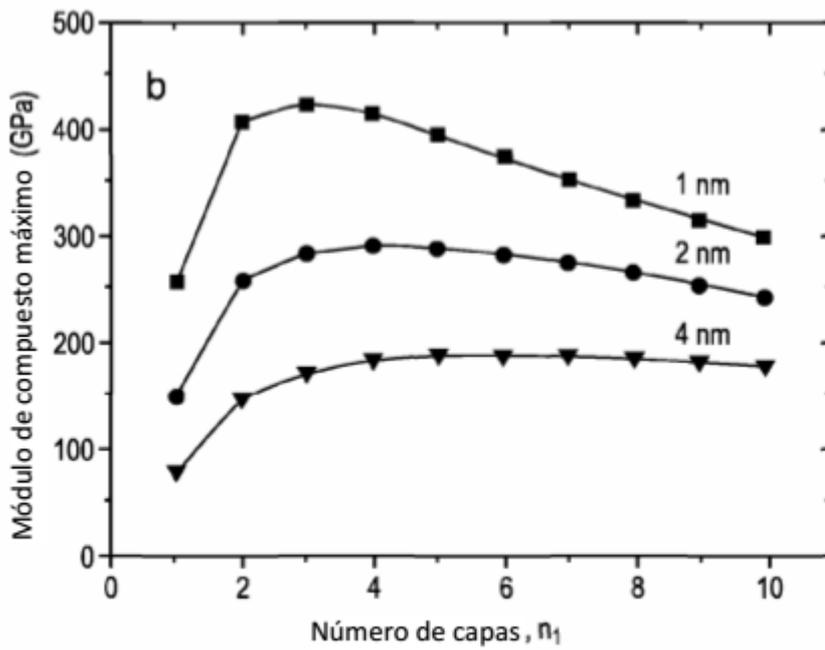
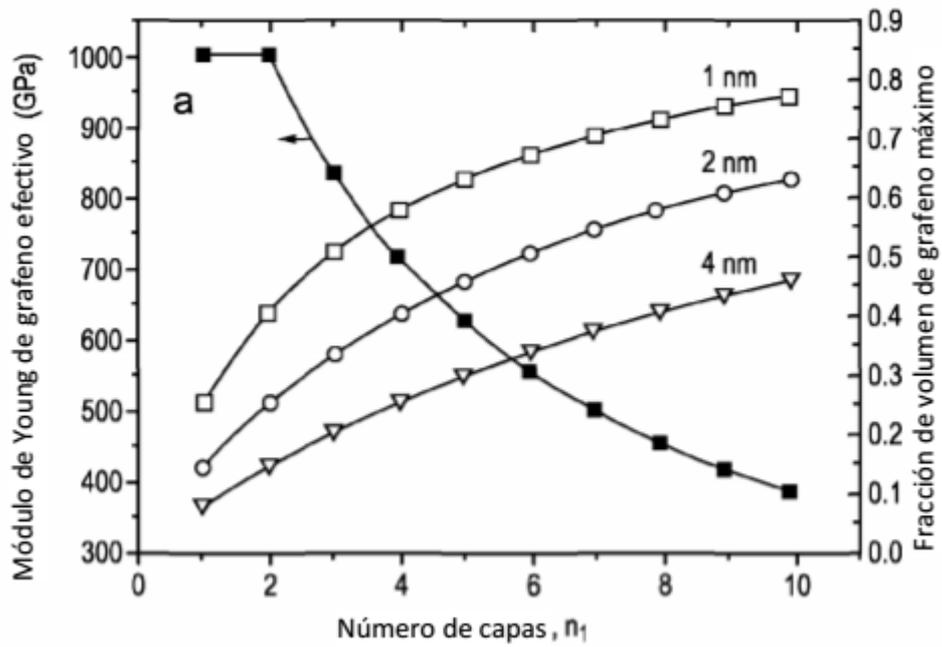


FIG. 9

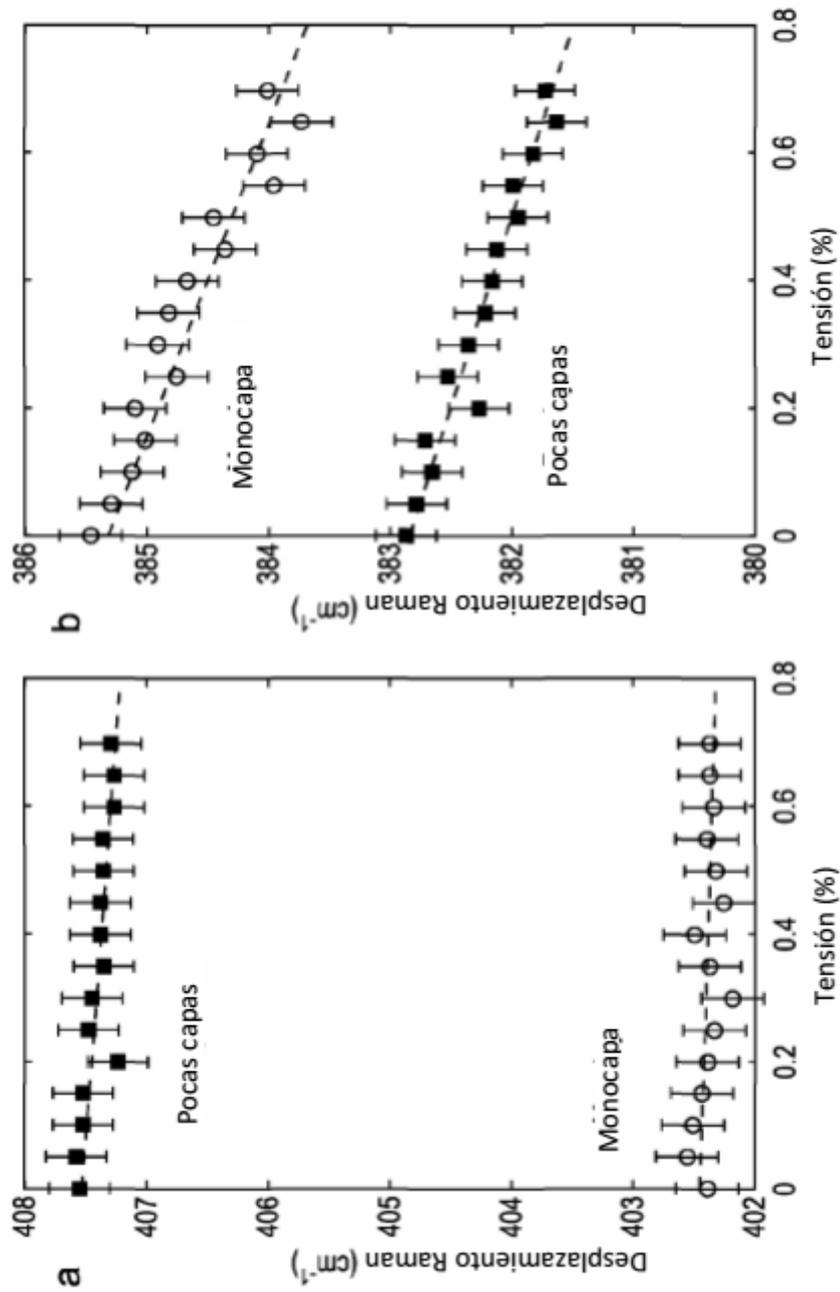


FIG. 10