UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE CAMINOS,
CANALES Y PUERTOS

UNIVERSIDAD
POLITÉCNICA
DE MADRID

CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

ESTRUCTURAS TRIDIMENSIONALES COMPUESTAS DE
MATERIAL INORGÁNICO Y GRAFENO MULTICAPA
OBTENIDAS MEDIANTE IMPRESIÓN DIRECTA

TESIS DOCTORAL

JUAN JOSÉ MOYANO SUBIRES

Graduado en Física

2020

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE MATERIALES
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE CAMINOS,
CANALES Y PUERTOS

UNIVERSIDAD
POLITÉCNICA
DE MADRID

CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

ESTRUCTURAS TRIDIMENSIONALES COMPUESTAS DE
MATERIAL INORGÁNICO Y GRAFENO MULTICAPA
OBTENIDAS MEDIANTE IMPRESIÓN DIRECTA

AUTOR **Juan José Moyano Subires**

Graduado en Física

DIRECTORES **María Isabel Osendi Miranda**

Doctora en Físicas

José Ygnacio Pastor Caño

Doctor en Físicas

Esta tesis doctoral ha sido financiada a través del contrato para formación de personal investigador (FPI) referencia BES-2016-077759 del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades obtenido en la convocatoria de 2016.

La investigación de esta tesis doctoral ha sido realizada en el Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV – CSIC) y desarrollada en el marco de los proyectos MAT2015-67437-R y RTI2018-095052-B-I00.

El autor agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y a la dirección del Instituto de Cerámica y Vidrio por permitir la realización de esta tesis.

A mi familia

*“Siempre fue mi Dios la ciencia
la razón, mi consejera
mi patria, la Tierra entera
el juez, mi propia conciencia”*

Anselmo Lorenzo (1841-1914)

Agradecimientos

Esta tesis es el resultado de tres años de intenso trabajo, de esfuerzo y dedicación durante los cuales, el apoyo de muchas personas ha sido clave para conseguir alcanzar todas las metas.

En primer lugar, quisiera agradecer a mi directora de tesis, la Dra. María Isabel Osendi, por confiar en mí para iniciar mi carrera investigadora en el grupo de Cerámica Técnica del ICV. Con ella he aprendido verdaderamente lo que significa ser investigador científico, lo importante que es ser minucioso con los resultados y a cuestionármelo todo sin dar nada por sentado.

Al resto del grupo de Cerámica Técnica darle las gracias por cómo me acogieron y me hicieron sentir uno más, por sus consejos y su apoyo: los doctores Manuel Belmonte, Pilar Miranzo, María Antonia Sainz, Ángel de Pablos y a Javier Llorente. Mención especial para la Dra. Cristina Ramírez por sus infinitos consejos y apoyo tanto dentro como fuera del laboratorio.

Gracias a mi tutor y codirector de la UPM, el Dr. José Ygnacio Pastor, por su asesoramiento y guía en los trámites académicos para la defensa de la tesis.

Un grand merci au Dr David Grosso pour m'avoir permis de rester dans son groupe à l'Université d'Aix-Marseille, où j'ai pu commencer le développement de structures en verre composite et dont les conseils ont été la clé du succès. Merci à tous mes collègues marseillais de m'avoir accueilli et de m'avoir fait sentir comme chez moi.

Quisiera agradecer al Dr. Iñaki García y al Dr. Juan José de Damborenea sus enseñanzas sobre las bases de la electrodeposición que llevamos a cabo en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas y por mostrarme el potencial de la técnica de micrografía de RX para ver el interior

las estructuras 3D sin destruirlas. Igualmente, agradecer al Dr. Mario Aparicio y a Miguel Gómez por su implicación en las medidas electroquímicas de las estructuras. Una mención especial para el Dr. Domingo Pérez por todas las medidas eléctricas que hemos realizado y por los consejos que han sido increíblemente útiles durante estos tres años.

Gracias a todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio, administración, técnicos e investigadores, especialmente a Alberto, Aida, Carmen y Esther. Quisiera agradecer muy especialmente a mis compañeros y compañeras de trinchera, las investigadoras e investigadores predoctorales en formación con las y los que he tenido la suerte de compartir despacho: Macarena, Laura, Eli, Sara (bis), Carlos, Ana, Mercedes, Patricia y Dani. Por supuesto a mis Muñecos: Jesús, Víctor Zapata, Ángel, Juli, Víctor Fuertes y Joaquín porque me han demostrado lo que valen tanto dentro como fuera del ámbito científico.

Agradecer a mis compañeros del otro lado de la calle: Leandro, Sandra, David, Leo, Unai, José, Enrique y Rebeca por acogerme cuando llegué al Campus de la Autónoma y convertirse en mis mejores amigos de Madrid. Juntos hemos reído, llorado y, sobre todo, mantenido la economía de Casa Labra. Espero que estos lazos que hemos formado durante estos tres últimos años no se rompan jamás.

Pero todo esto no hubiese sido posible sin el apoyo de mi familia. Las personas con las que tuve la inmensa suerte de llegar a este mundo. Agradecer a mis padres Juani y María por ser el espejo en el que me he mirado desde que he podido asomarme a él. Vosotros siempre decís que estáis orgulloso de mí, pero no os imagináis que mi única meta en la vida es ser al menos tan buena persona y tan trabajadora como lo sois vosotros. Gracias por apoyarme en todas las decisiones que he tomado en mi vida, por acompañarme, por estar ahí y mostrarme que la vida es alegría. Muchísimas gracias a mi tía Ana, mi segunda madre, sin la que, sencillamente, no podría estar escribiendo hoy mi tesis. No podría olvidarme de mi hermana, Adriana, la niña de la sonrisa infinita que, aunque llegó más de una decena de años

después que yo, me ha enseñado lo que es querer a la familia de forma incondicional. Os quiero familia, nunca podré agradecerlos todo lo que me aportáis.

Y, por último, agradecer el apoyo de una persona muy especial. A mi compañera de clase y de vida. Gracias por dejarme compartir contigo este viaje que dura ya diez años. Después de pensar y pensar qué escribir en estas líneas sobre ti he llegado a una conclusión tan clara como definitiva: No tengo palabras para describirte, porque no hay idioma tan perfecto y bello que pueda hablarse. Solo Elena, y Elena es todo.

Resumen

La impresión mediante extrusión de filamento (*robocasting*) es un método de impresión directa que permite el desarrollo de arquitecturas complejas diseñadas por ordenador mediante el depósito controlado y continuo del filamento extrudido por una fina aguja.

Utilizando de multicapas de óxido de grafeno (GO) y de grafeno (GNP) se han desarrollado estructuras autosoportadas en forma de red cúbica interconectada mediante el método de *robocasting*. Para ello, se han formulado diversas tintas -GO, GNP y mezclas de ambos- de base acuosa, utilizando dos sistemas de aditivos orgánicos, uno de carácter iónico (polielectrolitos) y otro aniónico (hidrogel), para conseguir un comportamiento reológico específico que permita tintas imprimibles. Dado que algunas tintas poseen gran cantidad de agua, el secado tras la impresión ha supuesto un reto importante, por lo que se han investigado varias rutas hasta conseguir un método idóneo que evita daños en las estructuras 3D. Ambos tipos de andamiajes grafénicos se han tratado térmicamente a temperaturas intermedias para eliminar la carga de polímero, aumentar la consistencia mecánica y en el caso de GO, favorecer su reducción.

Los andamiajes de GO reducidos se han elegido para el posterior desarrollo de materiales compuestos con diferentes matrices: cerámica, metálica y vítrea. Las estructuras con fase cerámica se obtienen por una ruta precerámica, utilizando la infiltración con un precursor polimérico líquido tipo polisilazano. Tras los tratamientos térmico de curado y pirólisis, se consigue una matriz amorfa del tipo SiCN sustentada por una red interconectada de nanoplaquetas de rGO, que reproduce fielmente la estructura impresa.

En el caso de la matriz metálica, se ha optado por electrodepositar con cobre las estructuras 3D de rGO consiguiendo así formar una fina capa de Cu alrededor de los rodillos, y también con nucleaciones de Cu en el interior.

De nuevo la estructura de este material compuesto heterogéneo reproduce el diseño original 3D.

Por último, en el caso de la fase vítrea, se emplearon soles de sílice y sílice con una pequeña cantidad de aluminio para infiltrar las estructuras. En este caso, el curado y gelificación se realizó por una vía química, para asegurar la integridad de la estructura durante el proceso.

Todas las estructuras compuestas desarrolladas se han analizado mecánicamente y eléctricamente, y comparando con las estructuras rGO originales, se han elaborado mapas de las propiedades de los mismos para favorecer la comparación. Finalmente, se han conducido experimentos que demuestran la utilidad de algunos de los compuestos 3D desarrollados como electrodo en supercondensadores, y como disipadores de calor.

Abstract

Filament extrusion printing (robocasting) is a direct printing method that allows the development of complex architectures designed by computer through the controlled and continuous deposit of the filament extruded by a fine needle.

Using multilayers of graphene oxide (GO) and graphene nano-platelets (GNP), self-supporting structures have been developed in the shape of an interconnected cubic network by using the robocasting method. To achieve this, various water-based inks have been formulated -GO, GNP and mixtures of both- using two systems of organic additives, one with an ionic character (polyelectrolytes) and an anionic one (hydrogel), in order to achieve a specific rheological behaviour that allows printable inks. Since some inks have a large amount of water, drying after printing has been an important challenge, so several routes have been investigated to achieve an ideal method that prevents damage to 3D structures. Both types of graphene scaffolds have been heat treated at intermediate temperatures to eliminate the polymer load, increase mechanical consistency and in the case of GO, favour its reduction.

Reduced GO scaffolds have been chosen for the subsequent development of composite materials with different matrices: ceramic, metallic and glassy. The structures with a ceramic phase are obtained by a preceramic route, using infiltration with a liquid polymeric precursor type polysilazane. After the thermal treatments of curing and pyrolysis, an amorphous matrix of the SiCN type is achieved, supported by an interconnected network of rGO nanoplatelets, which reproduces the printed structure.

In the case of the metal matrix, it has been decided to be electrodeposited with copper on the 3D structures of rGO, thus forming a thin layer of Cu around the rollers, and with Cu nucleations inside. Again, the structure of this heterogeneous composite material reproduces the original 3D design.

Finally, in the case of the vitreous phase, silica and silica soles with small amount of aluminium were used to infiltrate the structures. In this case, the course and gelation was carried out by a chemical route, to ensure the integrity of the structure during the process.

All developed composite structures have been analysed mechanically and electrically, and compared to the original rGO structures, maps of their properties have been developed to favour comparison. Finally, experiments have been developed to demonstrate the usefulness of some of the 3D compounds developed as an electrode in supercapacitors, and as heat sinks.

Índice

Resumen	XIII
Abstract	XV
Introducción	1
Objetivo	3
Capítulo 1: Fundamento teórico: el grafeno, impresión 3D y reología	5
1.1 El grafeno y materiales compuestos	7
1.1.1 Estructuras grafenoides: definición, producción y caracterización	7
1.1.2 Materiales compuestos con estructuras grafenoides	13
1.2 Métodos aditivos de impresión 3D	14
1.2.1 Técnicas de impresión de orden cero	16
1.2.2 Técnicas de impresión de orden dos	16
1.2.2.1 Manufactura por laminación	16
1.2.2.2 Estereolitografía	17
1.2.3 Técnicas de impresión de orden uno	18
1.2.3.1 Depósito de material fundido	18
1.2.3.2 Impresión directa de tinta (<i>robocasting</i>)	19
1.2.4 Impresión 3D con grafeno	25
1.2.4.1 Estructuras 3D compuestas con grafeno	25
1.2.4.2 Estructuras 3D de grafeno	33
1.3 Reología de tintas para impresión 3D por métodos directos	45
Referencias del capítulo	50
Capítulo 2: Estructuras tridimensionales de grafeno	61
2.1 Desarrollo de tintas de grafeno y óxido de grafeno	63
2.1.1 Tintas basadas en el sistema de aditivos compuesto PEI-PEG	63
2.1.2 Tintas basadas en un sistema de aditivos simple (Poloxamer 407)	67
2.2 Impresión de estructuras 3D mediante robocasting	73

2.3 Eliminación del agua contenida en las estructuras 3D	74
2.4 Tratamiento térmico de las estructuras 3D	81
2.5 Propiedades mecánicas de las estructuras 3D de GO y GNP tratadas	92
2.6 Propiedades eléctricas de las estructuras 3D de GO y GNP tratadas	101
Conclusiones del capítulo	106
Referencias del capítulo	106
Capítulo 3: Estructuras 3D compuestas de rGO/SiCN(O)	111
3.1 Infiltración de las estructuras con un polímero precerámico	113
3.2 Tratamiento de curado de las estructuras infiltradas	114
3.3 Evolución de las estructuras infiltradas tras la etapa de pirólisis	119
3.3.1 Pirólisis del polímero tras la curación	119
3.3.2 Evolución de las estructuras pirolizadas	121
3.4 Propiedades mecánicas de las estructuras compuestas grafeno/cerámico	131
3.5 Propiedades eléctricas de las estructuras compuestas grafeno/cerámico	137
Conclusiones del capítulo	140
Referencias del capítulo	140
Capítulo 4: Estructuras 3D compuestas de rGO y cobre	145
4.1 Electrodeposición de cobre sobre estructuras 3D de rGO	147
4.2 Resistencia mecánicas de las estructuras compuestas rGO/Cu	156
4.3 Propiedades eléctricas de las estructuras compuestas rGO/Cu	159
Conclusiones del capítulo	163
Referencias del capítulo	163
Capítulo 5: Estructuras 3D compuestas de rGO y matriz vítrea	165
5.1 Inclusión de fases vítreas en las estructuras 3D de rGO	167
5.1.1 Preparación de soles	167

5.1.2 Infiltración de estructuras 3D de rGO y tratamiento de curado del gel	168
5.1.3 Estudio de las estructuras compuestas tratadas	172
5.2 Propiedades mecánicas de las estructuras 3D de rGO y matriz vítrea	182
5.2 Propiedades eléctricas de las estructuras 3D de rGO y matriz vítrea	189
Conclusiones del capítulo	191
Referencias del capítulo	191
Capítulo 6: Aplicaciones	197
6.1 Dispositivos de almacenamiento de energía (Condensadores)	198
6.2 Dispositivos de protección térmica	206
6.3 Dispositivos para disipación de calor	210
6.3.1 Disipación por convección y radiación	211
6.3.2 Disipación por conducción	213
Conclusiones del capítulo	218
Referencias del capítulo	219
Conclusiones finales	223
Anexo A: Técnicas experimentales de impresión y caracterización	225
A.1 Estabilidad de las suspensiones	227
A.2 Medidas reológicas de las tintas desarrolladas	227
A.3 Impresión de estructuras 3D y tratamientos	229
A.3.1 Impresión 3D	229
A.3.2 Tratamientos	230
A.3.2.1 Tratamientos térmicos de las estructuras de GO y GNP	230
A.3.2.2 Tratamientos térmicos de las estructuras rGO/PSZ	231
A.3.2.3 Tratamientos de curado de las estructuras rGO/Si y rGO/SiAl	231
A.4 Caracterización estructural y composicional	232
A.4.1 Microscopía electrónica de barrido	232
A.4.2 Tomografía 3D computerizada	232
A.4.3 Microscopía Raman confocal	233
A.4.4 Difracción de rayos X	234

A.4.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	235
A.4.6 Análisis elemental	235
A.4.7 Fluorescencia de rayos X	236
A.4.8 Superficie específica y tamaño de poro	236
A.5 Medidas eléctricas	237
A.5.1 Conductividad eléctrica	237
A.5.2 Medidas electroquímicas	238
A.6 Medidas térmicas	240
A.6.1 Cámara fototérmica	240
A.6.2 Microscopía de calefacción	241
A.7 Resistencia mecánica a la compresión	242
Referencias del anexo	244
Anexo B: Materiales de partida	247
B.1 Materiales de grafeno	249
B.1.1 Óxido de grafeno	249
B.1.2 Nanoplaquetas de grafeno	249
B.2 Aditivos poliméricos de las tintas	249
B.3. Precursores (cerámicos y vítreos) de tipo polimérico	251
B.4 Precursor metálico (cobre)	251
Anexo C: Modelo de resistencias y conductividad eléctrica de estructuras rGO/Cu	253
Referencias de la tesis	257

Introducción

El grafeno se ha consolidado como el material 2D más estudiado en los últimos 20 años como evidencia el creciente número de publicaciones sobre este material en dicho periodo (Fig. I); interés atribuible al aislamiento por vez primera de un material monocapa estable, y a su combinación única de propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas. En consecuencia, el conocimiento fundamental sobre este material es profundo y exhaustivo, por lo que en el presente las investigaciones sobre este material se focalizan en la fabricación a escala industrial y paralelamente en la transferencia industrial de las aplicaciones más relevantes.

Figura I. Evolución del número de publicaciones sobre grafeno entre los años 2001 – 2019. Datos extraídos de *Web of Science*.

Paralelamente, han crecido en importancia los métodos de organización de este material típicamente bi-dimensional en estructuras tridimensionales manejables, con la finalidad de investigar su eficacia en otros usos, aparte de la microelectrónica o las pantallas flexibles; en concreto, para aplicaciones en almacenamiento y producción de energía, en tratamiento de aguas, como absorbente de contaminantes, catálisis, sensores de gas/biomédicos, etc. En este ámbito, las tecnologías de manufactura aditiva se presentan como idóneas, ya que, permiten el desarrollo de materiales con arquitectura diseñada, y adaptable a la finalidad, con desperdicio mínimo de material. Los métodos igualmente han despertado un inusitado interés en la comunidad científica, aumentando exponencialmente el número de publicaciones científicas sobre el tema en los últimos veinte años (Fig. II).

Figura II. Evolución del número de publicaciones sobre manufactura aditiva entre los años 2001 – 2019. Datos extraídos de *Web of Science*.

Por otro lado, el sector industrial ha prestado una gran atención a la manufactura aditiva, ya que se presenta como una herramienta muy versátil para desarrollar objetos de forma compleja en una amplia gama de materiales. Según los datos aportados por la consultora Frost & Sullivan para la Plataforma Tecnológica Europea en Manufactura Aditiva (AM Platform) se espera que para 2025 el volumen de mercado relacionado con la manufactura aditiva sea de 21.500 millones de dólares, lo que supone un incremento de 4 veces el volumen de negocio de 2015 con un crecimiento anual (CAGR) del 15%. Los sectores donde las técnicas de manufactura aditiva tendrán mayor impacto serán el mercado de la electrónica (28%) y la automoción (20%), seguidos por el sanitario (16%) y el aeroespacial (15%) (Fig. III).

Figura III. Evolución esperada del volumen de negocio, en dólares, desde 2015 a 2025 relacionado con la manufactura aditiva y sectores con mayor impacto. Fuente: *Frost & Sullivan Consulting*.

La investigación presente pretende unir estos dos campos, enfocándose por tanto en la fabricación aditiva de materiales grafénicos, y empleando las estructuras desarrolladas como *soporte* para crear nuevas estructuras compuestas, utilizando diversos métodos de fácil implementación, como la infiltración y curado de polímeros pre-cerámicos o la infiltración y gelificación de soles, o bien la electrodeposición de metales. Se han conseguido así estructuras complejas con matrices tanto vítreas como cerámicas o metálicas, y se han estudiado diferentes propiedades tecnológicas y analizado su posible uso en aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de energía o con la disipación térmica. Se ha profundizado en algunos aspectos de estas estructuras, pero dada su variedad destaca fundamentalmente la versatilidad de la metodología propuesta, que no se cierra en este trabajo, sino que se multiplica en un abanico de diversidad y posibilidades futuras.

Objetivo

El objetivo de esta tesis es el desarrollo y estudio de arquitecturas complejas compuestas de una matriz (cerámica, metálica o vítrea) y de una estructura común de material grafénico, obtenida por impresión directa utilizando tintas coloidales.

Capítulo 1

*Fundamento teórico:
El grafeno, impresión 3D y reología*

1.1 El grafeno y materiales compuestos

1.1.1 Estructuras grafenoides: definición, producción y caracterización

Durante el siglo XX múltiples estudios surgieron en el ámbito de la física del estado sólido, sobre un nuevo material compuesto por una monocapa de átomos de carbono formando una red hexagonal: el grafeno [1]–[3]. Fue en 2004 cuando los investigadores Andre Geim y Konstantin Novoselov consiguieron aislar por primera vez capas de grafeno [4]. La física de materiales consiguió así un nuevo material con el que desarrollar un nuevo campo de estudio, los materiales 2D [5].

El grafeno, alótropo bidimensional del carbono, presenta unos enlaces covalentes fuertes con hibridación tipo sp^2 entre los átomos que componen su red. Partiendo de la configuración electrónica fundamental del carbono [He] $2s^2 2p^2$ se produce una hibridación sp^2 al disponerse en una configuración tipo grafeno. Orbitales $2s$ se combinan con los $2p_x$ y $2p_y$ formando enlaces tipo σ , en ángulos de 120° , altamente energéticos y estables que unen entre sí los átomos de la red en un plano bidimensional [6]. Estos enlaces fuertes son los responsables de las propiedades mecánicas del grafeno. El orbital $2p_z$ restante, con simetría π , queda deslocalizado, confiriendo al grafeno unas extraordinarias propiedades electrónicas y siendo los responsables de establecer los niveles de la banda de conducción y de valencia [6], [7]. Su estructura cristalina (Fig. 1.1a) se define como una red de Bravais 2D formadas por dos átomos no equivalentes (A, B) por celda unidad [8].

Figura 1.1. a) Red de grafeno con la celda unidad marcada con línea discontinua formada por dos átomos no equivalentes (A y B) y los vectores de red a_1 y a_2 [9]. b) Zona de Brillouin de la celda unidad con los vectores de red recíproca b_1 y b_2 y los puntos de alta simetría M, Γ , K y K' [8].

Los vectores de red a_1 y a_2 de la celda unidad definen un sistema ortogonal donde la distancia entre átomos vecinos es $\sim 1.42 \text{ \AA}$ [8] (Fig. 1.1a).

$$a_1 = \left(\frac{3a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}\right) \quad a_2 = \left(\frac{3a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) \quad (\text{Ec. 1.1})$$

De igual forma, su red recíproca (Brillouin) muestra dos sub-redes triangulares con los puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin (M, Γ , K y K') definida por los vectores b_1 y b_2 [8]:

$$b_1 = 2\pi \left(\frac{1}{3a}, \frac{\sqrt{3}}{3a}\right) \quad b_2 = 2\pi \left(\frac{1}{3a}, -\frac{\sqrt{3}}{3a}\right) \quad (\text{Ec. 1.2})$$

El grafeno es considerado como un semiconductor de gap cero, ya que las bandas de conducción y de valencia coinciden con el nivel de Fermi en los puntos de alta simetría (K, K') [10], [11], formando los denominados conos de Dirac donde la masa de los portadores se puede considerar nula [7] (Fig. 1.2). Esto confiere a los portadores la capacidad de moverse a altas velocidades sin perder energía, lo que dota al grafeno de una alta movilidad electrónica ($15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), lo que se traduce en una elevada conductividad eléctrica [4].

Figura 1.2. Bandas de energía en el grafeno. Las líneas azules se corresponden con los enlaces π y las rojas con los enlaces tipo σ . Imagen modificada [7].

Siendo el grafeno un material 2D, es posible obtener estructuras de más baja dimensionalidad, mediante transformaciones homomorfas del plano, y de mayor dimensión, simplemente apilando láminas de grafeno [5]. Así, se obtienen estructuras tipo fullereno (0D), nanotubos (1D) enrollando el grafeno sobre sí mismo y grafito (3D) (Fig. 1.3).

Figura 1.3. Alótropos del carbono obtenidos a partir de grafeno. Imagen modificada [5].

Los métodos de obtención del grafeno son diversos: exfoliación mecánica, en medio líquido, depósito químico en fase vapor (CVD) a partir de metano, crecimiento por epitaxia sobre cristales de SiC, etc. El grado de pureza y el tamaño de la hoja grafeno conseguidos están determinados por el método de síntesis elegido.

El método de exfoliación mecánica (*scotch*) es el proceso por el que Gleim y Novoselov [4] consiguieron aislar por primera vez una monocapa de grafeno. Consiste en la laminación progresiva de una pieza 3D de carbono hasta alcanzar un espesor atómico. La técnica, altamente costosa y limitada en producción, es la que produce el grafeno de mayor calidad.

La técnica de depósito en fase vapor (CVD, en inglés) se sitúa como el método de obtención de un grafeno de mayor calidad a un precio asequible, donde es posible controlar con gran precisión el número de capas crecidas. La técnica se fundamenta en la descomposición térmica de hidrocarburos y la deposición ordenada de los átomos de carbono sobre sustratos metálicos, generalmente cobre, níquel o rutenio. Esta técnica presenta una complicación al tratar de transferir el grafeno crecido sobre el sustrato metálico a otra superficie para trabajar con él.

Aunque menos extendido, la descomposición térmica de SiC, desde nanopartículas [12] a plaquetas [13], incluso sobre sustratos monocristalinos [14] y estructuras porosas 3D [15], produce en su superficie nanotubos de grafeno, incluso capas epitaxiales de grafeno [14], [16].

El elevado coste de su producción a alta escala hace indispensable tomar rutas alternativas mucho más económicas en detrimento de una alta calidad en el material final. Estas rutas pasan por utilizar materiales grafiticos oxidados para obtener un material final lo más parecido a la red hexagonal pura de átomos de carbono.

Métodos como la exfoliación en fase líquida son capaces de producir grandes cantidades de copos de grafeno a partir de grafito. El método consiste en crear una dispersión de láminas de grafito en un medio líquido y exfoliarlo (superar las fuerzas atractiva de van del Waals entre capas) mediante sonicación. El medio dispersivo ha de tener las propiedades necesarias para mantener la solución estable, evitando la re-agregación [17]. En esta línea diferentes hidrocarburos policíclicos aromáticos como el hexafluorobenceno han sido usado como disolventes con éxito [18].

Una variación de este método consiste en exfoliar grafito previamente funcionalizando con oxígeno. El método de Hummers [19] describe el proceso para oxidar el grafito, mediante un ataque ácido empleando NaNO_3 , H_2SO_4 y KMnO_4 , generando enlaces hidroxilos e epóxidos sobre la superficie y grupos carboxilos y carbonilos en los bordes, dotando de un alto carácter hidrofílico al material, al contrario de lo que ocurre en el grafeno. Por último, se produce una exfoliación entre capas mediante sonicación, obteniendo láminas de óxido de grafeno (GO), con átomos de carbono dispuestos en una configuración similar al grafeno, pero con diferentes grupos funcionales oxigenados anclados en la red hexagonal.

El óxido de grafeno resultante presenta un carácter aislante debido a la pérdida de su red de enlaces tipo π y formación de distintos grupos funcionales oxidados [20]. Mediante la reducción del GO es posible eliminar muchos de estos grupos y recuperar la funcionalidad eléctrica. Para ello existen dos vías principales, la química y la térmica. La reducción química con hidracina ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$) es el método más extendido para reducir dispersiones acuosas de óxido de grafeno, debido a que no presenta actividad con el agua. Una de las desventajas de este método es la aparición de enlaces covalentes entre el grafeno y nitrógeno que producen un dopado tipo-n del material. Por otro lado, la reducción térmica del GO se produce al someter al material a temperatura por encima de los 1000°C , en una atmósfera reductora (Ar, N). La mayoría de las especies oxigenadas son eliminadas durante este proceso, siendo los

grupos epóxidos los más difíciles de eliminar, así como los grupos carbonilos localizados en los bordes de la red [21].

Los métodos de síntesis de grafeno a partir de GO producen un material de más baja calidad (defectos en la red) que métodos como la exfoliación mecánica, en medio líquido o el CVD pero los costes de su producción son mucho menores, estableciéndose como una opción asumible a escala industrial [17].

La calidad del grafeno producido puede ser determinada mediante la espectroscopía Raman [22], que también es una herramienta efectiva para determinar la estructura, la cantidad de defectos en la red cristalina, las tensiones que afectan a la red y el dopaje de la misma.

Figura 1.4. Bandas principales (D, G y 2D) del espectro Raman del grafeno [11].

De entre todos los modos y movimientos vibracionales del grafeno [9], solo el modo doblemente degenerado E_{2g} , asociado a la vibración de los átomos en el plano del grafeno, es activo en Raman. Este modo produce una banda en torno a 1580 cm^{-1} , denominada banda G (Fig. 1.4) asociada a una dispersión de primer orden, doblemente degenerada, con momento transferido $q \sim 0$ (Fig. 1.6) [10], [22]. Esta banda es sensible al dopaje, desplazándose a mayores números de onda.

Otra banda característica del espectro Raman de los materiales carbonáceos aparece a $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, banda D (Fig. 1.4), asociada a la pérdida de simetría de la red y proporcionando

información sobre la cantidad de defectos presentes. Esta banda está también asociada a la presencia de bordes en el grafeno [11]

Al doble de la frecuencia de la banda D se encuentra la banda 2D, $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 1.4). La forma e intensidad de esta banda informa del número de capas que componen la estructura, para apilamientos de menos de 5 capas [23]. A medida que este número aumenta se pierde simetría e intensidad en la banda 2D, como puede verse en la Figura 1.5 al comparar las bandas D y 2D correspondientes al grafito y el grafeno. Para un grafeno monocapa la intensidad de esta banda es aproximadamente 4 veces mayor que la banda G mientras que para el grafito el pico 2D está formado por dos componentes $2D_1$ y $2D_2$ con una intensidad de aproximadamente $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ del pico G [23].

Figura 1.5. Bandas G y 2D del espectro Raman del grafito y grafeno bajo una excitación de 514 nm.

Imagen modificada [24]

Tanto la banda 2D como la D se producen por un proceso de dispersión Raman de segundo orden. En el caso de la 2D la dispersión se produce cerca del punto de alta simetría K entre dos fonones ópticos transversales al plano de átomos de carbono, mientras que la dispersión en la banda D es causada entre un fonón transversal al plano del grafeno y un defecto (Fig. 1.6) [11], [22], como se representa en el esquema de la Fig. 1.6.

Figura 1.6. Procesos asociados a los modos de vibración de cada una de las bandas G, D y 2D del espectro Raman del grafeno. Imagen modificada [11]

La estructura de bandas de los enlaces π en el grafeno y la formación de los conos de Dirac en el punto K hacen que los modos observados D, G y 2D sean resonantes para cualquiera de las excitaciones láser usualmente empleadas en espectroscopía Raman [25]. Sin embargo, la frecuencia de excitación determina el momento transferido en los procesos asociados a la aparición de las bandas D y 2D, observándose cambios en la posición de estas bandas en el espectro Raman [26].

La relación de intensidades (en área) entre las bandas D y G (I_D/I_G) se utiliza para estimar la presencia de defectos en la red de grafeno. Al aumentar el número de defectos, vistos como la rotura de enlaces sp^2 , anillos irregulares, anclaje de grupos funcionales en la red o incluso los propios bordes de la red, aumentando la anchura de los picos D y G y la relación I_D/I_G [27]. Complementariamente, la relación entre las bandas 2D y G (I_{2D}/I_G) se emplea para determinar la regularidad de la red de átomos de carbono, proporcionando información sobre la calidad de los dominios de grafeno [27].

Por tanto, tanto las relaciones I_D/I_G y I_{2D}/I_G proporcionan información sobre la estructura y calidad del grafeno a partir de su espectro Raman.

1.1.2 Materiales compuestos con estructuras grefenoides

Por las propiedades de este material, su uso se ha extendido en el desarrollo de materiales compuestos. Su alta conductividad eléctrica permite desarrollar materiales conductores a partir de matrices aislantes o bien mejorar su conductividad. Los altos valores de dureza, módulo elástico y resistencia mecánica que presenta el grafeno, en todas sus

formas homomorfas (GO, GNP, CNT) añade un refuerzo mecánico al incluirlo en matrices de distinta naturaleza, obteniendo generalmente compuestos más resistentes y tenaces [28], [29]. La conductividad térmica del grafeno, y en concreto la gran anisotropía que presentan estructuras como los nanotubos de carbono, permite no solo variar la conductividad térmica de las matrices a las que son añadidos sino controlar, mediante la alineación de las plaquetas o nanotubos, la dirección de la propagación del calor.

Aunque las aplicaciones del grafeno son numerosas, hay dos grupos bien diferenciados: como material en aplicaciones electrónicas en forma de lámina delgada embebidos en circuitos impresos de tamaño reducido (microelectrónicas, pantallas, dispositivos móviles) y otro como reforzante en materiales compuestos con diferentes matrices (cerámicas, vítreas, metálicas y poliméricas).

Sin embargo, recientemente han despertado mucho interés los métodos para conseguir estructuras 3D a partir de materiales 2D, como el grafeno, [30], para usos en aplicaciones tales como condensadores [31]–[33], catalizadores [34], [35] y sensores [36], [37]. Así se han investigado métodos para crear grafeno en forma de esponjas, aerogeles y estructuras 3D con arquitectura definida obtenidas por impresión [38]–[40].

1.2 Métodos aditivos de impresión 3D.

A lo largo de los últimos años, las tecnologías de impresión 3D han conseguido situarse como uno de los sistemas de conformado de materiales de mayor interés. Mediante estas técnicas es posible desarrollar piezas con geometrías complejas facilitando el prototipado y disminuyendo los costes. Al contrario que en las técnicas de mecanizado (*top – down*), la manufactura aditiva se basa en la obtención de estructuras a partir de la superposición de capas de material siguiendo un modelo previamente fijado (*bottom – up*). De forma general, el proceso de obtención de estructuras comienza con el diseño de este modelo mediante un software de diseño 3D, más conocidos como herramientas CAD (*Computer-Aided Desing*), y su posterior vectorización. El modelo CAD vectorizado es dividido en capas mediante un software específico y enviado al equipo de impresión 3D para su conformado (Fig. 1.7). Por tanto, la versatilidad de este tipo de sistemas de conformado es muy amplia, pudiendo desarrollar estructuras de gran dimensión o sistemas micrométricos muy precisos.

Figura 1.7. Proceso general de diseño y fabricación de estructura por métodos de impresión 3D.

Imagen modificada [41]

La polivalencia de este tipo de métodos de conformado 3D con diferentes materiales permite trabajar con metales, cerámicos, polímeros (plásticos), vidrios, etc, en función del tipo de tecnología de impresión empleada.

Según Travitzky y col. [42] es posible establecer una clasificación de los distintos métodos de impresión en 3D en función de cómo se crean las capas que componen el modelo: puntos discretos (técnicas de impresión de orden cero), filamentos (orden uno) o formando directamente la capa completa (orden dos) (Fig. 1.8).

Figura 1.8. Clasificación propuesta en Travitzky y col para los métodos de manufactura aditiva en función de la forma del material inicial [42].

1.2.1 Técnicas de impresión de orden cero.

Las técnicas de impresión de orden cero, generalmente, se emplean para la formación de estructuras 2D sobre sustratos planos. Dentro de estas, la más conocida es la técnica de inyección de tinta (*inkjet printing*) en la que se emplean soluciones diluidas del material dejándola caer gota a gota sobre sustratos (Fig. 1.9). La extrusión de estas tintas se realiza a través de una boquilla cuya abertura está controlada por un sistema piezoeléctrico que determina tanto la frecuencia de salida de las gotas como su tamaño.

Figura 1.9. Esquema de un sistema de manufactura por inyección de tinta. Imagen modificada [43].

1.2.2 Técnicas de impresión de orden dos.

1.2.2.1. Manufactura por laminación

Dentro de las técnicas de orden dos se encuentra la manufactura por laminación (LOM, *laminated object manufacturing*). En esta técnica creada, por Helisys Inc. en 1995, se coloca una lámina del material y se recorta, mediante una fuente láser o sistemas mecánicos, siguiendo la forma de la capa del diseño 3D. Cuando se acaba con una capa se vuelve a colocar una nueva lámina del material y se repite el proceso (Fig. 1.10). Para poder unir cada una de las capas, las láminas incluyen un termoadhesivo en una de sus caras que se funde al pasar un rodillo caliente sobre ellas. El negativo de la capa cortada permanece en la plataforma ayudando a sustentar el modelo durante el proceso.

Figura 1.10. Esquema de un sistema de manufactura por laminación. Imagen modificada [44].

Loung y col. presentaron una modificación de este sistema para poder desarrollar estructuras compuestas de grafeno de tipo esponja con una arquitectura macroscópica definida [45]. Para ello, incluyeron otra fuente de luz láser capaz de producir grafeno a partir de láminas de poliimida (PI). Así mientras una fuente de luz láser transforma la lámina de PI en grafeno, la otra fuente láser corta la lámina con la forma de la capa.

1.2.2.1. Estereolitografía

La estereolitografía (SLA) es probablemente la técnica de manufactura aditiva de orden dos más empleada. Esta técnica, creada por 3D Systems Inc. en 1988, se basa en la curación de foto-resinas líquidas. Sobre una plataforma móvil inmersa en una resina líquida fotocurable, que es solidificada mediante el paso de una luz láser generalmente en el rango del ultravioleta, se crean capas siguiendo el patrón previamente definido (Fig. 1.11a). Cuando se termina de curar una capa de resina, la plataforma baja haciendo que el modelo se cubra de nuevo por la resina, pudiendo consolidar una nueva capa. El tipo de resina y el tamaño del haz láser determinan el espesor mínimo de la capa que suele situarse en el rango de 1 – 100 μm [46], [47]. En este proceso de curado es necesario prestar especial atención al tamaño de las partículas que componen la resina ya que partículas de gran tamaño pueden provocar efectos de dispersión del haz láser que se traducen en desperfectos y pérdida de definición en

la capa. Además, la buena dispersión de las partículas en la resina y un bajo índice de refracción son elementos clave para un buen resultado en el objeto final. La curación mediante el haz láser permite no solo crear capas completas sino formar filamentos siguiendo un patrón. Por ello, esta técnica de manufactura puede considerarse tanto de orden dos como de orden uno.

Una modificación de esta técnica es la llamada sinterización selectiva por láser (SLS, *selective laser sintering*). Este método emplea polvos de diferente naturaleza (cerámicos, metálicos, polímeros) en lugar de la resina fotocurable. El láser se encarga de sinterizar (en el caso de los cerámicos) o fundir (metales y polímeros) capas sucesivas de polvo que se van depositando sobre el modelo (Fig. 1.11b). Al igual que en el SLA, el sistema de SLS incorpora una plataforma móvil sobre la que se va conformando el objeto.

Figura 1.11. Esquemas de los sistemas de manufactura por estereolitografía (a) y su modificación para emplear polvos (b). Imagen modificada [48].

1.2.3 Técnicas de impresión de orden uno.

1.2.3.1. Depósito de material fundido

La técnica de depósito de material fundido (FDM, *fused deposition modelling*) fue patentada en 1994 por Scott Crump [49]. El material empleado, tradicionalmente plásticos o metales, son fundidos y extrudidos a través de una boquilla, obteniendo un filamento que se solidifica al depositarse sobre el sustrato o sobre una capa anteriormente conformada (Fig. 1.12). La altura de la capa viene determinada por el diámetro de la boquilla extrusora.

Actualmente es posible encontrar dos configuraciones diferentes para construir el modelo 3D: existen equipos en los que la plataforma permanece fija mientras que el extrusor está montado sobre un brazo móvil que se desplaza por un plano X-Y paralelo a la plataforma y en Z para crear una nueva capa, y también existen equipos en los que el extrusor está fijo y es la plataforma la que se desplaza en las tres direcciones para crear la estructura. Generalmente el material de partida se encuentra en forma de filamento y, mediante un servomotor, es introducido en el extrusor caliente de forma que el caudal de entrada de material sólido sea igual que el de salida fundido. La temperatura del extrusor juega un papel importante ya que debe ser mayor a la temperatura de fusión, pero no superar ciertos valores a los que el material se degrada.

Figura 1.12. Esquema del sistema de depósito de material fundido. Imagen modificada [50].

El sistema de manufactura FDM está ampliamente extendido por su simplicidad en cuanto al número de componentes que lo conforman. Por ello existen multitud de trabajos en los que se emplea este equipo. Por ejemplo, en un trabajo de 2019, Waheed y col. emplean el FDM para producir piezas de un material compuesto de microdiamante y acrilonitrilobutadieno-estireno (ABS) con buenas propiedades mecánicas y conductividad térmica elevada [51].

1.2.3.2. Impresión directa de tinta (*robocasting*)

El sistema de impresión 3D por impresión directa de tinta fue diseñado en los Laboratorios Nacionales de Sandia (EE.UU.) en 1996 y ha sido el sistema de impresión 3D

empleado en esta Tesis Doctoral. Al igual que en el sistema FDM, la impresión directa de tinta produce filamentos continuos de material (rodillos), conformando una pieza 3D capa a capa de forma continua (Fig. 1.13). A diferencia del sistema FDM, la impresión directa de tinta, también conocido como *robocasting*, emplea suspensiones coloidales (tintas) en lugar de filamentos sólidos. Una ventaja de este sistema es que permite la extrusión a temperatura ambiente. Las tintas se cargan en una jeringa y mediante la aplicación de una presión al émbolo se consigue la extrusión de la tinta a través de una punta (agujas) de impresión.

Figura 1.13. a) Esquema de impresión mediante *robocasting* [52]. b) Imagen tomada durante la impresión de una de las estructuras desarrolladas en esta Tesis con la misma técnica.

La altura de las capas que conforman la estructura vendrá determinada por el diámetro de la aguja de impresión, típicamente entre 100 – 1000 μm [53] aunque Duoss y col. han reportado la impresión de tintas de compuestos de titanio (alcóxidos) utilizando puntas de hasta 5 μm [54].

La jeringa se monta sobre un brazo móvil que la desplaza en un plano paralelo al sustrato donde se imprimen las piezas, mientras que un pistón se desplaza hacia abajo el émbolo de forma continua. La velocidad con la que sale la tinta por la punta de impresión ha de ser igual a la velocidad con la que el brazo se desplaza sobre el sustrato (definida por el usuario) donde se imprime la pieza. El desplazamiento del pistón se ajusta para que la velocidad de salida de la tinta sea la adecuada a partir de una ley de continuidad:

$$\phi_{jeringa} \cdot v_{pistón} = \phi_{punta} \cdot v_{punta} \quad (\text{Ec. 1.3})$$

Donde $\Phi_{jeringa}$ y Φ_{punta} son los diámetros de la jeringa y la aguja de impresión, $v_{pistón}$ la velocidad con la que se desplaza el pistón y v_{punta} la velocidad con la que sale la tinta por la aguja de impresión.

En la Figura 1.14 se muestra el equipo de *robocasting* empleado. Este sistema de manufactura permite la impresión de estructuras en aire y también inmersas en un medio oleoso (generalmente aceite de parafina) que, en tintas muy concentradas, evita que la aguja se tape y haya un flujo de tinta continuo. Si se opta por este método será necesario realizar tratamientos térmicos para eliminar estos aceites de la estructura, lo que puede dañarla.

Figura 1.14. Equipo de impresión directa de tinta (*robocasting*) empleado en esta tesis, situado en el Instituto de Cerámica y Vidrio – CSIC de Madrid.

Las propiedades reológicas de la tinta son el factor más crítico para poder imprimir correctamente. Las tintas deben tener un comportamiento reológico tipo pseudo-plástico, es decir, deben comportarse como un sólido en condiciones de reposo y comenzar a comportarse como un líquido a altas velocidades de cizalla permitiendo así su extrusión a través de las agujas de impresión. En realidad, el cambio de comportamiento sólido – líquido de las tintas tiene lugar en las capas más próximas a las paredes internas de la aguja, donde la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) es más alta por el rozamiento con las paredes, mientras que en el centro de esta, la tinta permanece sólida (Fig. 1.15a), estableciéndose un gradiente de velocidades de cizalla del tipo $\dot{\gamma} = f\left(\frac{x}{R}\right)$, donde R es el diámetro de la aguja y x la distancia desde el eje central de ésta (Fig. 1.15b) [55].

Figura 1.15. a) Mapa de distribución de velocidades de cizalla calculadas durante el depósito de un filamento de una tinta con viscosidad 100 Pa s con un diámetro de aguja de 254 μm y velocidad de impresión 5 mm s^{-1} . Imagen modificada de [56]. b) Esquema de distribución de velocidades de cizalla en función de la distancia al centro del cilindro, producidos por el rozamiento de un flujo laminar con las paredes de éste. Imagen modificada de [57].

Para conseguir este comportamiento pseudo-plástico en la tinta generalmente se emplean diferentes aditivos poliméricos que producen las condiciones de flujo necesarias. El medio empleado es generalmente agua, y las tintas deben tener la máxima concentración de sólidos en suspensión, manteniendo su estabilidad y homogeneidad. El empleo de polielectrolitos que actúan como surfactantes, modificando la carga superficial de las partículas, aparte del efecto estérico, y favorecen la dispersión permitiendo aumentar la concentración de partículas, es una de las rutas habituales. Normalmente se añade un polielectrolito de carga contraria que reduzca las fuerzas de repulsión entre las partículas para producir un gel coloidal [58]. Una vez que se obtiene una tinta con un correcto comportamiento pseudo-plástico es conveniente incorporar un agente viscosificante (típicamente metilcelulosa o polietilenglicol) que aporta estabilidad al gel y evita la separación de fases durante la impresión, además de dotar de mayor resistencia a la pieza impresa (en verde).

Como puede comprobarse, la reología juega un papel muy importante en la formulación de tintas para la impresión mediante *robocasting*. Por ello se ha dedicado un

apartado (Capítulo 1.3) donde se analizan el comportamiento en condiciones de flujo de las tintas.

Este sistema de impresión 3D ha sido ampliamente empleado para el desarrollo de estructuras cerámicas. J. Cesarano fue pionero en emplear este sistema de impresión utilizando tintas de circonato-titanano de plomo, un compuesto con una alta respuesta piezoeléctrica [59]. Posteriormente, Jennifer A. Lewis, una de las coautoras de este estudio, publicó el que se considera el artículo más relevante en el estudio de impresión de estructuras cerámicas mediante *robocasting*, en que se establecen las bases teóricas de la técnica [58]. Con este método se han impreso cerámicas como el carburo de silicio [60], [61], nitruro de silicio [62], [63], alúmina [57], [64], Cr_2AlC (fase MAX, Fig. 1.16a) [65]. El sistema de impresión directa de tinta también permite desarrollar estructuras vítreas. Nguyen y col. reportan estructuras 3D de vidrio, totalmente transparentes, empleando tintas de sílice (Fig. 1.16b) [66]. En el campo de los biomateriales, es posible encontrar mayor número de trabajos en los que utiliza la técnica de *robocasting* para desarrollar estructuras 3D de bio-vidrios [67]–[71] e hidroxiapatita [72]–[76].

Figura 1.16. Estructuras 3D desarrolladas por robocasting de (a) Cr_2AlC (Belmonte y col. [65]) y (b) sílice (Nguyen y col. [66])

A modo de información comparativa, se recogen en la Tabla 1.1 algunos de los puntos más y menos favorables de las tecnologías de impresión expuestas anteriormente. Las características del material de partida y el tipo de estructura a desarrollar limitarán la tecnología de manufactura aditiva que podrá emplearse en cada caso.

Tabla 1.1. Ventajas y limitaciones de diferentes tecnologías de manufactura aditiva

Tecnología de impresión	Ventajas	Limitaciones
Inyección de tinta (Inkjet)	Multimaterial Rápido Bajo coste	No válido para estructuras 3D
Manufactura por laminación (LOM)	Alta velocidad Bajo coste Puede imprimir objetos de gran tamaño	Alto gasto de material Dificultad para producir objetos huecos
Estereolitografía (SLA)	Buen acabado Diseños complejos Preciso	Tratamiento posterior necesario. Dificultad usar con líquidos oscuros. Necesario emplear fotopolímeros.
Sinterización selectiva por láser (SLS)	Diseños complejos Obtiene objetos resistentes sin tratamiento posterior	Precisión limitada al tamaño de grano. Acabado rugoso. Consume mucha energía.
Depósito de material fundido (FDM)	Alta velocidad Geometrías complejas	La temperatura puede afectar al material, además de producir gases nocivos Necesita filamentos con base de polímeros termofusibles Baja resolución
Impresión directa de tinta (Robocasting)	Imprime a temperatura ambiente. Permite imprimir materiales de diferente naturaleza. Rápido. Bajo coste.	Resolución supeditada al diámetro de las agujas

1.2.4. Impresión 3D con grafeno.

1.2.4.1 Estructuras 3D compuestas con grafeno

La manufactura aditiva ha servido para desarrollar nuevos materiales estructurados donde se incorpora grafeno para mejorar sus propiedades. En la Tabla 1.2 se recogen algunos de los trabajos más relevantes en este ámbito, incluyendo el tipo de técnica 3D empleada, la matriz utilizada y el tipo.

Tabla 1.2. Relación de trabajos publicados donde se emplea grafeno (GF), óxido de grafeno (GO), nanoplaquetas de grafeno (GNP) y nanotubos de carbono (CNT) junto con diferentes matrices para desarrollar piezas 3D con técnicas de manufactura aditiva.

Tipo de grafeno	Matriz	Técnica 3D	Año	Mejora	Ref.
GNP	ABS	FDM	2016	Aumenta el módulo elástico y estabilidad térmica	[77]
CNT/GF	PBT		2017	Aumenta la conductividad eléctrica y elasticidad	[78]
GNP	PLA		2019	Aumenta dureza y constante dieléctrica	[79]
GNP/CNT	ABS		2020	Aumenta conductividad eléctrica y módulo elástico	[80]
GO	Hidroxiapatita	SLS	2015	Aumenta resistencia mecánica	[81]
CNT	Epoxy	SLA	2007	Aumenta estabilidad térmica y resistencia mecánica	[82]
GO	RFP		2015	Aumenta resistencia a la tensión, módulo elástico	[83]

GO	RFP	SLA	2017	Aumenta estabilidad térmica, resistencia a la compresión y módulo elástico	[84]
GNP	RFP		2017	Disminuye la absorción de la resina	[85]
GF	Poliuretano		2019	Aumenta propiedades mecánicas	[86]
GO	TiO ₂	Inkjet	2010	Aumenta respuesta fotoconductora en células solares	[87]
GO	Polianilina		2013	Aumenta conductividad eléctrica y respuesta electroquímica en condensadores	[88]
GO	Polianilina		2014	Aumenta conductividad eléctrica y capacitancia en condensadores	[89]
CNT	Hidroxiapatita	RC	2012	Aumenta resistencia mecánica y módulo elástico	[90]
GNP	SiC		2015	Aumenta conductividad eléctrica	[91]
GO	SiOC		2016	Reduce la contracción de la estructura durante la sinterización de la matriz cerámica	[92]

GO	Geopolímero	RC	2017	Permite la impresión de un geopolímero con RC. Aumenta la conductividad eléctrica	[93]
rGO	Biovidrio		2017	Aumenta la dureza y la resistencia mecánica a la compresión	[94]
GO	Kaolin		2019	Aumenta resistencia mecánica a la tensión y la compresión	[95]

*PBT: teleftalato de polibutileno (termoplástico)

*RFP: resina fotopolimérica

La técnica de depósito fundido (FMD) es ampliamente utilizada para crear compuestos de grafeno con diferentes termoplásticos como el ABS, el PLA y el PBT. Para poder desarrollar estructuras con esta técnica es necesario preparar filamentos compuestos para usar en los equipos FDM. Dul y col. fueron los primeros en reportar la fabricación de filamentos de GNP y ABS sin necesidad de utilizar ningún solvente en la mezcla (Fig. 1.17a,b). Al añadir un 4% en masa de GNP obtuvieron una mejora en la estabilidad térmica y la resistencia mecánica de la estructura [77]. Recientemente, el mismo grupo ha presentado una modificación del su filamento de GNP/ABS donde añaden cantidades variables de CNT (Fig. 1.17c,d), obteniendo valores máximos de conductividad eléctrica cuando la proporción GNP/CNT = 1 [80]. Otros termoplásticos muy conocidos como el PBT y el PLA también han sido empleados como matrices para desarrollar filamentos compuestos con grafeno. Gananasekaran y col. y Vidakis y col. utilizan estos termoplásticos para desarrollar estructuras compuestas con CNT/GF y GNP, respectivamente, obteniendo estructuras altamente conductoras eléctricas y con carácter elástico [78], [79].

Figura 1.17. Estructuras compuestas por ABS y GNP desarrolladas en el primer trabajo de Dul y col [77](a,b) y modificación añadiendo CNT al filamento [80] (c,d).

La estereolitografía también es ampliamente empleada en el desarrollo de estructuras 3D con grafeno. Para ello, es necesario obtener una dispersión homogénea y estable del polvo en la resina fotoreactiva. Uno de los primeros trabajos en los que se reporta el uso de este método de manufactura aditiva con grafeno es el publicado por Sandoval y col. en el que incorporan CNT a una resina epoxy fotoreactiva. Las estructuras muestran una mejora en su resistencia mecánica y son estables a temperaturas más altas que las que soportan las mismas estructuras sin los CNT [82]. Lin y col. y Manapat y col. emplean GO como elemento disperso en resinas fotoreactivas para obtener estructuras 3D con SLA [83], [84]. En ambos trabajos se observa un aumento de las propiedades mecánicas de las estructuras al incorporar el GO: resistencia a la compresión y a la tensión, aumento del módulo elástico. En el trabajo de Manapat y col. también se detalla como aumenta la estabilidad térmica de las estructuras al añadir 1 % en masa de GO a la fotoresina, proponiendo un sistema de anclaje entre el GO y la matriz polimérica (Fig. 1.18) [84].

Figura 1.18. Estructuras de resina polimerizada y GO (1% en masa) y esquema del anclaje de ambos componentes [84].

En la misma línea Feng y col. obtienen mejoras en la resistencia mecánica de estructuras 3D de poliuretano desarrolladas por estereolitografía al añadir 0.5 % en masa de escamas de grafeno [86]. Muy interesante es el enfoque que dan en Lim y col. donde proponen utilizar pequeñas cantidades de GNP (< 2% en masa) para aumentar la absorción de luz de las fotoresinas [85].

También por SLS se han reportado el uso de grafeno para obtener estructuras compuestas. Asari y col. emplean pequeñas fracciones de GO (< 0.4 % en masa) que mezclan con polvos de hidroxiapatita para mejorar la resistencia a compresión de las estructuras 3D impresas por esta técnica [81].

La técnica de inyección de tinta (*inkjet*) ha sido empleada por diferentes autores para crear láminas conductoras incorporando grafeno para mejorar las propiedades eléctricas de las tintas empleadas. Kumar Manga y col. reportan cómo al añadir óxido de grafeno a tintas de óxido de titanio se aumenta la respuesta fotoconductoras al emplear este compuesto como célula solar (Fig. 1.19) [87]. También observan cómo el comportamiento fotocatalítico del óxido de titanio produce una reducción parcial del GO, aumentando la conductividad eléctrica del sistema. El método de inyección de tinta permite la deposición controlada de esta tinta de TiO₂-GO pudiendo conformar células solares con un gran control de su tamaño y forma.

Figura 1.19. Impresión por inyección de tinta del compuesto $\text{TiO}_2\text{-GO}$ propuesto en el trabajo de Manga y col. para su empleo como célula solar [87].

Debido a las propiedades electroquímicas del grafeno para el almacenamiento de energía, varios autores proponen su uso para mejorar el rendimiento de polímeros conductores tradicionalmente usados en condensadores. En esta línea, Xu y col. y Xi y col. reportan la formulación de tintas de polianilina, un polímero conductor, junto con GO [88], [89]. La incorporación de óxido de grafeno no solo aumenta la capacitancia de los condensadores desarrollados por inyección de tinta, sino que aumenta la estabilidad ante los ciclos de carga y descarga.

Aunque hay variedad en cuanto a las técnicas de manufactura aditiva usadas en la fabricación de materiales compuestos con grafeno, la técnica de extrusión de filamento (*robocasting*) es muy utilizada para obtener estructuras 3D con arquitecturas complejas. Diversos autores adaptan tintas de diferente naturaleza (cerámica, vítrea o polimérica) añadiendo pequeñas cantidades de grafeno [91]–[95]. Entre todos los alótropos del grafeno, el GO es el más extendido en la formulación de tintas, debido a su carácter hidrofílico, lo que permite la formulación de tintas con base acuosa, resultando más favorable desde el punto de vista económico y medioambiental al no necesitar de solventes orgánicos. No obstante, también se pueden encontrar trabajos donde se utilizan otros tipos de grafeno. Por ejemplo, en Dorj y col. se desarrolla una tinta de hidroxiapatita con un 0.2 % en masa de CNT utilizando acetona y tetrahidrofurano [90], consiguiendo estructuras 3D con una arquitectura definida (Fig. 1.20a) donde los nanotubos de carbono se intercalan y conectan con los granos de hidroxiapatita (Fig. 1.20b).

Figura 1.20. Estructuras 3D de hidroxiapatita y CNT (0.2 % en masa) (a) y micrografía donde se observa la intercalación de los CNT (marcado con flechas) en la matriz de hidroxiapatita [90].

En Román-Manso y col. se reporta la impresión de estructuras con matriz de carburo de silicio a la que le incorporan hasta un 20 % en volumen de nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas (GNP) triplicando la conductividad eléctrica de las estructuras [91]. Tras un tratamiento térmico de las estructuras en un horno tipo *Spark-Plasma-Sintering* (SPS) observan una orientación preferencial de las plaquetas de GNP perpendicular al eje de presión. Esto produce una anisotropía en la conductividad eléctrica de la estructura siendo entre 4 y 6 veces mayor en la dirección de orientación de las plaquetas de grafeno.

Ejemplos del uso del óxido de grafeno en matrices cerámicas impresas por *robocasting* son los publicados por Román-Manso y col., Pierin y col., y Sun y col. [92], [95]. El grupo de Pierin propone usar GO como aditivo a tintas de SiOC (obtenidas a partir de polimetilsilsesquioxano, un polímero precerámico) para disminuir la contracción que experimentan las estructuras impresas durante la posterior sinterización [92]. Añadiendo cantidades de entre 0.025 y 0.1 % en masa consiguen aumentar la estabilidad de las estructuras cerámicas además de obtener una mejor resistencia a la compresión. Sun y col. estudian la adición GO a caolinita para desarrollar tintas de impresión [95]. Los autores reportan como la intercalación de las plaquetas de GO en la matriz de caolinita (Fig. 1.21) evita la expansión de la estructura 3D durante el tratamiento de calcinación de la caolinita, además de mejorar la resistencia a la compresión de las estructuras al reducirse el número de microdefectos durante el tratamiento térmico [95].

Figura 1.21. Imágenes de MEB a distintos aumentos de rodillos de caolinita con GO impresos por *robocasting* donde se observan las nanoescamas de GO (flechas rojas) intercaladas en la matriz cerámica [95].

El trabajo de Sun y col. se basa en un estudio anterior publicado por Zhong y col. donde consiguen por primera vez la impresión de un geopolímero utilizando la técnica de depósito de tinta [93]. Los geopolímeros son aluminosilicatos inorgánicos con una gran resistencia mecánica, química y térmica. Los autores de este estudio observan que al añadir GO a la mezcla base de geopolímero cambian las propiedades reológicas de la tinta debido a la encapsulación del geopolímero dentro de una red de GO (Fig. 1.22), permitiendo la impresión por *robocasting*. Con ello, no solo aumentan las propiedades mecánicas de las estructuras 3D sino que le hace eléctricamente conductoras [93].

Figura 1.22. Impresión de estructuras 3D con tintas de geopolímero con GO mediante *robocasting*. Se incluye el modelo propuesto de encapsulación del geopolímero por la red de GO propuesto por Zhong y col. [93].

Las estructuras 3D vítreas impresas por *robocasting* también han sido objeto de modificación al incluir GO en la formulación de sus tintas. Destaca el trabajo de Eqtesadi y col. donde reportan el desarrollo de tintas de biovidrio con óxido de grafeno reducido [94]. Al añadir un 1 % en volumen de rGO a la tinta de un biovidrio (en concreto el 45S5) consiguen aumentar la dureza del material y la resistencia a la fractura de las estructuras 3D entre un 850 y un 380% (para temperaturas de sinterización entre 550 y 1000°C) [94].

1.2.4.2 Estructuras 3D de grafeno

Los métodos de manufactura aditiva también han sido ampliamente usados en la fabricación de estructuras íntegramente de grafeno. En la Tabla 1.3 se recogen algunos de los trabajos más relevantes sobre impresión 3D de grafeno, óxido de grafeno y /o carbón activo empleando técnicas de manufactura aditiva.

Tabla 1.3. Relación de trabajos publicados en los que se utilizan diferentes técnicas de manufactura aditiva para desarrollar estructuras íntegramente de óxido de grafeno (GO), nanoplaquetas de grafeno (GNP) y carbón activo (CA).

Material	Técnica 3D	Aplicación	Año	Ref.
CA	FDM	Condensadores de doble capa	2017	[96]
GO	SLA	Sistemas electrónicos	2015	[97]
rGO	Inkjet	Sensor de gases	2010	[37]
GO		Micro-antenas	2011	[98]
GO		Dispositivos acústicos	2011	[99]
GO		Sensor de gases	2011	[36]
GO		Condensadores	2011	[31]
GO		Condensadores	2012	[32]
GO		Dispositivos electrónicos	2013	[100]
GO	RC	-	2015	[101]
GO		-	2015	[102]
GNP		-	2016	[103]
GO/GNP		Condensadores	2016	[33]
GNP		-	2018	[104]
GO		Condensadores	2018	[105]
GO		-	2019	[106]

El método menos usual de impresión de estructuras íntegramente de grafeno es el depósito fundido de filamento ya que el grafeno se presenta como un polvo con una alta temperatura de fusión (~ 5000 K [107]), lo que hace inviable su uso por sí solo en esta técnica. Sin embargo, Areir y col. proponen un sistema en el que mezclan una pequeña cantidad de ácido polivinílico (5% en masa) con carbón activo, obteniendo una pasta altamente viscosa y moldeable apta para su impresión por FDM [96]. Con esta pasta imprimen diseños que utilizan como condensadores de doble capa, aunque obtienen capacitancias bajas, del orden de $0.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

De igual forma, los métodos estereolitográficos presentan un problema de base a la hora de poder desarrollar estructuras 3D de grafeno con una alta carga de sólido por el color negro que adquieren las soluciones, lo cual reduce considerablemente la longitud de penetración del láser. La impresión de estructuras de grafeno con esta técnica pasa por

emplear soluciones con poca cantidad de grafeno disperso. Korhonen y col., que consiguen dispersar cantidades variables de GO (1 – 3 % masa) en una resina fotopolimérica [97]. Obtenida la estructura 3D por este método (SLA) es sometida a diferentes tratamientos térmicos (150 – 500 °C) en atmósfera de nitrógeno para calcinar la resina, además de provocar una reducción parcial del óxido de grafeno. Los autores de este trabajo comprueban que hasta tratamientos térmicos de 300°C tanto la conductividad eléctrica como la resistencia mecánica a la compresión de la estructura aumentaban, y comenzaban a disminuir a tratamientos más elevados. Esta pérdida la atribuyen a la disminución de enlaces entre las plaquetas de rGO y al subsecuente deterioro mecánico de la estructura (Fig. 1.23) [97].

Figura 1.23. Estructuras 3D de GO y resina fotoreactiva impresa con SLA. Se observa la degradación de la estructura para tratamientos térmicos superiores a 400°C [97].

Una de las técnicas más empleadas en la manufactura aditiva de estructuras de grafeno es la inyección de tinta ya que su simplicidad radica en la elaboración de una suspensión estable. De nuevo, el GO es el tipo de grafeno más empleado para utilizar en esta técnica porque permite formular tintas de base acuosa. En esta línea diferentes autores han presentado trabajos en los que utilizan esta técnica para elaborar dispositivos planos, generalmente depositados sobre sustratos flexibles [31], [32], [36], [37], [98]–[100]. Uno de los primeros trabajos en este tema es el publicado por Dua y col. en el que dispersan óxido de grafeno en agua y utilizan un equipo *inkjet* convencional para imprimir una estructura plana

sobre un sustrato flexible de tereftalato de polietileno [37]. Una vez obtenida la estructura es sometida a un proceso de reducción del GO con ácido ascórbico aumentando la conductividad eléctrica de la pieza. El sistema obtenido es ensayado como sensor de gases pudiendo detectar en aire niveles de partes por millón de elementos como cloro, dióxido de nitrógeno y amoníaco [37].

Huang y col. también proponen emplear la manufactura por inyección con tinta de GO para obtener elementos que sirvan como sensor químico, en este caso de peróxido de hidrógeno [36]. Para poder conseguir el rendimiento necesario para la detección de este compuesto, los autores proponen reducir las estructuras de GO con un tratamiento térmico a 400°C y funcionalizar el rGO con ferroceno. Con esta técnica consiguen reducir los costes de fabricación de los sensores tradicionales y obtienen dispositivos flexibles al realizar la impresión sobre sustratos de poliimida.

En un trabajo similar, Shin y col proponen el uso de estructuras de GO, reducidas con hidracina, impresas con inyección de tinta para su uso como micro-antenas [98]. Las estructuras desarrolladas presentan una emisión en un ancho de banda entre los 460.4 y 524.8 Mhz con un pico de señal de 10 dB en los 495.1 MHz (Fig. 1.24).

Figura 1.24. Estudio de la emisión de radiofrecuencias de una estructura plana de rGO obtenida por inkjet [98].

El mismo grupo presentó también un novedoso sistema para fabricar altavoces flexibles muy ligeros. En el trabajo publicado sobre ello, se imprimen mediante inyección capas de GO en ambas caras de un sustrato de un polímero con respuesta piezoeléctrica, el polifluoruro de vinilideno (PVDF) [99]. Al aplicar una señal eléctrica alterna de entrada a

ambas caras del material, el GO la hace llegar a todo el PVDF obteniendo vibraciones de repulsión y atracción entre la carga interna y el campo externo, lo que produce sonido (Fig. 1.25) [99].

Figura 1.25. Diseño del sistema de altavoz compuesto por un sustrato de PVDF depositado con GO en ambas caras mediante inkjet desarrollado por Shin y col. [99].

En otro ámbito, la impresión por inyección de tinta se presenta como una herramienta útil para desarrollar condensadores de GO planos con una alta velocidad de carga y descarga (supercondensadores). Con este método se reduce la cantidad de material empleado en su fabricación a la vez aumenta su capacitancia ya la que las estructuras impresas por *inkjet* presentan una mayor superficie específica que los sistemas desarrollados por técnicas convencionales de mecanizado, prensado de polvos, etc.

En esta línea cabe destacar los trabajos publicados por Le y col., Secor y col. y Torrisi y col. [31], [32], [100]. En el primero de ellos, Le y col. exponen como obtienen un sistema con características de supercondensador de entre 48 y 132 F $\cdot$ g⁻¹ de capacitancia en función de los parámetros del ensayo (0.5 - 0.01 V $\cdot$ s⁻¹). Para ello depositan capas de una tinta de base acuosa con un 0.2 % en masa de GO, mediante *inkjet*, sobre láminas de titanio. Para finalizar, las estructuras son tratadas térmicamente a 200°C en nitrógeno antes de comenzar los ensayos de carga y descarga [31]. Por otro lado, Secor y col. utilizan un solvente orgánico, ciclohexano y terpineol, para desarrollar tintas de GO imprimibles mediante *inkjet* [32]. En este caso los autores realizan la impresión sobre soportes de sílice y realizan un tratamiento térmico a 450°C. Los autores del trabajo destacan también la posibilidad de añadir etilcelulosa a la tinta para poder despegar la capa impresa del sustrato de sílice y obtener así un electrodo conductor flexible sin ningún tipo de soporte externo (Fig. 1.26). En el trabajo se incluyen las medidas de resistencia del electrodo tras realizar pliegues en él. Como se destaca en el estudio, el electrodo flexible de GO y etilcelulosa es muy estable incluso tras 1200 ciclos de plegado sin observar aumentos significativos de la resistividad (Fig. 1.26) [32].

Figura 1.26. Estudio de la resistencia de los electrodos de GO y etilcelulosa impresos por inkjet desarrollados por Secor y col. No se observan cambios significativos en la resistencia del electrodo tras plegar y desplegarlo hasta en 1000 ocasiones (a), ni variando el radio de curvatura del pliegue (b).

Torrisi y col. [100] utilizan la técnica de inyección de tinta para desarrollar transistores de GO con movilidades de hasta $95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Las tintas se desarrollan con un solvente orgánico, en concreto N-metil-2-pyrrolidona, que es eliminado de la estructura final por un tratamiento térmico a 170°C .

Como se desprende de los trabajos expuestos, la impresión mediante la técnica de inyección de tinta es muy versátil a la hora de desarrollar estructuras planas de grafeno, integrables en dispositivos electrónicos. Sin embargo, la configuración de estructuras 3D de grafeno necesita de una mayor robustez de los elementos que la conforman. Es aquí donde la técnica de impresión directa de filamento (*robocasting*) se presenta como una solución para poder desarrollar estructuras 3D íntegramente de grafeno, sin necesidad de soporte o plantilla.

García-Tuñón y col. describieron por primera vez en 2015 el proceso para obtener estructuras 3D de óxido de grafeno, con una arquitectura definida, desarrolladas mediante la técnica de depósito continuo de filamento [101]. En este trabajo, los autores describen el proceso para formular tintas con las propiedades reológicas necesarias para su correcta

impresión al añadir un surfactante de naturaleza polielectrolítica, en concreto el BCS, un copolímero de síntesis formado por acetato de polivinilo (PVA) y polietilenglicol (PEG). Estos aditivos se anclan a las plaquetas de GO produciendo una repulsión electro-estérica entre ellas, lo que permite aumentar la concentración de GO en la tinta de base acuosa hasta llegar al 3% en masa, a la vez que se modifican sus propiedades reológicas (Fig. 1.27a).

Figura 1.27. (a) Método de anclaje del aditivo orgánico BCS sobre las plaquetas de GO propuesto por García-Tuñón y col. para el desarrollo de tinta utilizadas en la técnica de depósito continuo de filamento. (b) Curvas de tensión (*stress*) – deformación (*strain*) obtenidas en los ciclos de carga y descarga sobre las estructuras desarrolladas en el trabajo (*imagen insertada*) [101].

Las estructuras 3D impresas son sometidas a tratamientos térmicos de reducción de 900 – 1000°C donde también se eliminan los aditivos orgánicos de la tinta. El tratamiento de reducción provoca una contracción de la estructura de entre un 4 y un 7 %. En los rodillos que la conforman, en cambio se observó una disminución de su diámetro que varía entre 5 – 20% dependiendo de la forma de la estructura impresa y la concentración de GO en la tinta. La estructura de rGO presenta una conductividad eléctrica de 40 S m⁻¹ con una densidad volumétrica de 0.006 g cm⁻³. Además, ensayos mecánicos realizados sobre las estructuras de

rGO muestran un comportamiento elastomérico capaz de recuperar hasta un 90% de la forma original tras compresiones de hasta el 20%. [101] (Fig. 1.27b).

Por otra parte, Zhu y col. proponen en su trabajo la formulación de tintas de GO usando carbonato de amonio para aumentar el pH de las tintas y producir una gelificación de la solución acuosa de GO [102]. Además, introducen pequeñas cantidades de sílice pirógena (*fumed silica*) hidrofóbica con la que consiguen aumentar la viscosidad de las tintas de GO. La impresión de las estructuras se realiza dentro de un baño de isooctano para evitar la evaporación del agua contenida en la tinta durante el proceso (Fig. 1.28a). La estructura impresa es sometida a un proceso de secado supercrítico con CO₂ y tratamiento térmico a 1050°C para reducir el GO. Por último, realizan un ataque químico con una solución de ácido fluorhídrico para eliminar la sílice contenida en las estructuras. Así, los autores consiguen una estructura de rGO (Fig. 1.28b) altamente porosa con densidades entre 0.03 – 0.12 g·cm⁻³, en función de la concentración de GO en la tinta, y superficies específicas entre 704 – 1066 m²·g⁻¹. Diferentes ensayos muestran como las estructuras son altamente conductoras y presentan una buena respuesta en el ciclado a compresión, llegando a soportar compresiones del 90 %. En el trabajo además se realiza un estudio de la resistencia eléctrica que presentan las estructuras de rGO cuando se la somete a compresiones del 50%. Observan que, durante 10 ciclos, la resistencia cae entorno al 50% y prácticamente recupera los valores iniciales cuando cesa la compresión y recupera su forma original (Fig. 1.28c).

Figura 1.28. (a) Proceso para la obtención de estructuras de rGO mediante impresión por depósito continuo de filamento con tintas de GO propuesto por Sun y col. (b) Estructura final de rGO. (c) Cambios en la resistencia eléctrica de la estructura de rGO al someterla a ciclos de carga y descarga eléctrica con compresiones del 50 % [102].

En un trabajo posterior del mismo grupo, se analiza el comportamiento de estas estructuras como supercondensadores [33]. Para ello someten a estudio cuatro muestras diferentes: GO sin retirar la sílice (GO-SiO₂), añadiendo a la tinta cantidades variables de nanoplaquetas de grafeno (GO-GNP-SiO₂) y retirando de estas últimas la sílice (GO-GNP). Los resultados de estos estudios se muestran en la Figura 1.29. Se observan que, a bajas densidades de corriente, la estructuras de GO-SiO₂ es la que muestra una mayor capacitancia ($\sim 85 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) pero ésta decrece rápidamente para densidades de corriente mayores. Al añadir GNP las estructuras (GO-GNP-SiO₂) presentan unas capacitancias más estables ($\sim 70 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) frente a cambios en la densidad de corriente aplicada llegando a superar los valores de la GO-SiO₂ para densidades de corrientes mayores de $6 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. Sin embargo, al retirar la sílice de las estructuras de GO y GNP la capacitancia de las estructuras se reduce hasta los $\sim 50 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, manteniéndose estable frente a cambios en las densidades de corriente.

Figura 1.29. Capacitancia en función de la densidad de corriente de las estructuras 3D desarrolladas en el trabajo de Zhu y col. [33]

Jiang y col. proponen el uso de iones de Ca²⁺ para producir una gelificación de soluciones de GO en agua posibilitando su impresión mediante robocasting [105]. Para ello, añaden pequeñas cantidades de CaCl₂ a la solución de GO. El ion cloro, con carga positiva, se enlaza a los grupos hidróxidos y carboxilos que se cargan negativamente al estar disperso en

un medio polar como es el agua. Así, se generan cadenas de GO que forman un hidrogel con las propiedades reológicas necesarias para la impresión. Las estructuras de GO impresas son sometidas a un proceso de reducción química con ácido yodhídrico, obteniendo finalmente estructuras altamente conductoras con un alto carácter elástico capaz de recuperar la forma inicial tras compresiones del 80%. Los autores además estudian el rendimiento de estas estructuras como supercondensadores mediante ciclovoltimetría, aportando valores de capacitancia de 213 y 183 F g⁻¹ para densidades de corriente de 0.5 y 100 A g⁻¹. También destacan la estabilidad de estos valores frente al ciclado, llegando a retener hasta el 90% de su capacitancia tras 50000 ciclos de carga y descarga.

En esta línea de tintas de GO impresas mediante depósito continuo de filamento, Ma y col. realizan en un trabajo reciente un estudio de cómo el tamaño de las plaquetas de GO influye en la formulación de tintas y en la posterior impresión de estructuras [106]. Para ello utilizan dos tipos de GO, uno con mayor tamaño de plaqueta que denominan LGO (*large GO*) y otro más pequeño SGO (*small GO*). Las tintas formuladas con LGO necesitan de una menor cantidad de sólido (5 mg ml⁻¹) que las SGO (20 mg ml⁻¹) para formar geles que puedan imprimirse, sin necesidad de aditivos de estabilización, ya que la interacción entre las plaquetas es mayor. Las estructuras se imprimen al aire y se someten a un tratamiento químico con ácido yodhídrico. Para retirar los restos del atacante químico se lavan repetidas veces con etanol y se secan a 150 °C (muestras H-GO) (Fig. 1.30). Otra serie de muestras (T-GO) además son tratadas a 1000°C para aumentar el grado de reducción. Observan que, tras el ataque químico, la estructura se muestra mucho más porosa (Fig. 1.30). Sin embargo, tras el tratamiento térmico a 1000°C las plaquetas de rGO se empaquetan reduciendo el volumen de la estructura y aumentando su resistencia mecánica, a la vez que su conductividad eléctrica. También, los autores destacan que al realizar un tratamiento térmico sin pasar por previamente por el ataque con ácido yodhídrico se produce un colapso de la estructura en torno a los 400°C.

Figura 1.30. Método de impresión de tintas de GO por robocasting utilizado por Ma y col. Para cada paso del proceso se muestra una fotografía de la estructura y la micrografía de sus rodillos [106].

Al margen del GO, otros autores han desarrollado tintas para impresión por *robocasting* directamente con plaquetas de grafeno. Destaca el trabajo publicado por de la Osa y col. donde se formulan tintas de GNP (funcionalizado con un pequeño contenido de oxígeno ($\sim 2\%$ en masa)) con base acuosa con un contenido en sólido del 36% en masa [103]. Para conseguir las propiedades reológicas necesarias, emplean diferentes compuestos orgánicos: sulfonato-polinaftaleno de sodio (DarvanPNS-Na) como surfactante, polietilenglicol como viscosificante y polietilenimina como contraelectrolito para estabilizar la tinta. Una vez impresas, las estructuras son sometidas a una primera etapa de calcinación a $475^\circ C$ en aire, para eliminar los componentes orgánicos de la tinta. A continuación, son sometidas a un tratamiento térmico a alta temperatura ($1200^\circ C$) en atmósfera de nitrógeno produciendo una mejora en la consistencia mecánica de la estructura y obteniendo densidades en torno a los 0.12 g cm^{-3} . Los autores destacan la alta conductividad eléctrica de las estructuras y el carácter anisótropo de misma. Observan que, tanto previo al tratamiento térmico a $1200^\circ C$ como posterior a él, las estructuras presentan una conductividad eléctrica mayor en la dirección paralela a los rodillos (longitudinal) que en la dirección perpendicular a ellos (transversal) (Fig. 1.31).

Figura 1.31. Resultados de los ensayos de conductividad eléctrica sobre las estructuras de GNP impresas por robocasting desarrolladas por de la Osa y col. [103].

Este carácter anisótropo es observado también por Huang y col. en su trabajo sobre impresión de estructuras de GNP por *robocasting* [104]. Las tintas que se reportan en el artículo utilizan etanol como solvente GNP y etilenglicol-butileter (EGB) como surfactante. A esta solución se le añade una mezcla de ftalato de dibutilo (DBP) y butiral de polivinilo (PVB) y, tras homogenizar la mezcla, se evapora el etanol, obteniendo una tinta reológicamente adecuada para utilizar en equipos de *robocasting* (Fig. 1.32). Con este proceso de formulación de tintas, el grupo de Huang y col. alcanza concentraciones de hasta el 50 % en masa de GNP.

Figura 1.32. Proceso de formulación de tintas de GNP empleando como aditivos EGB, DBP y PVD propuesto por Huang y col [104].

Al igual que en el trabajo de de la Osa y col. [103], Huang y col. observan una anisotropía en la conductividad eléctrica de las estructuras, siendo más conductoras en la dirección paralela a los rodillos [104]. En las micrografías de las estructuras, los autores observan una alineación de las plaquetas de grafeno en la dirección de impresión (Fig. 1.33). Esta alineación aumenta los caminos de conducción al interconectar y acercar las plaquetas de GNP traduciéndose en una disminución de la resistencia eléctrica.

Figura 1.33. Esquema de orientación de las plaquetas de GNP durante la impresión de tintas por robocasting en el trabajo de Huang y col. y micrografías de diferentes secciones de los rodillos [104].

1.3 Reología de tintas para impresión 3D por métodos directos

En el método de impresión directa, la tinta es sometida a cambios de presiones al atravesar el extrusor (aguja de impresión), provocando cambios en su régimen del flujo. Además, factores como la adición de estabilizantes, aglomerantes o gelificantes a la tinta o la temperatura implican cambios en la interacción entre las partículas y por tanto modifican las propiedades macroscópicas del material en cuanto a su flujo y elasticidad. Por ello, la reología es una herramienta indispensable para la formulación de tintas para impresión 3D.

Según la definición de la IUPAC, la reología es la rama de la física que “*estudia el flujo y la deformación de la materia bajo la acción de fuerzas mecánicas. Se centra en comportamientos del material que no puede describirse mediante modelos simples de la hidrodinámica y/o elasticidad. Algunas de esas desviaciones son debidas a la presencia de partículas coloidales o por la influencia de las superficies*” [108].

Al aplicar una fuerza tangencial (F) a la superficie de un sólido (S) se produce una deformación (γ) del mismo relacionado con la tensión o módulo de cizalla (τ) que ejerce, según la ley de Hooke:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (\text{Ec. 1.4})$$

donde G es el módulo de Young o de elasticidad.

Un sólido elástico es aquel que, tras dejar de ejercer la presión sobre la superficie del sólido, recupera su estado inicial. Existen tres tipos de sólidos elásticos según la forma de su curva tensión/deformación: sólidos con elasticidad lineal (que cumplen perfectamente la Ley de Hooke), sólidos elásticos no-lineales y sólidos elasto-plásticos. Estos últimos comienzan presentando una elasticidad lineal hasta cierto valor de tensión que provoca una deformación permanente del sólido denominado esfuerzo umbral o punto de flujo. En este punto, el sólido puede romperse (frágil) o comenzar a fluir, comportándose como un líquido.

Los sólidos elástoplásticos comienzan a fluir al ser sometidos a una fuerza externa que, en el caso de la impresión 3D, viene dada por una diferencia de presión entre los extremos de la jeringa al empujar el émbolo, estableciéndose así un flujo viscoso descrito por la ecuación de Newton:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 1.5})$$

donde η es la viscosidad del fluido en Pa·s, τ es el esfuerzo aplicado en Pa y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla en s⁻¹.

La viscosidad de un fluido se ve afectada por diferentes factores como cambios en la temperatura y la propia velocidad de cizalla. Al representar la viscosidad de un fluido en función de la velocidad de cizalla se observan dos comportamientos principales. En el primero de ellos la viscosidad se muestra constante para todo el rango de velocidades de cizalla aplicada, definiendo así un fluido newtoniano como aquel que cumple la proporcionalidad lineal de la ecuación de Newton (Ec. 1.5).

Por el contrario, un fluido no-newtoniano no sigue un comportamiento lineal entre esfuerzo aplicado y velocidad de cizalla por lo que su curva viscosidad no será constante. Los fluidos no-newtonianos se clasifican en (Fig. 1.34):

- Fluidos plásticos reales: son aquellos que tras superar un esfuerzo umbral de cizalla τ_0 (punto de flujo) se comportan como fluidos no-newtonianos (Fig. 1.34a, b).
- Fluidos plásticos ideales o plásticos de Bingham: al contrario que en los plásticos reales, tras superar el punto de flujo (o de fluencia) se comportan como fluidos newtonianos (Fig. 1.34a).

El comportamiento de estos plásticos ideales se puede ajustar a la ecuación desarrollada por Bingham:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 1.6})$$

donde η_p es la viscosidad plástica del material, constante en todo el rango de velocidades de cizalla.

- Fluidos dilatantes: en los cuales su viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla (Fig. 1.34b).
- Fluidos pseudoplásticos: su viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla. También se observa que la tasa de crecimiento del esfuerzo cizalla se reduce (Fig. 1.34).

Figura 1.34 Curvas de esfuerzo de cizalla (a) y viscosidad (b) en función de la velocidad de cizalla aplicada para diferentes tipos de fluidos newtoniano y no-newtonianos [109].

La curva $\tau/\dot{\gamma}$ que describen los fluidos pseudoplásticos se ajusta el modelo descrito por Herschel y Bulkley [110], [111]:

$$\tau = \tau_0 + K \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (\text{Ec. 1.7})$$

donde K es el factor de consistencia (positivo) y n el índice de fluidez. Para valores de n positivos el fluido se denomina fluidificante ya que su viscosidad disminuirá al aumentar la velocidad de cizalla. En condiciones estacionarias estos materiales se comportan como un sólido y comienzan a fluir al aplicar presión sobre él. En muchos casos este proceso es reversible, recuperando el material el estado inicial (sólido) tras dejar de aplicar cizalla. En el lado opuesto se encuentran los fluidos espesantes o dilatantes ($n < 1$) cuya resistencia al flujo aumenta con la velocidad de cizalla.

Las tintas para impresión 3D deben presentar un comportamiento no-newtoniano pseudoplástico fluidificante. Con esto se consigue que una tinta que, debido a la concentración de fase sólida, presenta una alta viscosidad pueda fluir a través de un tubo fino gracias a las propiedades de fluencia que adquiere al ejercer presión sobre ella. Además, una

vez acabada la impresión la tinta debe recuperar su estado original (sólido) sin deformarse, permitiendo construir estructuras 3D autosoportadas capa a capa.

Los procesos causantes de la disminución de la viscosidad de las dispersiones coloidales con comportamiento pseudoplástico o fluidificantes se encuentran recogidos en la Figura 1.35 según la clasificación de G. Schramm [112]. En soluciones formadas por partículas con forma de plaquetas el aumento de velocidad de cizalla produce una ordenación de dichas plaquetas lo que disminuye el rozamiento y por tanto la viscosidad. En dispersiones de cadenas poliméricas, la disminución de la viscosidad viene dada por un estiramiento y alineamiento de las cadenas. En el caso de dispersiones de partículas esféricas, la viscosidad se ve reducida al producirse una deformación de las partículas al aumentar la cizalla o bien en otros casos, por la rotura de aglomerados.

	Reposo	Flujo
Ordenación (plaquetas)
Estiramiento (polímeros)
Deformación (partículas)
Rotura (estructuras particuladas)

Figura 1.35. Cambios en la estructura de una dispersión al aplicar cizalla. Imagen adaptada [113].

En la práctica, multitud de fluidos viscosos presentan una pequeña componente elástica. Son los llamados fluidos viscoelásticos.

El cambio experimentado por estos materiales al pasar de un estado de reposo a uno fluido no es instantáneo y el tiempo requerido en este proceso es esencial para determinar algunas de sus propiedades como la estabilidad del mismo, cambios con la temperatura, y su respuesta frente a la frecuencia y la amplitud de la cizalla aplicada.

Cuando a un fluido se le aplica una cizalla que varía con el tiempo del tipo:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t)$$

donde γ_0 es la amplitud de la deformación (m) y ω su frecuencia (s^{-1}). Si el fluido tiene un comportamiento totalmente elástico (Ec. 1.4), la respuesta del fluido será:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Ec. 1.8})$$

puesto que, al tener una respuesta inmediata, el esfuerzo será máximo cuando la deformación también lo sea ($\omega t = 1$). Por el contrario, el esfuerzo de cizalla de los fluidos viscosos depende de la velocidad de cambio de la deformación (Ec. 1.5) que en función del tiempo toma la expresión:

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{\partial \gamma(t)}{\partial t} = \cos(\omega t + \delta) \quad (\text{Ec. 1.9})$$

Por lo que su respuesta será:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \cos(\omega t) = \tau_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (\text{Ec. 1.10})$$

Observándose un desfase de $\frac{\pi}{2}$ entre el esfuerzo de cizalla y la deformación. Situándose entre ambos extremos descritos, elástico y viscoso, se encuentran los fluidos viscoelásticos, con un desfase esfuerzo - deformación comprendido entre 0 y $\frac{\pi}{2}$. Suponiendo valores de deformación pequeños, el estímulo - respuesta de un fluido viscoelástico puede expresarse como:

$$\tau(t) = G^* \cdot \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{Ec. 1.11})$$

definiendo G^* como un factor proporcional al fuerza y la deformación, análogo al módulo de Young de los materiales elásticos (Ec. 1.4). Este factor puede expresarse como un número complejo con componentes G' , asociado a la señal en fase y G'' asociado a la señal desfasada:

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{Ec. 1.12})$$

$$G'' = G^* \cdot \text{sen}(\delta) \quad (\text{Ec. 1.13})$$

$$G' = G^* \cos(\delta) \quad (\text{Ec. 1.14})$$

Obteniendo una expresión general para el comportamiento de fluidos viscoelásticos antes deformaciones pequeñas variables en el tiempo:

$$\tau(t) = \gamma_0 \cdot [G' \cdot \text{sen}(\omega t) + G'' \cdot \cos(\omega t)] \quad (\text{Ec. 1.15})$$

El módulo elástico o módulo de almacenamiento (G') indica la capacidad del fluido de recuperar su estado inicial tras dejar de aplicar cizalla sobre él, su recuperación elástica. El módulo viscoso o módulo de pérdidas (G'') indica la cantidad de energía que se gasta (pierde en forma de calor) para iniciar el régimen de flujo.

En las tintas desarrolladas para impresión mediante métodos directos será interesante pues un alto módulo elástico (almacenamiento) para que se puedan conformar estructuras autosoportadas.

Referencias de capítulo

- [1] A. K. Geim, "Graphene prehistory," *Phys. Scr.*, no. T146, 2012.
- [2] P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite," *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, 1947.
- [3] D. P. DiVincenzo and E. J. Mele, "Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 4, pp. 1685–1694, 1984.
- [4] K. S. Novoselov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science* (80-.), vol. 306, no. October, pp. 666–669, 2004.
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 183–191, 2007.
- [6] G. Yang, L. Li, W. B. Lee, and M. C. Ng, "Structure of graphene and its disorders: a review," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 613–648, 2018.
- [7] A. K. Geim and A. H. MacDonald, "Graphene: Exploring carbon flatland," *Phys. Today*, vol. 60, no. 8, pp. 35–41, 2007.
- [8] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 109–162, 2009.
- [9] L. Álvarez-Fraga, "Capítulo 2. Sección experimental," in *Materiales híbridos grafeno-metal para detección óptica. Tesis doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid., 2017.
- [10] E. V. Castro *et al.*, "Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the

- electric field effect," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 21, pp. 8–11, 2007.
- [11] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Raman spectroscopy in graphene," *Phys. Rep.*, vol. 473, no. 5–6, pp. 51–87, 2009.
- [12] L. Ci and J. Bai, "Novel micro/nanoscale hybrid reinforcement: Multiwalled carbon nanotubes on SiC particles," *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 22, pp. 2021–2024, 2004.
- [13] W. Li *et al.*, "The controlled formation of hybrid structures of multi-walled carbon nanotubes on SiC plate-like particles and their synergetic effect as a filler in poly(vinylidene fluoride) based composites," *Carbon N. Y.*, vol. 51, no. 1, pp. 355–364, 2013.
- [14] C. Berger *et al.*, "Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene," *Science (80-.)*, vol. 312, pp. 1191–1196, 2006.
- [15] B. Román-Manso, S. M. Vega-Díaz, A. Morelos-Gómez, M. Terrones, P. Miranzo, and M. Belmonte, "Aligned carbon nanotube/silicon carbide hybrid materials with high electrical conductivity, superhydrophobicity and superoleophilicity," *Carbon N. Y.*, vol. 80, no. 1, pp. 120–126, 2014.
- [16] K. V. Emtsev *et al.*, "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 203–207, 2009.
- [17] C. Backes *et al.*, "Production and processing of graphene and related materials," *2D Mater.*, vol. 7, no. 2, p. 022001, 2020.
- [18] A. Ciesielski and P. Samorì, "Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 381–398, 2014.
- [19] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [20] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010.
- [21] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [22] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013.

- [23] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1-2, pp. 47-57, 2007.
- [24] A. C. Ferrari *et al.*, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, pp. 1-4, 2006.
- [25] S. D. Costa *et al.*, "Resonant Raman spectroscopy of graphene grown on copper substrates," *Solid State Commun.*, vol. 152, no. 15, pp. 1317-1320, 2012.
- [26] R. P. Vidano and D. B. Fishbach, "Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites," *Solid State Commun.*, vol. 39, pp. 341-344, 1981.
- [27] G. Anemone *et al.*, "Quality of graphene on sapphire: Long-range order from helium diffraction versus lattice defects from Raman spectroscopy," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 25, pp. 21235-21245, 2016.
- [28] P. Miranzo, M. Belmonte, and M. I. Osendi, "From bulk to cellular structures: A review on ceramic/graphene filler composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 12, pp. 3649-3672, 2017.
- [29] D. Galpaya, M. Wang, M. Liu, N. Motta, E. Waclawik, and C. Yan, "Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites," *Graphene*, vol. 01, no. 02, pp. 30-49, 2012.
- [30] P. Y. Chen, M. Liu, Z. Wang, R. H. Hurt, and I. Y. Wong, "From Flatland to Spaceland: Higher Dimensional Patterning with Two-Dimensional Materials," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 23, 2017.
- [31] L. T. Le, M. H. Ervin, H. Qiu, B. E. Fuchs, and W. Y. Lee, "Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide," *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 4, pp. 355-358, 2011.
- [32] E. B. Secor, P. L. Prabhumirashi, K. Puntambekar, M. L. Geier, and M. C. Hersam, "Inkjet printing of high conductivity, flexible graphene patterns," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 8, pp. 1347-1351, 2013.
- [33] C. Zhu *et al.*, "Supercapacitors Based on Three-Dimensional Hierarchical Graphene

- Aerogels with Periodic Macropores,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 6, pp. 3448–3456, 2016.
- [34] S. Navalón, J. R. Herance, M. Álvaro, and H. García, “General aspects in the use of graphenes in catalysis,” *Mater. Horizons*, vol. 5, no. 3, pp. 363–378, 2018.
- [35] A. Quintanilla, J. Carbajo, J. A. Casas, P. Miranzo, M. I. Osendi, and M. Belmonte, “Graphene-based nanostructures as catalysts for wet peroxide oxidation treatments: From nanopowders to 3D printed porous monoliths,” *Catal. Today*, no. May, pp. 0–1, 2019.
- [36] L. Huang, Y. Huang, J. Liang, X. Wan, and Y. Chen, “Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors,” *Nano Res.*, vol. 4, no. 7, pp. 675–684, 2011.
- [37] V. Dua *et al.*, “All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 12, pp. 2154–2157, 2010.
- [38] S. Nardecchia, D. Carriazo, M. L. Ferrer, M. C. Gutiérrez, and F. Del Monte, “Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: Synthesis and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 2, pp. 794–830, 2013.
- [39] Y. Ma and Y. Chen, “Three-dimensional graphene networks: Synthesis, properties and applications,” *Natl. Sci. Rev.*, vol. 2, no. 1, pp. 40–53, 2015.
- [40] M. A. Worsley, P. J. Pauzauskie, T. Y. Olson, J. Biener, J. H. Satcher, and T. F. Baumann, “Synthesis of Graphene Aerogel with High Electrical Conductivity,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 14067–14069, 2010.
- [41] B. Campbell, Thomas Williams, Christopher Ivanova, Olga Garrett, “Could 3D printing change the world?,” 2011.
- [42] N. Travitzky *et al.*, “Additive manufacturing of ceramic-based materials,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 6, pp. 729–754, 2014.
- [43] “Inkjet printing process for Kesterite solar cells,” *Helmholtz Zentrum Berlin*, 2015. [Online]. Available: https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/news_seite?nid=14203&sprache=en&typoid=49880.
- [44] “Laminated Object Manufacturing, LOM,” *Manufacturing Guide Sweden AB*, 2018.

- [Online]. Available: <https://www.manufacturingguide.com/en/laminated-object-manufacturing-lom>.
- [45] D. X. Luong *et al.*, "Laminated Object Manufacturing of 3D-Printed Laser-Induced Graphene Foams," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 28, pp. 1–6, 2018.
- [46] C. W. Hull, "Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. U.S. Patent No 4,575,300. Washington DC: Patent and Trademark Office," 1986.
- [47] K. Ikuta and K. Hirowatari, "Real three dimensional micro fabrication using stereo lithography and metal molding," *IEEE Micro Electro Mech. Syst.*, pp. 42–47, 1993.
- [48] J. Kerns, "What's the Difference Between Stereolithography and Selective Laser Sintering?," *Machine Design*, 2015. [Online]. Available: <https://www.machinedesign.com/3d-printing-cad/article/21831851/whats-the-difference-between-stereolithography-and-selective-laser-sintering>.
- [49] S. S. Crump, "Modeling apparatus for three-dimensional objects. U.S. Patent No 5,340,433. Washington DC: Patent and Trademark Office," 1994.
- [50] A. Blog, "FDM – Fused Deposition Modeling (or FFF, PJP, LPD)," *3D Printing and Design*, 2017. [Online]. Available: <https://www.additive.blog/knowledge-base/3d-printers/fdm-fused-deposition-modeling-fff-pjp-lpd/>.
- [51] S. Waheed *et al.*, "Three-Dimensional Printing of Abrasive, Hard, and Thermally Conductive Synthetic Microdiamond-Polymer Composite Using Low-Cost Fused Deposition Modeling Printer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 4, pp. 4353–4363, 2019.
- [52] E. N. Udofia and W. Zhou, "Microextrusion Based 3D Printing – A Review," pp. 2033–2060, 2018.
- [53] A. D. Lantada and P. L. Morgado, "Rapid Prototyping for Biomedical Engineering: Current Capabilities and Challenges," *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 14, no. 1, pp. 73–96, 2012.
- [54] B. Y. Ahn *et al.*, "Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes," *Science (80-.)*, vol. 323, no. 5921, pp. 1590–1593, 2009.

- [55] James E. Smay, Joseph Cesarano, and Jennifer A. Lewis, "Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures," *Langmuir*, vol. 18, no. 14, pp. 5429–5437, 2002.
- [56] J. A. Lewis, "Colloidal Processing of Ceramic," *J. amer*, vol. 83, no. 10, pp. 2341–2359, 2000.
- [57] Z. Fu, M. Freihart, L. Wahl, T. Fey, P. Greil, and N. Travitzky, "Micro- and macroscopic design of alumina ceramics by robocasting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 9, pp. 3115–3124, 2017.
- [58] J. A. Lewis, "Direct ink writing of 3D functional materials," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 17, pp. 2193–2204, 2006.
- [59] J. Cesarano, "A review of robocasting technology," in *Materials Research Society Symposium*, 1999, vol. 542, pp. 133–139.
- [60] A. Gómez-Gómez, J. J. Moyano, B. Román-Manso, M. Belmonte, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Highly-porous hierarchical SiC structures obtained by filament printing and partial sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 4, pp. 688–695, 2019.
- [61] K. Cai *et al.*, "Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 8, pp. 2660–2666, 2012.
- [62] S. Zhao, W. Xiao, M. N. Rahaman, D. O'Brien, J. W. Seitz-Sampson, and B. Sonny Bal, "Robocasting of silicon nitride with controllable shape and architecture for biomedical applications," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 14, no. 2, pp. 117–127, 2017.
- [63] G. He, H. DA, C. I. J, and S. JN, "Robocasting and mechanical testing of aqueous silicon nitride slurries. Technical Report, Sandia National Laboratory.," 2000.
- [64] T. Schlördt, F. Keppner, N. Travitzky, and P. Greil, "Robocasting of alumina lattice truss structures," *J. Ceram. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 81–88, 2012.
- [65] M. Belmonte *et al.*, "Multifunctional 3D-Printed Cellular MAX-Phase Architectures," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 4, no. 9, p. 1900375, 2019.
- [66] D. T. Nguyen *et al.*, "3D-Printed Transparent Glass," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 26, pp. 1–5, 2017.
- [67] A. M. Deliormanli and M. N. Rahaman, "Direct-write assembly of silicate and borate bioactive glass scaffolds for bone repair," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 14, pp. 3637–

3646, 2012.

- [68] Q. Fu, E. Saiz, and A. P. Tomsia, "Direct ink writing of highly porous and strong glass scaffolds for load-bearing bone defects repair and regeneration," *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 10, pp. 3547–3554, 2011.
- [69] X. Liu, M. N. Rahaman, G. E. Hilmas, and B. S. Bal, "Mechanical properties of bioactive glass (13-93) scaffolds fabricated by robotic deposition for structural bone repair," *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 6, pp. 7025–7034, 2013.
- [70] W. Xiao, M. A. Zaeem, B. S. Bal, and M. N. Rahaman, "Creation of bioactive glass (13-93) scaffolds for structural bone repair using a combined finite element modeling and rapid prototyping approach," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 68, pp. 651–662, 2016.
- [71] Q. Fu, E. Saiz, and A. P. Tomsia, "Bioinspired strong and highly porous glass scaffolds," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 1058–1063, 2011.
- [72] E. Saiz, L. Gremillard, G. Menendez, P. Miranda, K. Gryn, and A. P. Tomsia, "Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 3, pp. 546–550, 2007.
- [73] Y. Maazouz *et al.*, "Robocasting of biomimetic hydroxyapatite scaffolds using self-setting inks," *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 33, pp. 5378–5386, 2014.
- [74] J. Cesarano *et al.*, "Customization of load-bearing hydroxyapatite lattice scaffolds," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 212–220, 2005.
- [75] P. Miranda, A. Pajares, and F. Guiberteau, "Finite element modeling as a tool for predicting the fracture behavior of robocast scaffolds," *Acta Biomater.*, vol. 4, no. 6, pp. 1715–1724, 2008.
- [76] M. Houmard, Q. Fu, M. Genet, E. Saiz, and A. P. Tomsia, "On the structural, mechanical, and biodegradation properties of HA/ β -TCP robocast scaffolds," *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 101, no. 7, pp. 1233–1242, 2013.
- [77] S. Dul, L. Fambri, and A. Pegoretti, "Fused deposition modelling with ABS-graphene nanocomposites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 85, no. March, pp. 181–191, 2016.
- [78] K. Gnanasekaran *et al.*, "3D printing of CNT- and graphene-based conductive

- polymer nanocomposites by fused deposition modeling," *Appl. Mater. Today*, vol. 9, pp. 21–28, 2017.
- [79] N. Vidakis, M. Petousis, K. Savvakis, A. Maniadi, and E. Koudoumas, "A comprehensive investigation of the mechanical behavior and the dielectrics of pure polylactic acid (PLA) and PLA with graphene (GnP) in fused deposition modeling (FDM)," *Int. J. Plast. Technol.*, no. 0123456789, 2019.
- [80] S. Dul, L. G. Ecco, and A. Pegoretti, "Graphene / Carbon Nanotube Hybrid Nanocomposites : Effect of Compression Molding and Fused Filament Fabrication on Properties," 2020.
- [81] A. Azhari, E. Toyserkani, and C. Villain, "Additive manufacturing of graphene-hydroxyapatite nanocomposite structures," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 8–17, 2015.
- [82] J. H. Sandoval, K. F. Soto, L. E. Murr, and R. B. Wicker, "Nanotailoring photocrosslinkable epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for stereolithography layered manufacturing," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 1, pp. 156–165, 2007.
- [83] D. Lin *et al.*, "3D stereolithography printing of graphene oxide reinforced complex architectures," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 43, p. 434003, 2015.
- [84] J. Z. Manapat, J. D. Mangadlao, B. D. B. Tiu, G. C. Tritchler, and R. C. Advincula, "High-Strength Stereolithographic 3D Printed Nanocomposites: Graphene Oxide Metastability," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 11, pp. 10085–10093, 2017.
- [85] S. M. Lim, B. S. Shin, and K. Kim, "Characterization of products using additive manufacturing with graphene/photopolymer - Resin nano-fluid," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 8, pp. 5492–5495, 2017.
- [86] Z. Feng *et al.*, "Graphene-reinforced biodegradable resin composites for stereolithographic 3D printing of bone structure scaffolds," *J. Nanomater.*, vol. 2019, 2019.
- [87] K. K. Manga, S. Wang, M. Jaiswal, Q. Bao, and K. P. Loh, "High-gain graphene-titanium oxide photoconductor made from inkjet printable ionic solution," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 46, pp. 5265–5270, 2010.

- [88] Y. Xu *et al.*, "Inkjet-printed energy storage device using graphene/polyaniline inks," *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 483–488, 2014.
- [89] K. Chi *et al.*, "Freestanding graphene paper supported three-dimensional porous graphene-polyaniline nanocomposite synthesized by inkjet printing and in flexible all-solid-state supercapacitor," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 18, pp. 16312–16319, 2014.
- [90] B. Dorj, J. E. Won, J. H. Kim, S. J. Choi, U. S. Shin, and H. W. Kim, "Robocasting nanocomposite scaffolds of poly(caprolactone)/hydroxyapatite incorporating modified carbon nanotubes for hard tissue reconstruction," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 101 A, no. 6, pp. 1670–1681, 2013.
- [91] B. Román-Manso, E. Domingues, F. M. Figueiredo, M. Belmonte, and P. Miranzo, "Enhanced electrical conductivity of silicon carbide ceramics by addition of graphene nanoplatelets," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 10, pp. 2723–2731, 2015.
- [92] G. Pierin, C. Grotta, P. Colombo, and C. Mattevi, "Direct Ink Writing of micrometric SiOC ceramic structures using a preceramic polymer," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1589–1594, 2016.
- [93] J. Zhong, G.-X. Zhou, P.-G. He, Z.-H. Yang, and D.-C. Jia, "3D printing strong and conductive geo-polymer nanocomposite structures modified by graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 117, pp. 421–426, 2017.
- [94] S. Eqtesadi, A. Motealleh, R. Wendelbo, A. L. Ortiz, and P. Miranda, "Reinforcement with reduced graphene oxide of bioactive glass scaffolds fabricated by robocasting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 12, pp. 3695–3704, 2017.
- [95] Q. Sun *et al.*, "Fabrication of 3D structures via direct ink writing of kaolin/graphene oxide composite suspensions at ambient temperature," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 15, pp. 18972–18979, 2019.
- [96] M. Areir, Y. Xu, R. Zhang, D. Harrison, J. Fyson, and E. Pei, "A study of 3D printed active carbon electrode for the manufacture of electric double-layer capacitors," *J. Manuf. Process.*, vol. 25, pp. 351–356, 2017.
- [97] H. Korhonen *et al.*, "Fabrication of graphene-based 3D structures by stereolithography," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 213, no. 4, pp. 982–985,

2016.

- [98] K. Y. Shin, J. Y. Hong, and J. Jang, "Micropatterning of graphene sheets by inkjet printing and its wideband dipole-antenna application," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 18, pp. 2113–2118, 2011.
- [99] K. Y. Shin, J. Y. Hong, and J. Jang, "Flexible and transparent graphene films as acoustic actuator electrodes using inkjet printing," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 30, pp. 8527–8529, 2011.
- [100] F. Torrisi *et al.*, "Inkjet-printed graphene electronics," *ACS Nano*, vol. 6, no. 4, pp. 2992–3006, 2012.
- [101] E. García-Tuñón *et al.*, "Printing in three dimensions with Graphene," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 10, pp. 1688–1693, 2015.
- [102] C. Zhu *et al.*, "Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices," *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–8, 2015.
- [103] G. De La Osa, D. Pérez-Coll, P. Miranzo, M. I. Osendi, and M. Belmonte, "Printing of Graphene Nanoplatelets into Highly Electrically Conductive Three-Dimensional Porous Macrostructures," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 17, pp. 6321–6328, 2016.
- [104] K. Huang *et al.*, "Anisotropy of graphene scaffolds assembled by three-dimensional printing," *Carbon N. Y.*, vol. 130, pp. 1–10, 2018.
- [105] Y. Jiang *et al.*, "Direct 3D Printing of Ultralight Graphene Oxide Aerogel Microlattices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 16, pp. 1–8, 2018.
- [106] J. Ma, P. Wang, L. Dong, Y. Ruan, and H. Lu, "Highly conductive, mechanically strong graphene monolith assembled by three-dimensional printing of large graphene oxide," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 534, pp. 12–19, 2019.
- [107] E. Ganz, A. B. Ganz, L. M. Yang, and M. Dornfeld, "The initial stages of melting of graphene between 4000 K and 6000 K," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 5, pp. 3756–3762, 2017.
- [108] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [109] E. M. Romero, "Aditivos de procesamiento en el conformado de estructuras porosas:

relevancia de la sinergia partícula-gel,” Universidad Autónoma de Madrid, 2016.

- [110] W. H. Herschel and R. Bulkley, “Ronsistenzmessungen yon (ummi-BenzollGsungen,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 39, 1926.
- [111] S. Mueller, E. W. Llewellyn, and H. M. Mader, “The rheology of suspensions of solid particles,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 466, pp. 1201–1228, 2010.
- [112] G. Schramm, *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. HAAKE GmbH, 2000.
- [113] R. Moreno, “Reología de suspensiones cerámicas,” in 17, 1st ed., Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005, p. 32/.

Capítulo 2

Estructuras tridimensionales de grafeno

Resumen del capítulo

En este capítulo se muestra en detalle el procedimiento seguido en el desarrollo de las estructuras 3D basadas en multicapas de grafeno (Fig. 2.1). Primeramente, se han preparado tintas acuosas a partir de polvos de nano-escamas de óxido de grafeno (GO) y/o nano-plaquetas de grafeno (GNP) con las características reológicas necesarias [1]–[5] para su impresión mediante la técnica de depósito continuo de filamento, según un modelo previamente diseñado por ordenador. Seguidamente, es necesario retirar el agua contenida en las tintas, así como eliminar los aditivos orgánicos y realizar un tratamiento térmico de reducción, en el caso de las estructuras de GO. Por último, se analizará la microestructura de las muestras en las diferentes etapas de su producción, y se estudiarán comparativamente el comportamiento mecánico y de la conductividad eléctrica de las estructuras desarrolladas.

Figura 2.1. Etapas del proceso de obtención de estructuras 3D de grafeno.

2.1 Desarrollo de tintas de grafeno y óxido de grafeno

Las tintas desarrolladas en este trabajo son de base acuosa, utilizando agua Milli-Q de conductividad eléctrica controlada ($\sigma = 8 \text{ M}\Omega^{-1}$, pH = 5.5). Las tintas se han clasificado según los aditivos poliméricos empleados en su formulación. Así se hablará de un sistema con aditivos de carácter iónico, en el que se utilizan polietilenimina (PEI) y polietilenglicol (PEG), y un sistema con aditivos no iónicos en que se utilizó un polímero tri-bloque formador de hidrogeles.

2.1.1 Tintas basadas en el sistema de aditivos compuesto PEI-PEG

Se desarrolló la tinta de GO utilizando dos polielectrolitos PEI y PEG cuyas estructuras se encuentran descritas en el Anexo B.2. La PEI es un surfactante ligeramente catiónico que ha demostrado su eficacia para intercalarse entre las láminas de GO, interaccionando principalmente los grupos oxigenados del GO favoreciendo la dispersión e hibridación con otros compuestos [6]–[8].

Como primera aproximación a la composición de la tinta, se preparó una mezcla saturada de GO y agua, añadiendo secuencialmente pequeñas cantidades de polvo de GO ($\sim 100 \text{ mg}$) a 20 ml de agua y mezclando vigorosamente en un molino planetario de alta atrición (AR-250; Thinky Company, EE.UU.). Una vez que se estimó que se había alcanzado la completa saturación, se corregía la fluidez con una mínima cantidad de agua ($\sim 100 \text{ mg}$) que compensara su evaporación durante el proceso, consiguiéndose una tinta espesa y homogénea con una concentración de 25 mg ml^{-1} de GO en agua (equivalente a 2.4% en masa). Aunque la viscosidad (Fig. 2.2a) y los módulos de almacenamiento y pérdidas (Fig. 2.2b) de esta tinta mostraban valores entre $10^4 - 10 \text{ Pa}$ para unas velocidades de corte entre 0.1 y 100 s^{-1} , razonables para la impresión según los valores obtenidos en tintas de GO y GNP reportadas por diferentes autores [9]–[11], no se conseguía una impresión continua del filamento. La pequeña cantidad de sólido en la tinta no permitía una interacción lo suficientemente estable entre las nano-escamas.

Figura 2.2. Viscosidad (a) y módulos (b) de la mezcla de GO saturada a 25 mg ml $^{-1}$.

Para poder aumentar la concentración de sólidos y la cohesión de la tinta de GO se empleó como dispersante polietilenimina (PEI), de dos pesos moleculares distintos. La polietilenimina, en cualquiera de sus formas, se protona al entrar en contacto con un medio polar, en este caso agua [12], [13].

Como se puede ver en las curvas de potencial Z (Fig. 2.3a), el GO disperso en H $_2$ O se carga negativamente en todo el rango de pH (1 – 12), debido a la ionización de los grupos carboxílicos situados en los bordes de las nano-escamas de GO. Por el contrario, al añadir PEI, el efecto electro-estérico se intensifica lo que aumenta la estabilidad de las nano-escamas de GO, a formando micelas (Fig. 2.3b) [14], [15]. La interacción de las plaquetas de GO con el PEI según *Tsoufis et al.* se produce mediante anclaje de los grupos amina del PEI con los epoxi (C – O – C) y carbonilos (C = O) del GO, intercalándose entre las nano-escamas [7].

Figura 2.3. Potencial Z de las nano-escamas de GO (0.01% en masa) y del sistema GO+PEI en disolución acuosa (0.002 % en masa, GO / PEI = 1.35) (a) y esquema de micela que se forma al añadir PEI (b).

Se observa que la disolución GO+PEI (Fig. 2.3a) muestra valores positivos de potencial para valores de pH inferiores a 11, efecto de las cadenas protonadas de PEI adheridas al GO (Fig. 2.3b). Además, se observa como el punto isoeléctrico (PIE) de GO cambia de ~ 1.5 a ~ 11 con la adición de PEI. En dispersiones de Si_3N_4 +PEI con distintos porcentajes del polielectrolito se ha observado un cambio similar del potencial zeta (Fig. 2.4a) [16] con la PEI. En este caso, a bajos valores de pH, la estabilidad de la dispersión parece dominada por el efecto electrostérico, mientras que para pH en torno a 10 - 11, el efecto electrostático desaparece y las cadenas de PEI se comprimirían (Fig. 2.4b) favoreciendo la coagulación, un comportamiento similar se ha descrito para dispersiones de caolín+PEI [17], por lo que es de esperar un efecto similar en las presentes dispersiones (GO+PEI). En efecto, el pH de la composición formulada es ~ 10.5 , es decir en zona de saturación de PEI (Fig. 2.4b), produciéndose la agregación tridimensional entre partículas con formación de un gel coloidal, que es lo buscado para estas tintas [1], [18].

Figura 2.4. Potenciales zeta de disoluciones de Si_3N_4 con distintas cantidades de PEI reportados y b) mecanismo de estabilización propuesto por Zhu y col. [16].

Una vez conseguida una mezcla saturada y estable de GO y PEI, se añadió una pequeña cantidad de PEG. Este polímero evita la segregación de fases aumentando su viscosidad, además de ser un aglomerante utilizado habitualmente para aumentar la resistencia en verde de conformados cerámicos. La composición de la tinta GO-PP (PEI+PEG) se recoge en la Tabla 2.1. En esta tinta la concentración de GO se ha aumentado en 100 % con respecto a la tinta de GO sin aditivos.

Tabla 2.1. Composición de la tinta GO-PP.

	GO (% masa)	Agua (% masa)	PEI-H (% masa)	PEI-L (% masa)	PEG (% masa)
GO (25 mg ml ⁻¹)	2.4	97.6	-	-	-
GO-PP	4.8	85.2	7.1	0.7	2.2

En la Fig. 2.5 se muestran la viscosidad y los módulos elástico y viscoso de esta tinta GO-PP, los cuales se han representado junto a los valores correspondientes a la tinta solo de GO (25 mg ml⁻¹) a modo de comparación.

Figura 2.5. Viscosidad (a) y módulos (b) de la tinta GO-PP y la mezcla saturada de GO a 25 mg ml⁻¹

Se observa como la tinta GO-PP muestra valores de viscosidad de 10⁴ Pa·s para bajas velocidades de corte (0.1 s⁻¹), disminuyendo tres órdenes de magnitud para velocidades de corte en torno a 100 s⁻¹ (Fig. 2.5a). La curva de viscosidad correspondiente a la tinta de GO solo muestra un comportamiento similar, pero con una menor viscosidad que la tinta GO-PP en todo el rango de velocidades de corte analizado. Respecto al estudio oscilatorio (Fig. 2.5b), hay que destacar ambas tintas exhiben el punto de flujo a esfuerzo cortantes en torno a 10³ Pa. Los módulos elástico (G') y viscoso (G'') de la tinta GO-PP son prácticamente constantes entre 1 y 300 Pa, mostrando valores de 9.0 × 10⁴ y 6.0 × 10³ Pa, respectivamente. La mezcla saturada de GO a 25 mg ml⁻¹ presenta valores inferiores, en concreto G' ≈ 3 × 10⁴ Pa y G'' ≈ 2.0 × 10³ Pa en la zona 1-100 Pa de esfuerzo cortante, lo que explicaría a la baja consistencia de los filamentos impresos con esta tinta.

2.1.2 Tintas formuladas con un único aditivo (Poloxamer 407)

Para el desarrollo de tintas más allá del GO, como pueden ser de GNP e incluso mezcla de ambos, no es posible emplear únicamente aditivos catiónicos como la PEI. Las GNP utilizadas presentan pocos grupos ionizables al entrar en contacto con un medio acuoso, por lo que el uso exclusivo de PEI no resulta suficientemente efectivo; por ejemplo de la Osa y col. utilizaron sulfonato-polinaftaleno de sodio (DNa), polielectrolito anionico, como agente dispersante para tintas de GNP [10], y PEI como contra-electrolito para producir la gelificación.

Recientemente, en estudios llevados a cabo dentro del grupo de investigación, enmarcados en un Trabajo de Fin de Grado [19], se ha demostrado que el uso de un sistema no iónico, en concreto, de un co-polimero (del tipo poloxamer), que contiene cadenas hidrofílicas e hidrofóbicas, es eficaz para crear hidrogeles con ambos GO y GNP [19]. El poloxamer es un co-polímero formado por un bloque central de óxido de polipropileno (PPO, hidrofóbico)) y dos bloques en los extremos de óxido de polietileno (PEO, hidrofílico). En el Anexo B se detalla la estructura y composición del Poloxamer 407 empleado en estas tintas. En dicho estudio se empleó una disolución acuosa de Poloxamer 407 al 25 % en masa, como dispersante para tintas de GO (GO-POLO), GNP (GNP-POLO) y una mezcla de ambos polvos con el GNP como componente mayoritario (MIX-GNPgo).

A partir de estos estudios previos, se formularon tintas tanto de GO como de GNP y mezclas ajustando las cantidades de los componentes (Tabla 2.2) para mejorar las propiedades reológicas de cara a la impresión por *robocasting*. Además, se desarrolló una nueva tinta mezcla, con mayor fracción de GO (MIX-GOgnp) para demostrar la capacidad de este sistema para formular composiciones de tintas con distintas proporciones de GO y GNP (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Concentraciones de los componentes de las tintas de GO y GNP empleando Poloxamer como dispersante.

Tinta	Sólido (% masa)	Agua (% masa)	Pol. 407 (% masa)	Sólido / Pol. 407 (% masa / % masa)
GO-POLO	5.2	93.0	1.8	2.9
GNP-POLO	47.5	48.2	4.3	11.0
MIX GNPgo	30.6:2.4 (GNP:GO)	62.8	4.2	7.9
MIX GOgnp	5.5:1 (GO:GNP)	89.8	3.8	1.7

Se observa un contenido mucho más elevado de sólidos en la tinta GNP (47.5 %) que en la de GO (5.2 %), necesitando una menor proporción relativa de aditivo. La mayor relación sólido/poloxamer en la tinta de GNP (11) en relación al resto radica en la diferencia de un orden de magnitud en la superficie específica de ambos materiales. La nanoplaquetas GO posee una superficie efectiva mucho mayor ($583 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) que las GNP ($27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), que forman están más aglomeradas incluso en la solución por lo que tienen menos superficie efectiva.

La tinta mezcla MIX-GNPgo, con una relación GNP:GO de 12.7 (Tabla 2.2) tiene una concentración en sólidos del 33% (en masa) inferior a la tinta únicamente de GNP (47.5 %). Por otro lado, la tinta mezcla con mayor proporción de GO (MIX-GOgnp) tiene un contenido en sólidos del 6.4 % en masa y una relación GO:GNP de 5.5 (Tabla 2.2) con una proporción de poloxamer 407 de 3.8%, inferior al usado en la tinta complementaria MIX-GNPgo.

Sobre el GO se produce muy probablemente un anclaje de la parte hidrofílica del poloxamer, el PEO, (Fig. 2.6a) [20], [21], mientras que sobre el GNP actuaría, principalmente, la parte hidrofóbica, el PPO, (Fig. 2.6b), como consecuencia de menor número de grupos oxídicos. Debido a la posición central del PPO en la cadena polimérica, las cadenas libres serían más cortas en el caso del GNP. Esto podría provocar que la zona de repulsión estérica sea menor, lo que permitirá una mayor concentración de micelas GNP-Poloxamer que de GO-Poloxamer en un mismo volumen. Además, se observaron diferencias de pH entre la tinta de GO-Poloxamer (pH = 5.5) y la de GNP-Poloxamer (pH = 6.8) que producirían diferencias en sus potenciales zeta, y por tanto podría afectar al grado de plegado de las cadenas poliméricas del poloxamer. De igual modo, en las tintas mezcla de ambos sólidos, una molécula de

poloxamer tiene el doble de posibilidades de anclarse a una nano-escama de GO que a una nano-plaqueta de GNP al tener ésta dos bloques hidrofílicos y un solo bloque hidrofóbico. Así con una concentración baja de poloxamer, el GO podría anclarse a los dos extremos hidrofílicos y el GNP podría anclarse en la parte central del polímero, y, formando así una estructura en la que se enlazan GO-GNP-GO. Esto provocaría la aparición partículas mayores, y sin enlaces disponibles para compartir con el medio. Sin embargo, al añadir más poloxamer habría más posibilidades de que el GNP se anclase a una molécula libre de poloxamer y, al menos uno de sus extremos hidrofílicos lo hiciese con el medio acuoso. Por ello, la cantidad de poloxamer necesario en la tinta mezcla rica en GO es mayor. Con contenidos bajos de poloxamer todos sus enlaces hidrofílicos están ocupados por las nano-escamas de GO, sin enlaces disponibles para el agua, necesarios para formar el hidrogel, por lo que es necesario aportar más aditivo a la mezcla para crear cadenas de GO-GNP enlazados con el medio.

Figura 2.6. Esquema de anclaje del Poloxamer 407 sobre una nano-escama de GO (a) y sobre una nano-plaqueta de GNP (b).

Las Figuras 2.7 y 2.8 muestran, respectivamente, las curvas de viscosidades y módulos elásticos y viscosos de las tintas de GO y GNP desarrolladas empleando Poloxamer 407.

Figura 2.7. Curvas de viscosidades de las tintas de GO, GNP y mezclas desarrolladas con Poloxamer.

Las curvas de viscosidad de las tintas con Poloxamer 407 (Fig. 2.7) muestran un comportamiento pseudo-plástico apropiado y pendientes similares entre las distintas concentraciones obtenidas en todo el rango de velocidades de corte estudiadas ($0.2 - 200 \text{ s}^{-1}$). Con excepción del caso del GO-POLO, las tintas presentan un aumento de la viscosidad en función del porcentaje de sólido en las tintas. Así, la tinta MIX-GOgnp es la que presenta una viscosidad más baja en el rango de velocidades de corte aplicadas, seguida por la MIX-GNPgo y la GNP-POLO (Fig. 2.7). En el caso de las GO-POLO, debido a la fuerte interacción entre las nano-escamas de GO y el poloxamer, ésta presenta unos valores de viscosidad similares a las tintas de GNP pese a que la concentración de sólido es mucho menor (5.2 % en el caso del GO y 47.5 % en el GNP).

Figura 2.8. Módulos elástico y viscoso de las tintas de GO, GNP (a) y mezclas (b) desarrolladas con Poloxamer.

Los módulos elástico y viscoso de las tintas (Fig. 2.8) muestran valores superiores a 10^5 Pa que aseguran la firmeza de las estructuras 3D una vez impresas [1], [10]. En todos los casos, se observa una caída brusca del módulo elástico a valores de esfuerzo cortante entorno a los 1000 Pa. El módulo elástico de la tinta MIX-GO_{gnp} es ligeramente superior a la tinta MIX-GNP_{go} debido al menor tamaño de las partículas, en promedio, que componen la fase sólida de la mezcla [22].

A modo de resumen, se han recogido en la Tabla 2.3 las composiciones de cada una de las tintas de GO y GNP desarrolladas en esta Tesis tanto con el sistema PEI-PEG como con Poloxamer 407. De forma análoga, se han recogido las propiedades reológicas, viscosidad (Fig. 2.9) y módulos (Fig. 2.10) de las composiciones finales de cada tinta.

Tabla 2.3. Composiciones finales de las tintas desarrolladas de GO y GNP.

Tinta	Sólido (% masa)	Agua (% masa)	Aditivo (% masa)	Sólido / Aditivo (% masa / % masa)
GO-PP	4.8	85.2	10	0.48
GO-POLO	5.2	93.0	1.8	2.9
GNP-POLO	47.5	48.2	4.3	11.0
MIX-GNP _{go}	30.6:2.4 (GNP:GO)	62.8	4.2	7.9
MIX-GO _{gnp}	5.1:1 (GO:GNP)	89.8	3.8	1.7

Figura 2.9. Viscosidades de las tintas finales de GO, GNP y mezclas utilizando ambos sistemas de aditivos.

Figura 2.10. Módulos elásticos y viscosos de las tintas finales de GO, GNP y mezclas.

Se comprueba que para el GO el aditivo simple, Poloxamer 407, es más eficaz en cuanto a la relación sólido/aditivo (1.8% en la tinta GO-POLO frente al 10% en la tinta GO-PP, para tintas con un contenido en sólidos similar ($\sim 5\%$ GO). De hecho, la tinta GO-PP tiene más contenido de aditivos (PEI-PEG) que de sólidos (GO).

Se observa que la relación sólido/aditivo aumenta considerablemente en las tintas de GNP con poloxamer aumentando esta relación hasta en las tintas con GNP exclusivamente. Esto indica la eficacia de este aditivo para enlazar las nano-plaquetas de GNP, formando un hidrogel con las propiedades reológicas necesarias. Por ello, se puede afirmar que el Poloxamer 407 es más adecuado para formular tintas potencialmente imprimibles y con menor contenido de aditivos.

2.2 Impresión de estructuras 3D mediante *robocasting*

En todos los casos, se imprimió una estructura cúbica con retículo cuadrado formada por los filamentos que se entrecruzan a 90° en plano consecutivos (Fig. 2.11) y rodeada de un marco externo que sirve de refuerzo durante la manipulación de las muestras.

Figura 2.11. Diseño CAD de la estructura 3D impresa. Vistas en planta (a), perfil (b) e isométrica (c)

El diseño CAD de dicha estructura (Fig. 2.11) consta de 16 capas y unas dimensiones de $13.5 \times 13.5 \times 6.5$ (en mm). Cada capa está formada por 9 rodillos paralelos de $410 \mu\text{m}$ de diámetro, con una distancia de separación entre rodillos consecutivos de $780 \mu\text{m}$. Esto hace que la distancia entre dos puntos equivalentes de dos rodillos consecutivos en un mismo

plano sea de 1.19 mm. La estructura está rodeada por un doble marco. En el marco interno se apoyan los extremos de los rodillos mientras que el marco exterior confiere robustez extra a la estructura, lo que facilitará su manejo en etapas posteriores.

La velocidad de impresión se fijó en 10 mm s⁻¹. Esta resultó la velocidad máxima utilizable para las tintas desarrolladas y la geometría escogida, ya que a velocidades superiores se observaba que el filamento no seguía el diseño, especialmente cuando se producían cambios de dirección en la impresión.

Las piezas se imprimieron en aire (Fig. 2.12), a una temperatura entre 23 – 25 °C, sobre un sustrato plano de alúmina impregnado con aceite de parafina para facilitar la separación de la estructura impresa. Otros autores optan por imprimir las estructuras dentro de baños de parafina [18], [23], [24]. Con ello se evita la evaporación de agua especialmente en estructuras de gran tamaño donde los tiempos de impresión son mayores, o con gran contenido en sólidos. Sin embargo, esto obliga a someter las estructuras a tratamientos, generalmente térmicos, para eliminar la parafina que impregna la pieza, lo que puede ocasionar desperfectos y debilidades estructurales.

Figura 2.12. Imagen del proceso de impresión de la estructura 3D con tinta GO-PP y estructura final.

2.3 Eliminación del agua contenida en las estructuras 3D.

Debido a la gran cantidad de agua presente en las tintas es necesario un procedimiento para retirarla antes de realizar cualquier tratamiento posterior. Como opción más natural, se optó por dejar las estructuras impresas expuestas al aire durante 24 horas. La humedad del ambiente permite una lenta evaporación del agua contenida [25].

En primer lugar, se describirá el proceso de secado para las estructuras impresas con tintas elaboradas usando Poloxamer 407, es decir, las de GO-POLO, GNP-POLO, MIX-GNPgo y MIX-GOgnp.

Figura 2.13. Estructuras de GO-POLO (a) y MIX-GOgnp (b) después de la etapa de secado expuestas al aire, se distinguen las marcas de las estructuras recién impresas.

En las estructuras 3D de GO-POLO se observó una contracción lineal significativa de $\sim 45\%$ (Fig. 2.13a) tras el secado en aire. La proporción de dimensiones de la estructura se mantuvo constante durante el proceso (Tabla 2.4). En el caso de las tintas con mayor contenido en sólidos, GNP-POLO y MIX-GNPgo, la contracción lineal durante el proceso de secado no superó en ningún caso el 10% , manteniendo igualmente constante sus proporciones. De igual forma, en el caso de la tinta mezcla con menor contenido en sólidos (MIX-GOgnp) la contracción lineal durante el secado fue de $\sim 35\%$ (Fig. 2.13b).

Tabla 2.4. Dimensiones, contracciones y densidades de las estructuras impresas, con tintas con Poloxamer, tras la etapa de secado.

Estructura	Dimensiones (mm) ($\Delta=0.5$)	Contracción lineal tras secado	Densidad tras el secado (g cm^3)
GO-POLO	7.0 x 7.0 x 2.5	$\sim 45\%$	0.26 ± 0.05
GNP-POLO	12.2 x 12.2 x 4.3	$\leq 10\%$	0.37 ± 0.06
MIX-GNPgo	12.0 x 12.0 x 3.8	$\leq 10\%$	0.35 ± 0.05
MIX-GOgnp	8.9 x 8.9 x 3.1	$\sim 35\%$	0.28 ± 0.07

Las micrografías de la estructura de GO-POLO muestran rodillos continuos y homogéneos (Fig. 2.14a). Debido al secado espontáneo, los rodillos no son totalmente rectos, observándose cierta deformación en los puntos de intersección. Se observa una textura rugosa en su superficie sin ninguna micro-grieta apreciable (Fig. 2.14b).

Figura 2.14. Micrografía de estructura 3D impresas con la tinta GO-POLO (a) y detalle del rodillo (b).

En el caso de las estructuras impresas con la tinta GNP-POLO se obtienen rodillos paralelos manteniendo la forma en la que se imprimieron (Fig. 2.15a). Se observan algunas microgrietas transversales (Fig. 2.15b). Este agrietamiento está provocado por las tensiones creadas por la evaporación del agua, pero su alto contenido en sólido, al contrario que en el caso de GO-POLO, evita una gran contracción de la estructura durante el proceso [25].

Figura 2.15. Micrografía de estructura 3D impresas con la tinta GNP-POLO (a) y detalle del rodillo con grietas marcadas (b)

En los casos de las estructuras impresas con tinta de mezclas de GO y GNP se observan comportamientos similares a los encontrados en las estructuras correspondientes al

componente mayoritario. Así, las estructuras impresas con la tinta MIX-GNPgo muestran rodillos rectos y paralelos (Fig. 2.16a). Se observa además una presencia de poros de tamaño variable a lo largo de toda la superficie (Fig. 2.16b).

Figura 2.16. Micrografía de estructura 3D impresas con la tinta MIX-GNPgo (a) y detalle del rodillo con los poros marcados (b).

Por el contrario, las estructuras de MIX-GOgnp presentan rodillos ligeramente deformados (Fig. 2.17a), resultado de una gran contracción durante la evaporación del agua. En este caso no se observan poros, pero si algunas grietas transversales en algunos rodillos, provocadas por la pérdida de una gran cantidad de agua. A mayores aumentos (Fig. 2.17b) la estructura de MIX-GOgnp recuerda a la propia de su componente mayoritario, la GO-POLO (Fig. 2.14b).

Figura 2.17. Micrografía de estructura 3D impresas con la tinta MIX-GOgnp (a) y detalle del rodillo (b).

Las estructuras de GO impresas con la tinta del sistema compuesto PEI-PEG muestran un comportamiento de secado diferente. Igualmente, las estructuras impresas fueron expuestas al aire para producir la evaporación del agua, como primera opción. Sin embargo, pasados unos minutos, la estructura comenzaba a combarse, se volvía mecánicamente inestable y se agrietaba de forma catastrófica (Fig. 2.18). Las tensiones provocadas por las fuerzas capilares en el proceso de evaporación eran demasiado elevadas para esta estructura [25]. Esto pone de manifiesto que el Poloxamer forma estructuras más fuertes y estables en el sistema de tintas de óxido de grafeno que la polietilenimina. En un trabajo anterior se reportó que realizando el secado de estas estructuras de GO, con arquitectura similar, en estufa a 80°C durante 15 minutos [26], la estructura se mantenía estable, con una contracción lineal del ~25 %, pero manteniendo la relación de proporciones. No obstante, en algunos casos las estructuras se pandeaban ligeramente. Se intentó aplicar este proceso a las estructuras GO-PP, pero las estructuras continuaban siendo mecánicamente inestables y deformándose, incluso variando la temperatura de la estufa (50 – 80 °C). Por lo tanto, se decidió descartar un secado al aire por evaporación y también en estufa.

Figura 2.18. Estructura de GO-PP tras secado a aire.

Como alternativa se eligió retirar el agua contenida en las estructuras con PEI – PEG mediante liofilización. Con esta técnica, se consigue sublimar hielo sin pasar por fase líquida al aumentar la temperatura de las muestras desde 0 °C hasta temperatura ambiente a bajas presiones de gas (0.053 mbar). Para realizar el proceso de liofilización es necesario llevar a las estructuras por debajo del punto de fusión del hielo (~ 0 °C). En un primer caso, se empleó un congelador convencional a – 20 °C. Las muestras fueron introducidas inmediatamente después de su impresión, sobre las placas de alúmina. Las estructuras permanecieron a – 20°C durante 12 horas asegurando la completa congelación del agua contenida. Posteriormente, las

estructuras sobre las placas fueron liofilizadas durante 24 horas. Retirar las muestras de su soporte fue complicado en algunos casos, ya que pequeños surcos en las placas de alúmina provocaban una gran adhesión de las estructuras. Debido a la fragilidad de las muestras, un significativo número de estructuras resultaban dañadas en este paso. En algunos casos se optó por calentar ligeramente ($\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) las placas de alúmina, lo que facilitaba la separación de las estructuras de GO.

Tras la liofilización no se observó una contracción significativa de las estructuras (GO-PP_F), por lo que se puede establecer este método como el más respetuoso con la arquitectura inicial impresa. Estas estructuras poseen una densidad geométrica de $0.07 \pm 0.02\text{ g cm}^3$, un orden de magnitud inferior a la densidad de las estructuras de GO-POLO secadas en aire. El bajo valor de densidad es consecuencia de la liofilización, ya que las estructuras GO-PP no experimentan contracción de volumen al perder el agua contenida.

Las micrografías de la superficie de las estructuras liofilizadas previamente congeladas a -20°C (GO-PP_F) revelan gran cantidad de grietas (Fig. 2.19a). Todo el rodillo se encuentra cuarteado, observándose grietas de mayor anchura mayoritariamente en la dirección perpendicular a la dirección transversal de los rodillos (Fig. 2.19b).

Figura 2.19. Micrografías de una estructura GO-PP_F liofilizada (a) y detalle del rodillo (b).

Debido a una lenta congelación, el agua comienza a dilatarse progresivamente y tiende a acumularse creando microbloques de hielo, que darán lugar a grandes grietas tras su sublimación. Para tratar de evitar la creación de estos cúmulos de hielo, se optó por aumentar drásticamente la velocidad de congelación de las estructuras. Mediante la inmersión en nitrógeno líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), se consigue la congelación del agua contenida en las estructuras en unos segundos, lo que reduce en un día el tiempo empleado en esta etapa. Las estructuras

impresas, sobre las placas de alúmina de soporte, eran introducidas directamente en nitrógeno líquido durante 10 segundos tras la impresión. Este procedimiento permitía además la separación de las estructuras sin ninguna intervención externa, lo que evitaba el daño que se producía al despegarlas en el caso de congelar a -20°C .

Tras su congelación, las estructuras eran emplazadas directamente en el liofilizador siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior. Tras este tratamiento, tampoco se observó un cambio significativo en el volumen de la estructura congelada con nitrógeno líquido (GO-PP_{LN}) y la densidad obtenida se sitúa en 0.07 ± 0.02 , mismo valor que el recogido al congelar a -20°C .

Pese a que macroscópicamente las estructuras GO-PP_{F} y GO-PP_{LN} son muy parecidas, las microestructuras de ambas difieren. Mientras que en la superficie de la estructura GO-PP_{F} está totalmente cubierta de grietas (Fig. 2.19a), en las micrografías de la superficie de GO-PP_{LN} no se observa ninguna (Fig. 2.20a). El rodillo presenta una superficie continua, sin grandes poros con una textura rugosa propia de la aglomeración de las nano-escamas de GO (Fig. 2.20b).

Figura 2.20. Micrografías de una estructura GO-PP_{LN} liofilizadas (a) y detalle de un rodillo (b).

Debido a la congelación casi instantánea de la estructura GO-PP_{LN} el agua contenida queda solidificada en cada punto donde se encuentra sin posibilidad de migrar a otras zonas y formar acumulaciones. La buena homogeneidad de la tinta de partida hace que las zonas de hielo estén repartidas uniformemente en los rodillos, lo que evita la aparición de grietas y/o poros tras su sublimación.

2.4 Tratamiento térmico de las estructuras 3D.

Una vez retirada el agua contenida en las estructuras se realiza un tratamiento térmico para, por un lado, eliminar los aditivos orgánicos y, por otro lado, inducir la reducción del GO.

Los estudios termogravimétricos en atmósfera reductora (N_2) de las nano-escamas de óxido de grafeno de partida mostraron una pérdida del 10 % de masa al pasar de temperatura ambiente a 500 °C. Al alcanzar los 100 °C, el GO elimina el agua que ha podido absorber del ambiente (~ 3 % en masa) y entre 200°C – 500°C se produce la descomposición de los grupos funcionales oxigenados más débilmente enlazados [27], [28]. En ese rango de temperaturas, el GO desprende átomos oxígeno muy reactivos de su estructura que reaccionan para formar CO y CO_2 [29]. A partir de 500°C, las tasas reacción de reducción y de pérdida de masa aumentan, conservando un 60 % de la masa original al alcanzar 850 °C. (Fig. 2.21). Otros estudios refieren tratamientos de reducción a 1200°C, donde se eliminan completamente los grupos hidroxilos (-OH) del GO, y de hasta 1700°C para eliminar los grupos carboxilos (-COOH) [30].

Figura 2.21. Análisis termogravimétrico de las nano-escamas de GO, H-PEI y Poloxamer, todos los ensayos realizados en atmósfera de nitrógeno.

Tanto la polietilenimina como el poloxamer muestran una pérdida completa de masa durante el ensayo termogravimétrico al alcanzar los 400 °C (Fig. 2.21) por rotura de las cadenas poliméricas y evaporación de los compuestos volátiles generados.

Asimismo, se realizó el análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno de las tintas de GO-PP y GO-Poloxamer, una vez secas (Fig. 2.22). Se observa cómo se pierde una considerable cantidad de masa entre 100 y 400 °C. Esta pérdida de masa es de ~ 55 % para la tinta de GO-PP y ~ 30 % para la tinta GO-Poloxamer. Estos porcentajes están relacionados con los correspondientes porcentajes de aditivos en las tintas liofilizadas 67 % (GO-PP) y 27 % (GO-Poloxamer). Por otro lado, al realizar el mismo análisis, pero en aire, se observa una eliminación total de la masa al alcanzar temperaturas cercanas a 500 °C, resultado de la combustión de todo el material [26].

Figura 2.22. Análisis termogravimétrico en nitrógeno de una estructura liofilizada de GO-PP.

Se optó por reducir las estructuras de GO a la temperatura de 1200 °C en atmósfera de nitrógeno, para eliminar una parte importante de los grupos oxigenados. Las estructuras basadas en GNP también fueron igualmente tratadas térmicamente para eliminar el aditivo orgánico de las tintas empleadas, y con propósitos comparativos.

Para determinar el grado de reducción del óxido de grafeno tras el tratamiento térmico de las estructuras, se realizaron estudios de micro-Raman. Sobre rodillos de ambas estructuras GO_{PP} y rGO_{PP}, embutidas en resina epoxy y pulidas, se recogieron espectros Raman sobre un área de 15 x 15 μm², con 75 puntos por línea y 75 líneas por mapa. El total de espectros

obtenidos (5625) fue promediado, obteniéndose un único espectro representativo del área escaneada (Fig. 2.23). En ambos espectros se observan las bandas características de materiales grafíticos: banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), banda G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) y banda 2D ($\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$) [31], [32]. Tras la etapa de reducción, la banda asociada al pico 2D se hace patente debido a la mayor ordenación de las plaquetas de rGO (Fig. 2.23) [31].

Mediante deconvolución de los espectros en la zona $800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ de desplazamientos Raman, se separan ambos picos, D y G, obteniéndose la relación de intensidades (D/G), directamente relacionada con la presencia de defectos, que varía de 2.6 (GO) a 2.0 (GO a 1200°C) evidenciando la reducción del material (Fig. 2.23).

Figura 2.23. Espectros Raman del GO de partida y tras su reducción térmica.

El análisis elemental también mostró una reducción del contenido de oxígeno del $\sim 90\%$ en el caso del GO y del $\sim 50\%$ para el GNP (Tabla 2.5) tras la reducción térmica.

Tabla 2.5. Contenido en oxígeno antes y después del tratamiento térmico.

	Contenido en oxígeno (%)	
	Polvo original	Estructura 3D reducida a 1200 °C en N ₂
GO	21 ± 1	1.3 ± 0.3
GNP	2.3 ± 0.6	1.1 ± 0.1

En las estructuras desarrolladas con la tinta GO-POLO, se obtuvieron contracciones lineales en torno al $\sim 1\%$ durante el tratamiento térmico de reducción, con una disminución de la densidad de un 46 % respecto a la densidad en verde (Tabla 2.6). La superficie del rodillo conserva la continuidad superficial, sin grietas apreciables (Fig. 2.24a). Se observa como la textura se vuelve más rugosa apareciendo porosidad entre plaquetas resultado de la eliminación del aditivo orgánico (Fig. 2.24b); además, las nano-escamas de GO están arrugadas y enmarañadas formando un entramado continuo (Fig. 2.24c).

Figura 2.24. Micrografías de la estructura de GO-POLO tras el tratamiento térmico (a) detalle del rodillo (b) y la microestructura superficial (c) Los puntos brillantes de (c) son partículas de wolframio provenientes del desgaste de las bolas del molino de alta atricción durante el desarrollo de la tinta.

Con respecto a las estructuras desarrolladas con la tinta de GNP-POLO, el análisis de su microestructura muestra rodillos con grietas puntuales muy localizadas, posiblemente a causa de defectos en la impresión o la propia manipulación de la muestra (Fig. 2.25a). A mayores aumentos no se encuentran microgrietas en su superficie (Fig. 2.25b), evento que sí se observaba en tras la etapa de secado. Se observa además cómo la nano-plaquetas están agrupadas en superficie en un plano preferencial, demostrando una orientación de las mismas (Fig. 2.25c). Este alineamiento es originario de la etapa de impresión, donde las nano-plaquetas se orientan durante la extrusión debido a una mayor fluidez de la tinta en las zonas más próximas a la pared de la punta [23], [33].

La eliminación de los aditivos provoca una reducción de $\sim 30\%$ en la densidad de la estructura, manteniendo prácticamente constante sus dimensiones tras el tratamiento térmico (Tabla 2.6).

Figura 2.25. Micrografías de la estructura de GNP-POLO tras el tratamiento térmico (a), detalle de un rodillo (b) y la microestructura de su superficie a más aumentos (c).

En el caso de las estructuras impresas utilizando mezclas de GO y GNP se obtienen dos microestructuras diferenciadas de acuerdo a sus composiciones respectivas. En la estructura Mix-GNPgo, con un mayor contenido en GNP (Fig. 2.26a), se obtienen rodillos compactos y paralelos en los que se han eliminado los pequeños poros (Fig. 2.26b) que aparecían tras la etapa de secado (Fig. 2.17b), se observa la integración de las nano-escamas de GO, intercalándose en la estructura formada por las nano-plaquetas de GNP (Fig. 2.26c).

Figura 2.26. Micrografías de la estructura de MIX-GNPgo tras el tratamiento térmico (a), detalle del rodillo (b) y microestructura de su superficie a más aumentos donde se identifican nanoescamas de rGO (c).

En la estructura de MIX-GOgnp, la mayor proporción de GO con respecto a GNP crea rodillos más porosos y con una mayor rugosidad superficial (Fig. 2.27b).

En ambos casos, tras la etapa de reducción térmica se han conseguido estructuras con rodillos uniformes, continuos y homogéneos, libres de grietas.

Figura 2.27. Micrografías de la estructura de MIX-GOgnp tras el tratamiento térmico (a) y detalle del rodillo (b).

Con respecto a sus densidades, se obtiene una disminución mayor en el caso de la estructura de MIX-GOgnp ($\sim 60\%$) que en la estructura donde las GNP son el sólido mayoritario ($\sim 22\%$). Esto es debido a una mayor proporción de aditivo en el caso de la tinta MIX-GOgnp con respecto a la cantidad de sólido y la reducción del GO, ya que en ambas estructuras la contracción que experimentan tras la etapa de reducción térmica es menor del 1% (Tabla 2.6).

Para las estructuras impresas con las tintas de GO con PEI-PEG, se observaban microestructuras similares a las resultantes tras la etapa de liofilización. Tanto las estructuras tipo GO-PP_{LN} como las GO-PP_F experimentan una reducción lineal del 2.5% en esta etapa. El cambio de volumen que sufren estas estructuras desde su impresión está en su gran mayoría localizado en esta etapa de reducción térmica. Por ello, las estructuras impresas con tintas de GO desarrolladas con el sistema PEI-PEG y liofilizadas son las que mejor conservan la arquitectura inicial (Tabla 2.9), además de ser las más ligeras ($0.03 \pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$).

En particular, en las estructuras GO-PP_F, tras el tratamiento de reducción, se mantiene la estructura profusamente agrietada (Fig. 2.28a) ya observada en la etapa de liofilización. Estas grietas aparecen repartidas de forma homogénea en la superficie del rodillo (Fig. 2.28b). En las zonas entre grietas se observan perfectamente las nano-escamas de GO componiendo las paredes como pequeñas partículas (Fig. 2.28c).

Figura 2.28. Micrografías de la estructura de GP-PP_F tras el tratamiento térmico (a), detalle del rodillo (b) y microestructura superficial (c).

Por otro lado, las estructuras desarrolladas con la tinta GO-PP y congeladas en nitrógeno líquido (GO-PP_{LN}) muestran rodillos perfectamente paralelos y continuos (Fig. 2.29a), al igual que en la etapa de liofilización. La superficie es homogénea y no se observan grietas ni defectos en su superficie (Fig. 2.29b). A mayores aumentos es posible discernir las nano-escamas de GO componiendo la estructura, sin ninguna orientación preferente.

Figura 2.29. Micrografías de la estructura de GP-PP_{LN} tras el tratamiento térmico, detalle del rodillo (b) y microestructura de su superficie (c).

Tabla 2.6. Densidad, contracción lineal y porosidad de las estructuras desarrolladas antes y después del tratamiento térmico

Estructura	Densidad de la estructura (g cm ³)		Contracción lineal (%)	
	Secada/ liofilizada	Tratada a 1200 °C	Secada/ liofilizada	Tratada a 1200 °C
GO-POLO	0.26 ± 0.05	0.14 ± 0.03	~ 45	~ 1
GNP-POLO	0.37 ± 0.06	0.27 ± 0.06	≤ 10	≤ 1
MIX-GNPgo	0.36 ± 0.05	0.28 ± 0.03	≤ 10	≤ 1
MIX-GOgnp	0.28 ± 0.07	0.11 ± 0.05	~ 35	≤ 1
GO-PP _{LN}	0.07 ± 0.02	0.03 ± 0.01	~ 1	~ 2.5
GO-PP _F	0.07 ± 0.02	0.03 ± 0.01	~ 1	~ 2.5

La porosidad total (P_{total}) de las estructuras se obtuvo comparando sus densidades geométricas ($\rho_{estructura}$) con la densidad teórica del material que las componen ($\rho_{teórica}$) (Ec. 2.1). Las porosidades de las estructuras reducidas de GO, GNP y sus mezclas se muestran en la Tabla 2.7, considerando la densidad teórica GO y GNP $\rho_m \sim 2.2 \text{ g cm}^{-3}$ [34].

$$P_{total} = 100 \cdot \left(1 - \frac{\rho_{estructura}}{\rho_{teórica}}\right) \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Tabla 2.7. Porosidades y densidades de las estructuras de GO y GNP tratadas.

Estructura	P_{total} (%)	P_{rod} (%)	ρ_{rod} (g cm ⁻³)	$\rho_{estructura}$ (g cm ⁻³)
rGO-POLO	94	83	0.37	0.14
GNP-POLO (t)	88	67	0.69	0.27
MIX-GNPgo (t)	87	67	0.69	0.28
MIX-goGNP (t)	92	78	0.48	0.11
rGO-PP _F	98	95	0.12	0.03
rGO-PP _{LN}	98	95	0.12	0.03

Todas las estructuras son altamente porosas, especialmente las que contienen rGO. El diseño de macroporos entre rodillos contribuye a una alta porosidad además del alto porcentaje de agua en los rodillos, que es retirada durante la etapa de liofilizado/secado.

A partir de la porosidad total, se calcula la asociada a los rodillos sustrayendo la porosidad generada por el propio diseño de la estructura (o macroporos) (P_{CAD}), calculada siguiendo la ecuación desarrollada por Román-Manso y col., Ec. 2.2. [23], [35].

$$P_{CAD} = 100 \cdot \left(1 - \frac{\pi \cdot D^2}{2 \cdot a \cdot h}\right) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde, D es el diámetro del rodillo, a es la distancia entre rodillos adyacentes en el plano X - Y, y h es la distancia entre planos equivalentes en el eje Z (Tabla 2.8) (Fig. 2.30). Debido a que todas las estructuras impresas tienen el mismo diseño de partida, la porosidad asociada a la propia estructura se sitúa en $\sim 63\%$ para todos los casos.

Figura 2.30. Representación 3D de los rodillos de una estructura. En la imagen aparecen reflejadas las dimensiones empleadas para el cálculo de la porosidad asociada al diseño de la estructura.

Tabla 2.8. Valores de los parámetros a , h , y D necesarios para el cálculo de la porosidad asociada al diseño de las estructuras 3D de grafeno desarrolladas.

Estructura	a (μm)	h (μm)	D (μm)
rGO-POLO	618 (24)	309 (7)	211 (5)
GNP-POLO (t)	1087 (22)	618 (10)	398 (5)
MIX-GNPgo (t)	1096 (12)	631 (8)	395 (11)
MIX-goGNP (t)	718 (18)	366 (7)	250 (6)
rGO-PP _F	1087 (17)	620 (12)	396 (17)
rGO-PP _{LN}	1091 (15)	622 (10)	395 (23)

La porosidad propia de los rodillos (P_{rod}), referida a la fase sólida de la estructura, se obtiene comparando la porosidad asociada al material ($P_{total} - P_{CAD}$) con respecto al volumen total que ocupan éste ocupa ($1 - P_{CAD}$) (Ec. 2.3) [23].

$$P_{rod} = 100 \cdot \left(\frac{P_{total} - P_{CAD}}{1 - P_{CAD}} \right) \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Como se observa en la Tabla 2.7 los rodillos que componen las estructuras son altamente porosos, especialmente los rodillos de las estructuras rGO-PP, debido al alto porcentaje de masa de agua (~85%) que se retira durante la liofilización sin experimentar una contracción significativa del volumen de la estructura (<10 %).

Con las porosidades de los rodillos, se pueden calcular su densidad (ρ_{rod}) (Tabla 2.7) utilizando la Ec. 2.4, tomando como el volumen del esqueleto (V_{sk}) el valor complementario de la porosidad asociada al diseño: $V_{sk} = 1 - P_{CAD}$.

$$\rho_{rod} = \rho_{teórica} \left(1 - \frac{P_{rod}}{V_{sk}} \right) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Como cabe esperar, una mayor porosidad en el rodillo lleva asociada una baja densidad del mismo. Por ello, las estructuras rGO-PP poseen los rodillos más ligeros de entre todas las estudiadas (Tabla 2.7). El método de impresión empleado consigue estructuras autosoportadas cuyos elementos constituyentes (rodillos) tienen densidades de hasta un orden de magnitud inferior a la del material del que están compuestos.

2.5 Propiedades mecánicas las estructuras 3D de GO y GNP tratadas.

Las estructuras se ensayaron mecánicamente a compresión siguiendo el método descrito en el Anexo A.7. En la Figura 2.31 se representan ejemplos de las curvas de tensión – deformación aparente de las diversas estructuras de GO, antes y después del tratamiento de reducción.

Figura 2.31. Gráficas de compresión-deformación de las estructuras de GO antes y después del tratamiento de reducción.

Las estructuras de GO-POLO, son capaces de soportar mayor carga, de hasta un orden de magnitud superior que en el resto de las estructuras de GO antes de su reducción térmica (Tabla 2.9) probablemente debido a una mayor densidad y al efecto del Poloxamer, que promueve enlaces más fuertes.

En las gráficas de tensión – deformación de las estructuras del sistema PEI-PEG tras la liofilización se observa una mayor resistencia a la compresión en el caso de la estructura congelada en nitrógeno (Fig. 2.31b) que en la congelada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 2.31c). Esto es resultado de la aparición de grietas de mayor tamaño en este último caso.

Tras el tratamiento térmico, se observan comportamientos diferentes según el tipo de tinta (Fig. 2.31). La estructura GO-POLO aumenta su resistencia a la compresión casi un 400% (Tabla 2.8) tras la reducción térmica (Fig. 2.31a). En el caso de las estructuras de GO con el sistema PEI-PEG, se observa una reducción de la carga máxima que pueden soportar tras el tratamiento térmico (Tabla 2.9). La estructura previamente congelada en nitrógeno líquido (Fig. 2.31b) sigue presentando una mayor resistencia que la congelada a menor temperatura (Fig. 2.31c) tras la reducción, observándose una disminución de carga soportada de un $(25 \pm 5)\%$ para el caso de la $\text{rGO-PP}_{\text{LN}}$ y de un $(20 \pm 5)\%$ en la rGO-PP_{F} . Estos valores tan similares ponen de manifiesto el escaso papel que juegan los aditivos PEI-PEG una vez la estructura ha sido liofilizada. Por el contrario, el Poloxamer es capaz de establecer enlaces fuertes entre las nano-escamas antes de ser retirado, obteniendo una estructura muy resistente. Además, la estructura GO-POLO es la única que aumenta su resistencia tras el tratamiento.

Los módulos elásticos aparentes de estas estructuras se recogen en la Tabla 2.9. El módulo de la estructura de GO desarrollada con Poloxamer muestra el mayor módulo elástico, tanto antes como después de la reducción térmica. Tras el tratamiento térmico, el módulo elástico de la estructura rGO-POLO es 9 veces mayor con respecto a la estructura en verde. Por el contrario, las estructuras realizadas con PEI/PEG presentan módulos bajos en ambas etapas. La estructura congelada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ presenta módulos especialmente bajos (0.32 y 0.21 MPa antes y después del tratamiento térmico) justificado en una mayor presencia de grietas y en su mayor tamaño.

Tabla 2.9. Resistencia a la compresión y módulo de elasticidad de las estructuras desarrolladas antes y después del tratamiento térmico. Los datos entre paréntesis corresponden a la desviación típica (tres muestras por tipo de estructura).

Estructura	Tensión máxima (MPa)		Módulo de elasticidad (MPa)	
	Sin tratar	Tratada	Sin tratar	Tratada
GO-POLO	0.44 (0.09)	2.90 (0.08)	2.9 (0.2)	26.1 (2.1)
GO-PP _F	0.09 (0.06)	0.01 (0.004)	0.32 (0.09)	0.21 (0.02)
GO-PP _{LN}	0.22 (0.05)	0.050 (0.004)	1.10 (0.07)	1.00 (0.21)
GNP-POLO	0.40 (0.08)	0.03 (0.01)	7.20 (0.54)	0.77 (0.34)
MIX-GNPgo	0.22 (0.14)	0.5 (0.26)	2.50 (0.44)	5.40 (0.65)

Las estructuras de GNP-POLO presentan una baja resistencia a la compresión (Tabla 2.9) reduciéndose tras el tratamiento térmico hasta en un orden de magnitud (Fig. 2.32a). Sin embargo, su módulo de Young duplica al de estructura GO-POLO antes de retirar el Poloxamer debido a la mayor densidad del rodillo.

Por su parte la estructura mezcla, MIX-GNPgo, presenta valores intermedios de tensión máxima entre los de las estructuras puramente de GO y de GNP (Tabla 2.9). Tras la reducción de GO y la eliminación de aditivos, la resistencia a la compresión aumenta en ~ 230% (Fig. 2.32b) y su módulo de Young se duplica (Tabla 2.9). Comparándola con una estructura GNP-POLO se demuestra que la intercalación de nano-escamas de GO entre las plaquetas de GNP aumentan la resistencia de la estructura en un orden de magnitud.

Figura 2.32. Gráficas de compresión-deformación de las estructuras de GNP y MIX-GNPgo antes y después del tratamiento térmico.

Si se hace una comparación en función de la densidad geométrica de las estructuras, se observa que en general la resistencia aumenta con ésta, la única estructura que se sale de la tendencia y presenta valores superiores es la rGO-POLO. Comparando con resultados de trabajos publicados sobre estructuras impresas y esponjas de grafeno, las presentes estructuras de GO muestran mayor resistencia que las reportadas por Zhang y co., para estructuras de GO obtenidas mediante impresión directa, con resistencias a la compresión máximas de 0.08 MPa [36] (Fig. 2.33). En dicho trabajo, la estructura 3D se imprime sobre una superficie de hielo para provocar una congelación continua de la estructura a medida que se imprime. En otro trabajo relevante, de Samad y col, se obtienen esponjas de GO reducido mediante el método de réplica de esponjas de poliuretano, que luego eliminan mediante un tratamiento térmico a 1000°C, obteniendo así esponjas de rGO, más ligeras que las estructuras impresas 3D desarrolladas en este trabajo, pero también más frágiles (~ 0.01 MPa) [37] (Fig. 2.33).

En cuanto a la estructura de GNP-POLO, se observa una resistencia inferior con respecto a una estructura con arquitectura similar desarrollada en un trabajo anterior utilizando otro sistema de aditivos [10]. La estructura referenciada muestra una compresión máxima de 1.01 MPa, cerca de un orden de magnitud superior a la presente. Las diferentes composiciones de ambas tintas, así como el hecho de que la estructura fue sometida a un tratamiento térmico a 1200 °C en argón en un horno de *Spark Plasma Sintering* (SPS) podrían explicar estas diferencias.

Figura 2.33. Resultados de tensión máxima de compresión frente a la densidad geométrica para las estructuras desarrolladas y valores de referencia bibliográficos.

Gibson y Ashby propusieron un modelo teórico [38] para explicar el mecanismo de ruptura de las estructuras celulares altamente porosas en función de la conexión (nodos) que se produce entre los rodillos que las forman. En el caso de las estructuras de grafeno desarrolladas en este capítulo, al ser una red cuadrada, poseen nodos formados por cuatro rodillos (Fig. 2.34a). A modo de comparación, una red triangular periódica como la que se muestra en la Fig. 2.34b está formada por nodos de 6 rodillos. Según lo expuesto por Gibson y Ashby, la configuración de red cuadrada favorece la flexión de la estructura y será este su modo de ruptura dominante (*bending-dominated*), en contraposición a las triangulares domina el alargamiento de los rodillos (*stretching-dominated*).

Figura 2.34 Esquema de redes periódicas cuadradas (a) y triangular (b). En negro están marcados los nodos (n) de estas redes, con $n=4$ para la red cuadrada (a) y $n=6$ para la triangular (b).

Además, establecieron una relación entre el módulo elástico relativo de las estructuras ($E/E_{teórico}$) su densidad relativa ($\rho/\rho_{teórica}$). Gibson y Ashby proponen una relación funcional entre ambos parámetros $\frac{E}{E_{teórico}} \propto \frac{\rho}{\rho_{teórica}}$ para las estructuras del tipo *stretching-dominated* en el que la estructura se deforma o estira en planos perpendiculares al eje de compresión. Si por el contrario el módulo elástico relativo de la estructura escala como $\frac{E}{E_{teórico}} \propto \left(\frac{\rho}{\rho_{teórica}}\right)^2$ el mecanismo de ruptura en las celdas que componen la estructura es la flexión (*bending*) hacia el interior que acaban colapsando.

Representando los valores de módulo elástico y densidad relativos en una gráfica logarítmica (Fig. 2.35) es posible identificar el método de ruptura asociado a la estructura. Si los puntos se sitúan en una línea de pendiente igual a 1 serán de tipo *stretching* y si lo están sobre una línea de pendiente igual a 2 serán de tipo *bending*.

Figura 2.35. Modelo teórico de la relación entre módulo de Young y densidad para estructuras celulares [39].

De la misma forma, se muestran los valores de módulo elástico y densidad relativas de las estructuras desarrolladas en este trabajo (Fig. 2.36). La densidad relativa de la estructura se calculó como el cociente entre su densidad volumétrica y la densidad de la fase sólida (rodillo) (Tabla 2.7). De igual manera, el módulo elástico relativo se calculó comparando el valor obtenido para la estructura (Tabla 2.9) con respecto a la del rodillo. Para este último se utilizó la ecuación desarrollada por F. P. Knudsen [40] que estima el módulo elástico de un material en función de su porosidad (Ec. 2.5)

$$E = E_o e^{-bP} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Donde P es la porosidad, en este caso la del rodillo (Tabla 2.7)) y b es un parámetro experimental modelado por Yang y col. [41] en función de la geometría de los poros (Ec. 2.6)

$$b = 1.08 + 1.74 \frac{a}{c} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

En la Ec. 2.6, a y c son el valor medio de los semiejes internos de los poros. Suponiendo poros esféricos ($a = c$), el parámetro de forma (b) de la ecuación de Knudsen (Ec. 2.6) es igual 2.82.

Para el módulo elástico del material (E_0 en la Ec. 2.5) se tomó el valor calculado por Cost y col. en su estudio sobre propiedades elásticas del grafito isótropo $E_m = 26$ GPa [42].

Figura 2.36. Valores del módulo de Young relativo frente a densidad relativa de las estructuras desarrolladas. Se incluye una línea de tendencia de pendiente igual a 2 correspondiente al mecanismo de ruptura por *bending* propuesto por Gibson y Ashby [38].

Como puede observarse en la Figura 2.36, las estructuras estudiadas se encuentran cercanas a una línea de tendencia de pendiente (p) igual a 2, con excepción de la estructura rGO-POLO. Por lo tanto, según el modelo teórico de Gibson y Ashby para materiales celulares las estructuras presentan un mecanismo de ruptura dominado por flexión elástica (*bend*) de los rodillos [38]. Se observa también como la estructura rGO-POLO se aleja, en un orden de magnitud, de la línea de tendencia. Esto hace suponer que además del mecanismo ruptura por flexión existen otros elementos que afectan al aumento del módulo elástico de dicha estructura.

También se analizó la respuesta de las estructuras ante ciclos de compresión (5) de un 5% de deformación (Fig. 2.37).

Figura 2.37. Ciclos de compresión para las estructuras de GO, GNP y MIX-GNPgo

Se obtuvieron ciclos de histéresis para cada material indicando que se produce cierta absorción de energía en cada ciclo (Fig. 2.37). En todas las estructuras ensayadas se observa que el primer ciclo es diferente, de cierta acomodación entre la estructura y los platos de compresión (curva en negro), y el resto de los ciclos se repiten en su trazado. Las estructuras de rGO-POLO (Fig. 2.37a) y rGO-PP_{LN} (Fig. 2.37c) son las más estables frente al ciclado. Estas estructuras recuperan totalmente la altura inicial, además de mostrar reducciones mínimas de

tensión máxima alcanzada en sucesivos ciclos. Incluso para deformaciones del 10%, la estructura rGO-POLO (Fig. 2.37b) es capaz de volver a su estado original tras el ciclado.

En la estructura de GO-PP_F (Fig. 2.37d) no se observa tan claramente una recuperación de la estructura tras los sucesivos ciclos debido en gran parte por la pseudo-plasticidad de la estructura inducida por grietas que presenta.

La estructura de GNP-POLO tratada (Fig. 2.37e) muestra el peor comportamiento de entre las estructuras desarrolladas. La recuperación del sistema no alcanza el 50% del estado original tras cada compresión, además de una pérdida de la capacidad de carga. Esto es otro indicio de que este sistema de tinta funciona peor en este material.

En un estado intermedio se encuentra la estructura MIX-GNPgo(T) (Fig. 2.37f) donde la recuperación del sistema después de cada compresión es del ~ 70%, algo más que en el caso de la estructura de GNP tratada. Por otro lado, en este caso también se observa una disminución de la resistencia alcanzada tras cada ciclo. En cualquier caso, con solo con una pequeña adición de GO, se mejora de forma notable su comportamiento en esta composición.

2.6 Propiedades eléctricas las estructuras 3D de GO y GNP tratadas.

En la Figura 2.38 se representan las curvas V – I de las estructuras de GO con ambos sistemas de aditivos, GNP y la mezcla MIX-GNPgo. El estudio eléctrico de todas ellas se ha realizado tras el tratamiento térmico a 1200°C.

Las curvas de voltaje-intensidad obtenidas de cada estructura (Fig. 2.38) muestran un comportamiento lineal.

Figura 2.38. Curvas de voltaje-intensidad de las estructuras 3D desarrolladas. En el recuadro se muestran en detalle las curvas de las estructuras GO-POLO, GNP-POLO y MIX-GNPgo.

La conductividad eléctrica de las estructuras (Tabla 2.10) se calculó mediante la Ec. A.3 del Anexo A.5, a partir de la resistencia obtenida de pendiente de las curvas $V - I$ para cada estructura. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente, fijando las estructuras a una placa de alúmina con pintura de plata, como se describe en el Anexo B.5.1.

Tabla 2.10. Valores de conductividad eléctrica de las estructuras de GO y GNP desarrolladas.

Estructura	Conductividad eléctrica ($S \cdot m^{-1}$) 1) ($\Delta = \pm 10\%$)
rGO-POLO	860
rGO-PP _F	485
rGO-PP _{LN}	460
GNP-POLO (T)	2470
MIX-GNPgo (T)	4205

Entre las estructuras de rGO, las obtenidas con el sistema de dos aditivos rGO-PP son las que presentan una menor conductividad eléctrica (Tabla 2.10). No se observa dependencia de la conductividad en función con el tipo de tratamiento de congelado de las estructuras, siendo la conductividad de ambas estructuras rGO-PP_F ($\sim 485 S \cdot m^{-1}$) y rGO-PP_{LN} ($\sim 460 S \cdot m^{-1}$).

¹⁾ similares. Sí que se observa una notable diferencia con las estructuras del tipo rGO-POLO (860 S m^{-1}), llegando éstas casi a duplicar el valor de la conductividad de las rGO-PP (Tabla 2.10). Una de las posibles explicaciones del aumento de conductividad es la mayor densidad de los rodillos de las estructuras de tipo rGO-POLO (3 veces mayor) producto de la contracción de las estructuras durante el secado (Tabla 2.6). Esta contracción y aumento de densidad produce un acercamiento entre las escamas de rGO, aumentando los caminos de conducción y por tanto reduciendo la resistencia eléctrica.

La estructura de GNP-POLO presenta un valor de conductividad eléctrica entre tres y cinco veces el de las estructuras de rGO-POLO y rGO-PP respectivamente (Tabla 2.10). Esta relación está en consonancia con las conductividades estimadas para el GNP y rGO (tratado a 1600°C) por Cristina Ramírez [43], entre $6.5 \times 10^6 - 4.6 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ para el GNP y entre $10^6 - 10^4 \text{ S m}^{-1}$ para el rGO, según la dirección sea paralela o perpendicular al plano de la plaqueta [43]. Por otro lado, la mayor densidad de los rodillos que conforman las estructuras de GNP (0.69 g cm^{-3}) con respecto a las de rGO ($0.12 - 0.37 \text{ g cm}^{-3}$) favorece, también, una mayor conductividad.

La conductividad de la estructura de mezcla de ambos tipos de materiales grafénicos presenta valores superiores a los obtenidos para las estructuras puramente de rGO y de GNP (Tabla 2.10). La intercalación de nano-escamas de rGO entre las nano-plaquetas de GNP (Fig. 2.26c) parece aumentar la interconexión eléctrica de todo el sistema.

Las conductividades eléctricas de diversas estructuras porosas obtenidas por impresión directa, esponjas o aerogeles han sido referenciadas en diversos trabajos (Fig. 2.39). Así, en estructuras 3D de óxido de grafeno *García-Tuñón y col.* consiguen valores de 0.4 S m^{-1} en estructuras de $\rho \sim 0.06 \text{ g cm}^{-3}$ obtenidas mediante la reducción térmica (a 1000°C) de estructuras cúbicas obtenidas por *robocasting* [4]. Las estructuras 3D de GO desarrolladas por *Ma y col.* por *robocasting*, sometidas a un proceso de reducción química con ácido yodhídrico, producen conductividades de 42 y 26 S m^{-1} para densidades de 0.03 y 0.01 g cm^{-3} , respectivamente [44]. En estructuras porosas de aerogeles de GO por utilizando la técnica de *robocasting*, sobre una plataforma de baja temperatura, *Zhang C. y col.* obtienen densidades de 0.01 g cm^{-3} y conductividades de 10 S m^{-1} [36]. *Zhang X. et al.* desarrollan aerogeles monolíticos de GO por técnicas sol-gel, reducidos químicamente con ácido L-ascórbico con densidades de 0.05 g cm^{-3} y conductividad eléctrica de 100 S m^{-1} [45]. En lo referente a esponjas de GO, en *Samad et al.* describen un sistema en dos pasos para conseguir una estructura altamente porosa

de GO a partir de una impregnación de una esponja de poliuretano en una solución de GO, que, tras una reducción térmica a 1000°C, presenta una conductividad eléctrica de 160 S m⁻¹ y densidad de 0.018 g cm⁻³ [37].

De entre las estructuras de GO cabe destacar la desarrollada por *Jiang et al.* [11] en cuyo trabajo consiguen la estructura de mayor conductividad (800 S m⁻¹) al someterla a tratamientos de 1500 °C, lo que aumenta la reducción del GO [46]. Sin embargo, las conductividades conseguidas en este trabajo de tesis muestran conductividades similares empleando un tratamiento de reducción a más baja temperatura (1200°C) (Fig. 2.39).

Con respecto a estructuras de GNP, en un trabajo previo de Osa y col. se obtuvieron conductividades del orden de 7x10³ S m⁻¹ en una estructura con arquitectura similar [10] (Figura 2.39).

Figura 2.39. Valores de conductividad eléctrica en función de la densidad para distintas estructuras 3D de GO y GNP.

Empleando la expresión desarrollada por Román-Manso y col (Ec. 2.7) para la conductividad de una estructura en función de la conductividad de un rodillo, utilizando el modelo de resistencias equivalentes [23] se estimaron las conductividades eléctricas de los rodillos que conforman la estructura (Tabla 2.11).

$$\sigma_{rod} = \frac{2a}{D} \sigma \quad (\text{Ec. 2.7})$$

En la Ec. 2.7 aparecen el diámetro medio de los rodillos (D) y la separación entre dos centros de rodillos consecutivos en la misma capa de la estructura (a), obtenidos mediante el análisis de las imágenes de MEB. El valor de la conductividad de la estructura (σ) se corresponde con los valores de conductividad de las estructuras recogidos en la Tabla 2.10. Los valores para la conductividad de los rodillos obtenidos con esta expresión se reflejan en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11. Conductividades eléctricas calculadas de los rodillos de las estructuras de GO y GNP tratadas.

Estructura	Conductividad eléctrica de los rodillos (S m^{-1}) ($\Delta=\pm 10\%$)
rGO-POLO	4.9×10^3
rGO-PP _F	3.0×10^3
rGO-PP _{LN}	2.8×10^3
GNP-POLO (T)	1.5×10^4
MIX-GNPgo (T)	2.6×10^4

De nuevo, el rodillo de la estructura MIX-GNPgo (T) muestra mayor conductividad que en el caso de la estructura puramente de GNP siendo de densidades parecidas (0.69 g cm^{-3}). Las conductividades de los rodillos de las distintas estructuras de GO reducido son bastante similares, y las diferencias se pueden atribuir a las densidades, la densidad de los rodillos en rGO-PP (0.12 g cm^{-3}) es menor que en caso de rGO-POLO (0.37 g cm^{-3}) por lo que la conductividad en esta última es ligeramente mayor. Esta diferencia está razonadamente justificada en el papel que juegan los aditivos poliméricos: Poloxamer y PEI/PEG. Ante los resultados obtenidos en los ensayos eléctricos y mecánicos, parece desprenderse que la estructura desarrollada con Poloxamer tiene unos enlaces más fuertes, lo que densifica la estructura, dotándola de mayor resistencia mecánica y creando más caminos de conducción dentro de los rodillos, lo que la hace más conductora.

Conclusiones del capítulo

Se han conseguido tintas imprimibles por *robocasting* de diversos materiales 2D tipo GO, GNP y mezclas de ambos utilizando un polielectrolito de carácter catiónico y alternativamente, un polímero con comportamiento termo-gelificante. El tipo de aditivo polimérico no solo es determinante del comportamiento reológico de la tinta, sino que tiene un efecto determinante en las propiedades de las estructuras 3D, como la densidad, la resistencia mecánica o la conductividad eléctrica.

Las estructuras impresas y tratadas térmicamente son en todos los casos mecánicamente estables y ligeras, con ρ que varían desde 0.03 g cm^{-3} para las estructuras GO-PP hasta 0.28 g cm^{-3} para las Mix-GNPgo. La resistencia a la compresión de las estructuras, con el mismo diseño, varía entre 0.03 MPa para las estructuras GO-PP_F y 2.9 MPa para las GO-POLO, y conductividad eléctrica desde 460 S m^{-1} de las GO-PP_{LN} hasta 4205 S m^{-1} en las GNP-POLO.

El método de fabricación aditiva descrito es flexible y adaptable, ya que permite adecuar de forma controlada las características de las estructuras en función del parámetro que se quiera optimizar, bien mezclando distintas estructuras 2D, o bien variando el tipo de aditivo polimérico.

Referencias del capítulo

- [1] J. A. Lewis, "Direct ink writing of 3D functional materials," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 17, pp. 2193–2204, 2006.
- [2] A. M'Barki, L. Bocquet, and A. Stevenson, "Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2017.
- [3] J. J. Moyano, A. Gómez-Gómez, D. Pérez-Coll, M. Belmonte, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Filament printing of graphene-based inks into self-supported 3D architectures," *Carbon N. Y.*, vol. 151, pp. 94–102, 2019.
- [4] E. García-Tuñón *et al.*, "Printing in three dimensions with Graphene," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 10, pp. 1688–1693, 2015.

- [5] E. García-Tuñón, E. Feilden, H. Zheng, E. D'Elia, A. Leong, and E. Saiz, "Graphene Oxide: An All-in-One Processing Additive for 3D Printing," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 38, pp. 32977–32989, 2017.
- [6] S. Roy *et al.*, "Enhanced molecular level dispersion and interface bonding at low loading of modified graphene oxide to fabricate super nylon 12 composites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 5, pp. 3142–3151, 2015.
- [7] T. Tsoufis, F. Katsaros, Z. Sideratou, B. J. Kooi, M. A. Karakassides, and A. Siozios, "Intercalation study of low-molecular-weight hyperbranched polyethyleneimine into graphite oxide," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 26, pp. 8129–8137, 2014.
- [8] L. Zhang, Z. Lu, Q. Zhao, J. Huang, H. Shen, and Z. Zhang, "Enhanced chemotherapy efficacy by sequential delivery of siRNA and anticancer drugs using PEI-grafted graphene oxide," *Small*, vol. 7, no. 4, pp. 460–464, 2011.
- [9] C. Zhu *et al.*, "Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices," *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–8, 2015.
- [10] G. De La Osa, D. Pérez-Coll, P. Miranzo, M. I. Osendi, and M. Belmonte, "Printing of Graphene Nanoplatelets into Highly Electrically Conductive Three-Dimensional Porous Macrostructures," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 17, pp. 6321–6328, 2016.
- [11] Y. Jiang *et al.*, "Direct 3D Printing of Ultralight Graphene Oxide Aerogel Microlattices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 16, pp. 1–8, 2018.
- [12] C. K. Choudhury and S. Roy, "Structural and dynamical properties of polyethylenimine in explicit water at different protonation states: A molecular dynamics study," *Soft Matter*, vol. 9, no. 7, pp. 2269–2281, 2013.
- [13] J. D. Ziebarth and Y. Wang, "Understanding the protonation behavior of linear polyethylenimine in solutions through Monte Carlo simulations," *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 1, pp. 29–38, 2010.
- [14] U. Han, Y. Seo, and J. Hong, "Effect of pH on the structure and drug release profiles of layer-by-layer assembled films containing polyelectrolyte, micelles, and graphene oxide," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. March, pp. 1–10, 2016.
- [15] H. Kim, R. Namgung, K. Singha, I. K. Oh, and W. J. Kim, "Graphene oxide-

- polyethylenimine nanoconstruct as a gene delivery vector and bioimaging tool," *Bioconjug. Chem.*, vol. 22, no. 12, pp. 2558–2567, 2011.
- [16] X. Zhu, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, and Y. Sakka, "Effect of polyethylenimine on hydrolysis and dispersion properties of aqueous Si₃N₄ suspensions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 3, pp. 797–804, 2007.
- [17] L. Avadiar, Y. K. Leong, and A. Fourie, "Effects of polyethylenimine dosages and molecular weights on flocculation, rheology and consolidation behaviors of kaolin slurries," *Powder Technol.*, vol. 254, pp. 364–372, 2014.
- [18] J. E. Smay, J. Cesarano, J. a Lewis, and J. C. Iii, "Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures," *East*, vol. 18, no. June, pp. 5429–5437, 2002.
- [19] R. Villaseñor-Madero, "Obtención de estructuras porosas tridimensionales basadas en grafeno mediante impresión 3D directa," Universidad Politécnica de Madrid, 2018.
- [20] S. Z. Zu and B. H. Han, "Aqueous dispersion of graphene sheets stabilized by pluronic copolymers: Formation of supramolecular hydrogel," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 31, pp. 13651–13657, 2009.
- [21] J. W. T. Seo, A. A. Green, A. L. Antaris, and M. C. Hersam, "High-concentration aqueous dispersions of graphene using nonionic, biocompatible block copolymers," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 9, pp. 1004–1008, 2011.
- [22] R. Moreno, "Viscoelasticidad," in *Reología de suspensiones cerámicas*, 2005, pp. 89–121.
- [23] B. Román-Manso *et al.*, "Electrically functional 3D-architected graphene/SiC composites," *Carbon N. Y.*, vol. 100, pp. 318–328, 2016.
- [24] K. Cai *et al.*, "Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 8, pp. 2660–2666, 2012.
- [25] G. W. Scherer, "Theory of Drying," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 3–14, 1990.
- [26] B. Román-Manso, J. J. Moyano, D. Pérez-Coll, M. Belmonte, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Polymer-derived ceramic/graphene oxide architected composite with high electrical conductivity and enhanced thermal resistance," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 5, pp. 2265–2271, 2018.

- [27] S. Park *et al.*, "Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 6592–6594, 2008.
- [28] W. Chen, L. Yan, and P. R. Bangal, "Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 4, pp. 1146–1152, 2010.
- [29] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, "Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide," *Langmuir*, vol. 25, no. 10, pp. 5957–5968, 2009.
- [30] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [31] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013.
- [32] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, "Raman spectroscopy and imaging of graphene," *Nano Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 273–291, 2008.
- [33] James E. Smay, Joseph Cesarano, and Jennifer A. Lewis, "Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures," *Langmuir*, vol. 18, no. 14, pp. 5429–5437, 2002.
- [34] J. Pappis and S. L. Blum, "Properties of Pyrolytic Graphite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 12, pp. 592–597, 1961.
- [35] B. Román-Manso, "Architected cellular and bulk ceramic materials based on SiC and graphene / SiC with enhanced transport properties," Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
- [36] Q. Zhang, F. Zhang, S. P. Medarametla, H. Li, C. Zhou, and D. Lin, "3D Printing of Graphene Aerogels," *Small*, vol. 12, no. 13, pp. 1702–1708, 2016.
- [37] Y. A. Samad, Y. Li, A. Schiffer, S. M. Alhassan, and K. Liao, "Graphene foam developed with a novel two-step technique for low and high strains and pressure-sensing applications," *Small*, vol. 11, no. 20, pp. 2380–2385, 2015.
- [38] L. J. Gibson and M. F. Ashby, "The Mechanics of Three-Dimensional Cellular Materials," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 382, no. 1782, pp. 43–59, 1982.
- [39] M. F. Ashby, "Cellular Solids - Scaling of Properties," in *Cellular Ceramics*, M. Sheffler

and P. Colombo, Eds. 2005, pp. 3–17.

- [40] F. P. KNUDSEN, “Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, no. 8, pp. 376–387, 1959.
- [41] X. Yang and D. K. L. Tsang, “Evaluating Young’s modulus of porous nuclear graphite by a novel multi-scale method,” *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 18, pp. 10959–10971, 2017.
- [42] J. R. Cost, K. R. Janowski, and R. C. Rossi, “Elastic properties of isotropic graphite,” *Philos. Mag.*, vol. 17, no. 148, pp. 851–854, 1968.
- [43] M. C. Ramírez Maglione, “Materiales multifuncionales de nitruro de silicio con nanoestructuras reforzantes basadas en grafeno,” 2014.
- [44] J. Ma, P. Wang, L. Dong, Y. Ruan, and H. Lu, “Highly conductive, mechanically strong graphene monolith assembled by three-dimensional printing of large graphene oxide,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 534, pp. 12–19, 2019.
- [45] X. Zhang *et al.*, “Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 18, pp. 6494–6497, 2011.
- [46] S. H. Huh and S. Korea, “Thermal Reduction of Graphene Oxide,” 2010.

Capítulo 3

Estructuras 3D compuestas de rGO/SiCN(O)

Resumen del capítulo

En este capítulo se muestra el procedimiento para el desarrollo de estructuras compuestas de grafeno y una matriz cerámica no oxidica. Como plataforma de partida se emplearon las estructuras rGO-PP obtenidas en el Capítulo 2, tanto las rGO-PP_F las rGO-PP_{LN}. Para la consecución de las estructuras compuestas de rGO y cerámico se optó por una ruta de polímeros precerámicos, descrita en la Fig. 3.1. En primer lugar, las estructuras son infiltradas con un polímero líquido precerámico y posteriormente son sometidas a tratamientos térmicos a diferente temperatura (200 °C y 800 °C) para realizar el curado (*cross-linking*) y la ceramización del polímero. La gran porosidad (abierta) de los materiales impresos facilitará la completa infiltración de las mismas. El comportamiento mecánico y eléctrico de las estructuras compuestas desarrolladas se ha estudiado, en función de las estructuras 3D de partida y también en relación a compuestos similares obtenidos por otras vías, resaltando las ventajas y posibles aplicaciones de los materiales desarrollados.

Figura 3.1 Pasos del desarrollo de estructuras de rGO y cerámico por vía polimérica.

3.1 Infiltración de las estructuras con un polímero precerámico

En este estudio se empleó un polímero precerámico tipo organo-polisilazano (PSZ) el cual deriva en fases cerámicas amorfas de carbonitruro de silicio (SiCN), solo obtenibles por esta vía, tras un tratamiento de pirólisis a baja temperatura. Si este polímero es tratado por encima de 1200 °C, aparecen fases separadas de nitruro de silicio (Si₃N₄) y carburo de silicio (SiC)[1].

Este tipo de polímero es muy reactivo con el aire y la humedad, lo que puede conllevar una contaminación con oxígeno del material cerámico [2]. De hecho, en un trabajo previo del grupo [3] se observó que cuando estructuras de óxido de grafeno reducido eran infiltradas libremente en condiciones ambientales, la matriz, SiCN(O), acumulaba una cantidad considerable de oxígeno (22 % en masa).

Con objeto de evitar/disminuir dicha contaminación, se diseñó una ruta alternativa, consistente en la infiltración de las estructuras forzada por una atmosfera de cierto vacío. Por tanto, las estructuras 3D de rGO eran sumergidas en un recipiente que contenía el polímero líquido e inmediatamente, el conjunto era colocado dentro de una campana conectada a una bomba rotatoria para extraer rápidamente el aire de la cámara (Fig. 3.2).

Figura 3.2 Esquema de infiltración en vacío de las estructuras de rGO con el precerámico líquido.

El tiempo óptimo de infiltración de las estructuras se fijó en cinco minutos tras realizar diversos ensayos para determinar cuándo ocurría la total infiltración de la estructura. Una vez infiltradas, las estructuras de rGO se colocaron sobre un papel absorbente durante ~5 segundos para retirar el polímero sobrante y se trataban inmediatamente.

Para analizar el efecto de la atmosfera, algunas estructuras fueron infiltradas (infiltración no ayudada por vacío) en una cámara de guantes con atmosfera de argón seco (1 atm), evitando así la exposición a la humedad y el oxígeno atmosféricos. La infiltración se realizó durante 25 horas como en el trabajo previo [4], en que la infiltración no era ayudada por vacío, con objeto de mantener la sistemática a efectos comparativos.

La infiltración líquida de estructuras porosas por líquidos depende mayormente de la viscosidad de éste y la capacidad de mojado del material a infiltrar [5]. Por ello, se realizó una prueba de mojado, depositando una gota de polisilazano sobre una pastilla de GO prensado ($\rho = 0.82 \text{ g cm}^{-3}$) (Fig. 3.3) observándose un rápido mojado de la superficie de la pastilla. Este hecho junto con la baja viscosidad del polisilazano (21.5 mPa s [6]) favorece la infiltración de las estructuras porosas de rGO por parte del precerámico.

Figura 3.3. Prueba de mojado del PSZ sobre una pastilla de GO prensado.

La cantidad de polímero que retiene la estructura depende principalmente de su porosidad (la del esqueleto). La masa de las estructuras 3D rGO aumenta entre 11 y 14 veces tras la infiltración lo que supone un porcentaje en masa de polímero absorbido de entre 95 y 92 % de la masa total de la estructura.

3.2 Tratamiento de curado de las estructuras infiltradas

Las estructuras impregnadas con el polímero precerámico fueron sometidas a un tratamiento térmico a $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo un flujo continuo de nitrógeno a 1 atmósfera. Con este tratamiento se busca el reticulado del polímero (*cross-linking*), pasando de un estado líquido a sólido, donde las cadenas poliméricas del polisilazano aumentan su longitud [7].

Este tipo de polímero precerámico puede igualmente ser curado en un ambiente de aire (seco) obteniéndose reacciones químicas equivalentes. Si bien, la exposición del precerámico al aire conlleva una incorporación de oxígeno a la estructura, llegando a formarse enlaces Si - O a 140 °C que derivarían en fases de sílice (SiO₂) [8].

En el transcurso del tratamiento de curado se producen una serie de reacciones químicas identificadas por Lavedrine y col. [7], consistentes en la hidrosilinizaci3n, deshidrogenaci3n - transaminaci3n, poliadici3n de grupos vinilo - deshidrogenizaci3n (Fig. 3.4).

Durante la hidrosilinizaci3n los grupos vinilos enlazados con silicio ($\equiv\text{Si} - \text{CH} = \text{CH}_2$) reaccionan con grupos de hidruro de silicio ($\equiv\text{Si} - \text{H}$) formando cadenas m3s largas de compuestos org3nicos de silicio (Fig. 3.4a). En las etapas de deshidrogenizaci3n, grupos de hidruros de silicio se combinan entre si formando enlaces silicio-silicio. Otro tipo de deshidrogenizaci3n se da al combinarse hidruros de silicio con aminas secundarias de silicio ($\equiv\text{Si} - \text{NH} - \text{Si}$) derivando en aminas terciarias (m3s estables) de silicio. En ambos procesos se acaba desprendiendo hidr3geno gas (Fig. 3.4b). La etapa de transaminaci3n (Fig. 3.4c) consta de dos fases. La primera comienza con una amina secundaria enlazada con silicio que evoluciona hacia aminas primarias y terciarias. Estas aminas primarias se crean a partir de sustituir los hidr3genos por silicios. Los hidr3genos liberados se combinan con las aminas secundarias originales ocupando los huecos dejados por el silicio. En una segunda fase, las aminas primarias formadas se combinan con las secundarias derivando en la formaci3n, nuevamente, de aminas terciarias y liberando amoniaco (Fig. 3.4c). En la poli-adici3n de grupos vinilos, varios de estos grupos se enlazan formando cadenas mucho m3s largas y resistentes.

Figura 3.4. Fórmulas semiempíricas de las reacciones ocurridas durante el proceso de curado del polisilazano: hidrosilización (a), dos tipos de deshidrogenizaciones (b) y transaminación (c).

Tas el curado a 200°C del polímero, las estructuras obtenidas (rGO/PSZ) apenas experimentan cambios en el volumen (disminuyen aproximadamente un 2.5 % lineal), produciéndose un considerable aumento de densidad, pasando de 0.07 g cm³ en la etapa previa a la infiltración a 0.4 g cm³ tras el *cross-linking* (Tabla 3.1). No se ha observado ninguna dependencia en el cambio de volumen o la densidad con el tipo de microestructura previa del soporte: rGO-PP_F y rGO-PP_{LN}.

Tabla 3.1. Valores de volumen y densidad de la estructura antes y después de infiltrar con el polímero y el proceso de curado.

	Volumen (cm ³)	Densidad (g cm ³)
3D- rGO	0.76 ± 0.04	0.07 ± 0.02
Tras la infiltración y curado	0.70 ± 0.1	0.42 ± 0.05

El tratamiento de curado a 200°C en nitrógeno genera diversos cambios esperados en los enlaces del polímero [9]. Como se observa en el espectro de FTIR (Fig. 3.5), se han

identificado bandas asociadas a grupos amina primarios y secundarios (N – H) en regiones centradas en 3400 y 1540 cm^{-1} y terciarios (Si – N) en torno a 950 cm^{-1} , generadas en las etapas de transaminación.

Figura 3.5. Espectro de transmisión FTIR de la estructura compuesta rGO/PSZ tratada a 200°C.

Se identifica además el grupo SiH en la región de 2100 cm^{-1} así como enlaces tipo Si-O a 1040, 640 y 430 cm^{-1} [10], [11]. Debido a la baja temperatura del tratamiento aún quedan restos de grupos orgánicos identificados en las bandas de 2960, 1400 y 740 (C – H), 1140 (C – O, propios de los grupos vinilo) [10], [12]. Una pronunciada banda asociada a enlaces carbono-silicio es identificada a 870 cm^{-1} .

Es sorprendente la aparición de grupos oxidados en la estructura compuesta tras el curado del polímero. Para determinar la procedencia de dicho oxígeno se han realizado análisis elementales de C, H, N y O en la estructura rGO, el PSZ tratado a 200 °C, y la estructura infiltrada y tratada rGO/PSZ (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Composición elemental de las estructuras rGO, rGO/PSZ tratado a 200°C y una muestra de polisilazano también tratado a 200°C en N_2 .

	C (%masa)	H (%masa)	N (%masa)	O (%masa)	Si (%masa)
rGO	96.3 ± 3.5	0.3 ± 0.1	2.2 ± 0.4	1.3 ± 0.3	-
PSZ 200°C	24.5 ± 2.5	7.4 ± 1.2	18.8 ± 1.8	3.7 ± 0.8	45.6 ± 6.3
rGO/PSZ	26.0 ± 2.4	6.7 ± 1.2	20.6 ± 1.5	2.7 ± 0.5	43.9 ± 5.6

El análisis elemental muestra la similitud composicional de las muestras de polisilazano y de 3D-rGO/PSZ ambos tratados a 200 °C (Tabla 3.2). Dado que la matriz polimérica representa el ~ 95 % de la masa de la estructura compuesta, el contenido elemental de O debido a la fase rGO comportaría alrededor de 0.06 %. Por tanto, el contenido medido en la estructura compuesta (2.7%) es mayormente debido a la absorción de oxígeno por el polímero. El estudio se ha realizado sobre una estructura de partida tipo rGO-PP_F. Partiendo de una estructura rGO-PP_{LN} se obtiene una estructura con la misma proporción de polímero por lo que la composición elemental sería igual para ambas estructuras.

La microestructura de la estructura rGO-PP_F con el polímero tratada a 200 °C muestra una superficie que conserva algunas de las microgrietas presentes en la estructura rGO original (Fig. 3.6a). No obstante, se observa que el polímero recubre gran parte de las microgrietas y no se encuentran irregularidades importantes en cuanto al tamaño (Fig. 3.6b), como si ocurría en las micrografías de la rGO-PP_F de partida. En una imagen tomada en la sección transversal de uno de los rodillos de la estructura infiltrada y curada (rGO-PP_F/PSZ) se puede comprobar cómo el polímero ha penetrado totalmente la estructura, recubriendo el óxido de grafeno reducido y rellenando poros (Fig. 3.6c).

Figura 3.6. Micrografías de una estructura rGO-PP_F infiltrada con polisilazano y curada a 200°C (a), detalle de un rodillo en superficie (b) y una sección transversal (c).

Se demuestra la eficacia del proceso de infiltración de las estructuras en vacío, con el consiguiente ahorro de tiempo en esta etapa con respecto a trabajos anteriores pasando de 25 horas a 5 minutos, así como la considerablemente inferior captura de oxígeno por parte del polímero.

3.3 Evolución de las estructuras infiltradas tras la etapa de pirólisis.

3.3.1 Pirólisis del polímero curado

Según Lavendrine y col [7] los enlaces presentes en el polisilazano del tipo C - C, C - H, y N - H y, en menor medida, los Si - C, comienzan a romperse a partir de 450 °C. Sin embargo, los enlaces Si - N creados durante el curado del polímero permanecen inalterados. Además se produce una evolución a la atmosfera de H₂, CH₄, y C₂H₄ [7]. Las fases cerámicas son alcanzadas tras la transición orgánica - inorgánica que se produce entre 800 - 1000 °C [13].

Durante la etapa de ceramización del polímero se forman enlaces Si – C – N, siendo la relación final de fases dependiente de la composición del precursor polimérico [14], [15]. A temperaturas de pirólisis inferiores a 1440 °C se alcanza un equilibrio entre tres fases, a saber, Si₃N₄, SiC y C. Mientras que para temperaturas superiores, el Si₃N₄ reacciona con el carbono cercano formando SiC y liberando nitrógeno [15].

En la Figura 3.7 se muestra a modo de ejemplo un diagrama de equilibrio de las tres posibles fases obtenidas tras la ceramización para dos polímeros precerámicos diferentes: polivinil-silazano (PVS) y polihidroximetil-silazano (PHMS) ambos precursores de Si – C – N, al igual que el polisilazano usado en este trabajo [15]. Por su composición, el PSZ es más parecido al PVS. De hecho, en la etapa de polivinilización durante el curado, el PSZ evoluciona en un producto muy similar al PVS. Por ello, el cerámico obtenido tras la pirólisis del PSZ presentará una composición similar en fases al obtenido con el PVS.

Figura 3.7 Sección isotermal del diagrama ternario Si-C-N (según Bill y col [15]) donde se muestran las composiciones obtenidas tras la pirólisis de los precursores PVS y PHMS a temperaturas inferiores a 1440 °C junto con las composiciones del PSZ tras un tratamiento térmico a 800°C y de la estructura rGO/PSZ tratada a la misma temperatura.

Según se reporta del estudio de este tipo de precursores poliméricos, tratamientos a temperaturas inferiores a 1350°C producen fases cerámicas amorfas de SiCN con nucleaciones de SiC y Si₃N₄. [3], [13], [15], [16]. Tras largos tratamientos (50 h) a temperaturas superiores a 1500 °C comienzan a encontrarse fases de SiC al igual que carbón segregado, llevando consigo una evidente reducción de nitrógeno en la estructura [15].

En el presente polímero, mediante un estudio termogravimétrico con análisis simultáneo de emisión de volátiles mediante espectrometría de masas realizado sobre el polisilazano curado determinó el final de esta transición a un material puramente inorgánico en torno a 800 °C (Fig. 3.8) [3], mientras que se observa como el NH₃ se pierde ~ 300-400 °C y los hidrocarburos a ~ 600 °C.

Figura 3.8. Análisis termogravimétrico y espectroscopía de masas del PSZ curado con las correspondientes masas atómicas de las especies volátiles producidas [3].

3.3.2 Evolución de las estructuras pirolizadas

La pirólisis del polisilazano curado de las estructuras rGO/PSZ se realizó a 800 °C en flujo de nitrógeno (1 atm). Se observó que al realizar tratamientos a más temperatura (~1000 °C) se producía un agrietamiento de la fase cerámica por la cristalización de α -SiC [3].

La evolución de la estructura química del polímero lleva asociada la creación de enlaces de mayor energía (dobles, triples) lo que provoca un acercamiento de las especies químicas provocando la contracción del material y su densificación [14], [17], [18] (Fig. 3.9a).

Figura 3.9. Imagen comparando los tamaños de una de las muestras de 3D- rGO y después de infiltrada y pirolizada a 800 °C (a); evolución del volumen de la estructura de rGO durante los procesos indicados (b).

Dicha contracción se ve reflejada también en el composite 3D, como se resume en la Fig. 3.9b en la cual se representa el volumen externo de la estructura 3D en cada etapa del proceso (liofilización de la estructura 3D, reducción del GO, curado y pirólisis del polímero). Las estructuras compuestas tras la pirólisis, rGO/SiCN(O), experimentan una contracción volumétrica del 50% (referida a la etapa de curado), por tanto, en dicha etapa la reducción de volumen es mayor que en el resto (Fig. 3.9b). La contracción experimentada por la estructura 3D compuesta es del 70% en volumen con respecto a la estructura 3D GO impresa, manteniendo constante la proporción entre sus dimensiones. Se observa el mismo resultado independientemente del soporte: rGO-PP_F o rGO-PP_{LN}.

Utilizando las masas de las estructuras rGO originales (m_{rGO}) y de las rGO/SiCN(O) (m_{final}) se estimó el contenido de la fase matriz, empleando la Ec. 3.1:

$$\%_{SiCN(O)} = 100 \cdot \frac{m_{final} - m_{rGO}}{m_{final}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Se observó que la composición las estructuras 3D compuestas están formadas en un 90 % por la matriz SiCN y un 10% corresponde a la red rGO. Este resultado es independiente de la ruta empleada para el secado de las estructuras de rGO.

La estructura resultante es estable en sus dimensiones con respecto a cambios de temperatura como se discute a continuación. Una estructura de rGO, en este caso rGO_F, experimenta una contracción lineal de un ~ 7% al pasar de 100°C a 800°C especialmente pronunciada a partir de los 400°C (Fig. 3.10). Este hecho es consecuente con el coeficiente de

dilatación térmica (α) negativo propio de materiales como el grafeno [19] y grafito en dirección basal [20].

La estructura compuesta rGO_F/SiCN(O), por el contrario, experimenta una dilatación lineal que no supera el 3% en el mismo intervalo de temperaturas (Fig. 3.10). La fase cerámica tendría un coeficiente de dilatación térmico positivo, como se demuestra para un material amorfo de SiCN(O) obtenido por prensado en caliente a 1400-1500°C a partir del polímero pirolizado a 1100 °C, que muestra coeficientes de dilatación térmica relativamente bajos, entre 2.1 y $2.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [21]. Por tanto, parece que el efecto ligeramente expansivo de la matriz prevalece.

Figura 3.10. Variación media lineal de las estructuras rGO_F y estructuras compuestas rGO_F/SiCN(O) con la temperatura.

Pese a la considerable pérdida de masa, $\sim 20 \%$, medida durante la etapa de pirólisis, asociada a la emisión de amoníaco, hidrógeno y metano principalmente (Fig. 3.8), la densidad de la estructura aumenta hasta $0.8 \pm 0.1 \text{ g cm}^{-3}$ (Fig. 3.11) por la contracción del volumen en la misma etapa (Fig. 3.9b).

Figura 3.11. Evolución de la densidad de la estructura 3D durante todo el proceso de desarrollo de la estructura compuesta.

Utilizando la Ec. 2.1 para la cálculo de la porosidad total de la estructura, se obtiene que, para ambas estructuras rGO_F/SiCN(O) y rGO_{LN}/SiCN(O), la porosidad total es ~75 %, donde la macroporosidad (P_{CAD}) (calculada con la Ec. 2.2), asociada al diseño de la estructura cuenta el 62 %. La macroporosidad de la estructura rGO impresa y reducida es similar a la del *composite*, ya que la contracción de la estructura compuesta durante la etapa de pirólisis es homogénea. (Tabla 3.3).

Tabla 3.3. Porosidades y densidades de las estructuras de rGO y rGO/SiCN(O).

Estructura	P_{Total} (%)	P_{CAD} (%)	P_{rod} (%)	ρ_{rod} (g cm ⁻³)	$\rho_{estructura}$ (g cm ⁻³)
rGO	98	63	95	0.12	0.07
rGO/SiCN(O)	75	62	34	1.52	0.8

La porosidad del esqueleto referida a la parte sólida de la estructura 3D compuesta, según la Ec. 2.3, es de 34%, frente al 95% del esqueleto de rGO original, lo que demuestra una vez más la eficacia del proceso de infiltración de la estructura al rellenar ~ 60% del volumen de poros. Por otra parte, la densidad de los rodillos de la estructura 3D de rGO, obtenida mediante la Ec. 2.4 aumenta hasta en un orden de magnitud con los procesos de infiltrado y ceramización (Tabla 3.3). Para este cálculo se ha considerado como densidades teóricas 2.32 g cm⁻³ para la fase cerámica [22] y de 2.2 para el rGO [23]. Por tanto, para un material compuesto rGO/SiCN(O) en la proporción másica (1:9) la densidad teórica estimada es 2.30 g cm⁻³.

En las imágenes de tomografía computarizada de RX se observa como la estructura 3D compuesta conserva fielmente la proporciones del diseño pese a la gran disminución de volumen experimentado en esta última etapa, como ya se ha descrito (Fig. 3.12a,b). Esta técnica no tiene la suficiente resolución espectral para discriminar el rGO frente al aire debido a su baja densidad. Por tanto, las imágenes de tomografía únicamente muestran la distribución de la fase cerámica en la estructura, reproduciendo fielmente la estructura de rGO inicial. La imagen de los rodillos en sección evidencia que ha habido una completa penetración del polímero en la estructura 3D de GO (Fig. 3.12c). Las zonas oscuras dentro de los rodillos se corresponden con la red de rGO embebida por la fase cerámica.

Figura 3.12. Imágenes de tomografía de RX de la estructura rGO_F/SiCN(O): frontal (a), perspectiva (b) y sección (c).

Al observar mediante MEB la superficie de los rodillos de ambas estructuras compuestas, rGO_F/SiCN(O) (Fig. 3.13a) y rGO_{LN}/SiCN(O) (Fig. 3.14), se pone de manifiesto un aspecto continuo y ligeramente rugoso. En el caso de la estructura rGO_F/SiCN(O) se llegan a observar algunas microgrietas (Fig. 3.13b) al realizar observaciones a más aumentos.

Además, se comprueba como el polímero ha rellenado las grietas de mayor tamaño de la plataforma de partida rGO_F (Fig. 2.38) cerrándolas (Fig. 3.13c).

Figura 3.13. Microestructura de la estructura $rGO_F/SiCN(O)$ tras la pirólisis a diferentes magnificaciones.

Se puede ver como los rodillos del compuesto replican fielmente la forma previa a la ceramización (Fig. 3.14b) para la estructura $rGO_{LN}/SiCN(O)$, con una superficie rugosa en la que no se detectan grietas en la superficie a pesar de la fuerte contracción experimentada (Fig. 3.14c).

Figura 3.14. Microestructura de la estructura rGO_{LN}/SiCN(O) tras la pirólisis a diferentes magnificaciones.

Se realizó un estudio mediante espectroscopía Raman para identificar la distribución de las fases cerámica y gráficas en la estructura 3D compuesta. La muestra se embutió en una resina epoxy para facilitar el pulido. Se realizó el análisis por micro Raman en una sección longitudinal de un rodillo (Fig. 3.15a), realizando un mapa espectral de la región de 20 x 20 μm² indicada por el marco naranja en Fig. 3.15b.

En todos los puntos del mapa Raman realizado aparecen las bandas características de los materiales gráficos localizadas a 1350 y 1580 cm⁻¹ [24] (Fig. 3.15c). En un trabajo previo se demostró que la matriz de polisilazano [3] muestra fases gráficas alrededor del núcleos cristalinos de SiC (< 10nm) tras un tratamiento térmico a 800°C en nitrógeno (Fig. 3.16). Estos dominios asociados a la matriz incrementarían la señal de las bandas gráficas en el composite. Además el material amorfo de la matriz muestra una fuerte señal de fluorescencia [25], observándose así las bandas D y G (típicas de rGO) sobre una gran banda de fluorescencia (espectro 1 en Fig. 3.15c). En las zonas en las que la matriz no está presente, la intensidad es menor y solo se detecta las dos bandas gráficas (espectro 2 en Fig. 3.15c)

Se integraron las bandas características del grafeno (D y G) en la zona escaneada (cuadrado naranja en Fig. 3.15b) obteniendo así una distribución de intensidades (Fig. 3.15d), donde las regiones oscuras son las correspondientes al rGO (espectro 2 de la Fig. 3.15c) interpenetradas por las áreas de SiCN(O) (espectro 1 de la Fig. 3.15c), que son más intensas debido a la señal de fluorescencia.

Figura 3.15. Imagen óptica del rodillo analizado por espectroscopía Raman (a) sobre una región delimitada (b). (c) Espectros puntuales de una zona con alta (a) y baja (2) concentración de fase cerámica y el (d) mapa de intensidades de las bandas D y G correspondiente a la zona del cuadrado naranja de b (escala de intensidades en número de cuentas).

Figura 3.16. Imagen de HRTEM de PSZ curado a 800 °C con nucleación de estructuras gráficas de poca capas (flechas en blanco) [3].

Paralelamente, se realizaron estudios composicionales mediante espectroscopía infrarroja. Se observó que tras el tratamiento de pirólisis los enlaces moleculares más débiles existentes en el polímero tras el curado, hidróxidos y óxidos principalmente, son eliminados y las especies volátiles (NH_3 , H_2 , CH_4) abandonan la estructura (Fig. 3.17). Por su parte, permanecen invariantes los enlaces propios de nitruros de silicio y carburos de silicio atribuidos a picos en longitudes de onda de 935 y 870 cm^{-1} .

Por otro lado, los enlaces oxigenados presentes tras el curado del PSZ no son eliminados en la pirólisis lo que corrobora la composición oxigenada del carbonitruro de silicio ($\text{SiCN}(\text{O})$) en la estructura 3D compuesta.

Figura 3.17. Espectros FTIR de las estructuras compuestas tras la etapa de curado y pirólisis.

La práctica eliminación del hidrógeno junto con una disminución del contenido de carbono, por la emisión de metano, comportan un enriquecimiento en silicio de la estructura ceramizada con respecto a su etapa anterior (Fig. 3.18). Se observa además como la estructura aumenta su contenido en oxígeno alcanzando niveles de $\sim 8\%$ en masa. El porcentaje de nitrógeno permanece prácticamente estable en torno al 20% (Fig. 3.18). Al realizarse el tratamiento en atmósfera de nitrógeno puede producirse una incorporación de este elemento a la estructura que compense su eliminación durante el tránsito orgánico-inorgánico descrito anteriormente, o bien la eliminación de este elemento es menor debido a la saturación de N_2 en la atmósfera del tratamiento.

Figura 3.18. Composición elemental de la estructura compuesta tras los procesos de curado y la ceramización.

Tal y como se describió en la sección 3.1 de este capítulo, se llevaron a cabo infiltraciones de estructuras en atmósfera de argón durante 25 h para determinar los efectos de las condiciones de infiltración sobre la estructura final.

Se comprueba que, pese a la atmósfera de argón, se obtienen niveles de oxígeno tres veces superiores que al realizar la infiltración en vacío (Tabla 3.4). Sin embargo, el nivel de oxígeno alcanzado en el material infiltrado en argón ($\sim 13\%$) es menor que el obtenido en un trabajo previo [4] en el que se realizaba la infiltración en aire, durante 25h. El elevado contenido en oxígeno pone de manifiesto la importancia no solo de la atmósfera bajo la que

se realiza la infiltración, sino también el tiempo empleado en el proceso. Tiempos largos de infiltración repercuten en una mayor oxidación de la estructura final. Además, la infiltración en vacío reduce las posibles burbujas de aire que pueden quedar atrapadas en la estructura durante la inmersión de la estructura 3D de rGO en el polímero precerámico, reduciendo así el oxígeno final.

Por todo lo anterior, la infiltración en vacío durante 5 minutos propuesta en este trabajo resulta más eficaz no solo por el menor tiempo empleado, sino por la consecución de una matriz cerámica con menor contenido en oxígeno.

Tabla 3.4. Composición elemental de estructuras ceramizadas infiltradas en vacío, atmósfera de argón y aire.

Condiciones de infiltración	C (% masa)	Si (% masa)	N (% masa)	O (% masa)	H (% masa)
5 min (vacío)	18.6 ± 3.9	53.3 ± 7.1	19.0 ± 2.0	7.9 ± 1.5	1.1 ± 0.2
25h (Ar)	25.5 ± 5.5	43.9 ± 7.3	17.5 ± 1.1	13.4 ± 0.6	1.1 ± 0.1
25h (aire) [4]	21.0 ± 6.5	38.6 ± 9.0	16.0 ± 1.0	22.0 ± 1.3	2.4 ± 0.1

3. 4. Propiedades mecánicas de las estructuras compuestas grafeno/cerámico.

Se han realizado ensayos a compresión para determinar su resistencia mecánica, con objeto de comparar las diversas estructuras conseguidas en las mismas condiciones.

En la Fig. 3.19 se comparan las curvas tensión/deformación durante los ensayos de compresión de las diferentes estructuras 3D GO, es decir GO liofilizado y rGO, junto con la curva típica de una estructura cual 3D compuesta rGO/SiCN(O).

La carga máxima soportada por las estructuras compuestas rGO/SiCN(O) aumenta en dos órdenes de magnitud, situándose en valores de 10 ± 1 MPa, independientemente del proceso de congelado de las estructuras 3D de rGO. La inclusión de una matriz cerámica como el SiCN(O), con valores referenciados de resistencia a la compresión de 138 MPa y módulo elástico del orden de 70 – 120 GPa [22], [26] refuerzan la delicada estructura de rGO, aunque manteniendo una densidad inferior a $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ asociada a la arquitectura ($\rho=0.8 \pm 0.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Por otra parte, las estructuras compuestas, tras una primera caída en la tensión soportada para una deformación en torno al 8%, siguen soportando carga sin colapsar hasta deformaciones ~30 % (Fig. 3.19). Por el contrario, en las muestras de partida 3D rGO, las estructuras pierden su capacidad de carga y su integridad estructural para deformaciones de 5-10% (Fig. 3.19); en cambio, las muestras GO liofilizadas muestran también un alto grado de deformación debido a la carga de compuestos poliméricos utilizados para producir la tinta.

Figura 3.19. Curvas de tensión frente a deformación de las estructuras de GO liofilizado, tratado y el compuesto rGO/SiCN(O).

Las estructuras rGO/cerámico desarrolladas en este trabajo exhiben una resistencia a compresión mayor a las reportadas en diversos trabajos [2], [27]–[30] en los que estudian cerámicas celulares a partir de precursores de tipo polisilazano (Fig. 3.20).

Por ejemplo, Jana *y col.* se desarrollan estructuras SiCN(O) mediante una combinación de impresión 3D y réplica, obteniendo unos valores de resistencia máxima de 0.18 MPa para densidades de 0.1 – 0.2 g cm⁻³ [27]. En un trabajo relacionado de Wang *y col.* [2] se obtienen estructuras de SiCN, mediante una ruta de procesamiento fotoreactivo, capaces de soportar tensiones a compresión de 5 MPa, si bien los autores no aporta información sobre la densidad de las estructuras.

Podemos comparar también las estructuras rGO/SiCN(O) presentes con cerámicas celulares obtenidas a partir de otros polímeros precerámicos; como por ejemplo, las más comunes del tipo oxycarburo de silicio (SiOC). Los valores de resistencia a compresión reportados para esponjas SiOC procesadas por esterolitografía se hallan en el rango de 45 – 216 MPa [28], [29]) (Fig. 3.20). En una estructura 3D de SiOC con un contenido de nanopartículas de óxido de circonio (ZrO_2) del 11% en volumen [30] desarrolladas mediante impresión directa de un precursor cerámico y tratadas a 1000°C con unas densidades próximas (Fig. 3.20) a las estructuras rGO/SiCN(O) desarrolladas en este trabajo, se consiguen valores de resistencia a la compresión de 50 – 170 MPa.

Figura 3.20. Comparativa de valores bibliográficos de carga máxima para distintas estructuras celulares.

Si se observa la Fig. 3.20, resulta evidente que las presentes estructuras compuestas, llenan el espacio entre los materiales 3D de GO y SiCN y los del tipo SiOC y son claramente competitivas, e incluso se pueden mejorar seleccionando otros tipos de polímeros precursores, por ejemplo, policarbosilanos y polisiloxanos.

La repuesta frente al ciclado de las estructuras 3D compuestas se observa en la Fig. 3.21. Tras cada ciclo de compresión se pierde una cierta capacidad de carga, disminuyendo la carga alcanzada para la deformación fijada en el siguiente ciclo. No se observan diferencias fundamentales entre las estructuras rGO_F/SiCN(O) (Fig. 3.21a) y rGO_{LN}/SiCN(O) (Fig. 3.21b). Las diferencias en las propiedades mecánicas observadas, tanto tensión máxima soportada

como en ciclos de compresión, entre las plataformas originales rGO_F y rGO_{LN} no afectan a las estructuras compuestas con matriz cerámica., lo que corrobora que se ha realizado un sellado de las grietas de secado de la estructura rGO_F .

Figura 3.21. Curvas de ciclos de carga-descargas de las estructuras 3D compuestas.

Se puede hacer el ejercicio de situar las presentes estructuras en uno de los mapas de materiales de Ashby, como se muestra en la Fig. 3.22 donde se representan distintos tipos materiales celulares de origen polimérico, metálico y de origen natural como madera. Si se seleccionan los valores de densidad y carga máxima promedio de las estructuras $rGO/SiCN(O)$ y son representados en dicha figura, se observa que los puntos se encuentran dentro de la región de materiales naturales y las esponjas metálicas[31]–[33] (Fig. 3.22).

Figura 3.22. Mapa de distribución de estructuras celulares en función de su densidad y carga máxima soportada [33].

El aumento de la resistencia de las estructuras tras la ceramización del polisilazano lleva asociado también un incremento en el valor de su módulo de Young. Si en el caso de los soportes 3D de rGO se obtienen valores de módulo elástico en el intervalo 0.2 – 1 MPa, en las estructuras compuestas el módulo aumenta hasta el rango ~100 MPa, sin observarse diferencias entre las $\text{rGO}_F/\text{SiCN}(\text{O})$ y las $\text{rGO}_{LN}/\text{SiCN}(\text{O})$.

Al incluir los valores de módulo y densidad relativos de estas estructuras dentro del mapa de Ashby y col. [32] mostrado en la Fig. 3.23, éstas se sitúan fuera de las estructuras de tipo esponja pero siguiendo la línea de tendencia ($m = 2$) característica de las estructuras que presentan un tipo de ruptura dominada por flexión al igual que ocurría con las estructuras 3D de rGO (Figura 3.23).

Figura 3.23. Modelo teórico de la relación entre módulo de Young y densidad para estructuras celulares y valores de la estructura 3D compuesta [32]. Se han añadido los puntos correspondientes a las plataformas de rGO de partida obtenidos en el Capítulo 2.

Como referencia para el módulo elástico de la matriz, se ha considerado valor publicado para una muestra delgada de SiCN tratada a 800°C en una atmósfera de helio y amoníaco [34], concretamente $E = 185$ GPa. En el caso del rGO, al igual que en el Capítulo 2, se toma un valor de 26 GPa para su módulo elástico [35]. Tomando estos valores y teniendo en cuenta la composición del compuesto (rGO:SiCN(O) = 1:9) se calcula un módulo teórico de 167 GPa para el compuesto rGO/SiCN(O). Al aplicar la corrección de Knudsen (Ec 2.5) para una porosidad del rodillo del 34% (Tabla 3.3) se obtiene un valor de 55.5 GPa para el E teórico del rodillo poroso de las estructuras rGO/SiCN(O) (E_s). El módulo de Young relativo ($\tilde{E}/E_s$) se calcula a partir del valor teórico obtenido (E_s) y de los módulos calculados a partir de las pendientes en las curvas tensión – deformación ($\tilde{E}$), que para la estructura 3D compuesta rGO/SiCN(O) es de ~ 0.002 . De igual manera, la densidad relativa de las estructuras 3D compuestas ($\tilde{\rho}/\rho_0$) se calculó con respecto a la densidad de sus rodillos (Tabla 3.3) obteniendo un valor de 0.53.

3. 5. Conductividad eléctrica de las estructuras compuestas grafeno/cerámico.

Las estructuras 3D compuestas deben su carácter conductor a la distribución e interconexión de la fase conductora de rGO dentro de la matriz cerámica, ya que la fase matriz es básicamente aislante a temperaturas por debajo de 1400 °C; como demuestra la baja σ_e reportada para este tipo de materiales, en concreto con $\sigma_e < 10^{-8} \text{ S m}^{-1}$ en un material SiCN(O) [36] obtenido por pirólisis a 800 °C del polímero precerámico. El aumento de la conductividad de las estructuras rGO/SiCN(O) con respecto a su plataforma original es debido a la contracción que experimentan durante la etapa de pirólisis (Fig. 3.24). Esta contracción acerca las plaquetas de rGO originando caminos de conducción más largos dentro de la matriz de SiCN(O) aislante.

A temperatura ambiente, las estructuras 3D rGO_F/SiCN(O) alcanzan una conductividad eléctrica (σ_e) de 890 S m⁻¹ frente a valores $\sim 480 \text{ S m}^{-1}$ de la estructura 3D de rGO_F. Igualmente, la conductividad de los rodillos (calculada según la Ec. 2.6) pasa de $3 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$ de la estructura de rGO a $\sim 4.9 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$ en la estructura compuesta. No se observaron diferencias entre las estructuras 3D compuestas rGO_F/SiCN(O) y rGO_{LN}/SiCN(O) en cuanto a conductividad eléctrica.

En ambas estructuras 3D (rGO/SiCN(O) y GO 800°C) se observa una gran dependencia de la atmósfera de ensayo. El carácter reductor de la atmósfera de nitrógeno permite soportar temperaturas cercanas a la de pirólisis (800 °C) sin ver reducida su conductividad (Fig. 3.24). De hecho, el carácter semiconductor del grafeno [37], [38] hace que este valor aumente con la temperatura al aumentar la energía de los portadores que pueden promocionar a la banda de conducción del material [39].

Figura 3.24. Conductividad eléctrica de la estructura 3D compuesta y una estructura de GO tratada a 800 °C [4].

La fase cerámica protege a la estructura de la oxidación por exposición al aire. En un trabajo previo [4], se analizó la evolución de la conductividad eléctrica frente a la temperatura de una estructura 3D de GO tratada a 800°C con arquitectura similar a las desarrolladas en este trabajo. Se observa una menor conductividad debido al tratamiento térmico a más baja temperatura para reducir el óxido de grafeno, y una clara degradación ~250 °C en aire por oxidación de la estructura (Fig. 3.24). Sin embargo, la estructura compuesta rGO/SiCN(O) en aire alcanza la temperatura de 500 °C sin variar apenas su σ_e , debido a la protección de la fase cerámica.

Una comparación con valores de σ_e a temperatura ambiente de distintos compuestos masivos fase cerámica (SiC y Si₃N₄) y adiciones de nano- plaquetas de grafeno recogidos de trabajos publicados se representa en al Fig. 3.25.

Así, los materiales compuestos con matrices cerámicas de Si₃N₄, aislantes, y contenidos variables de grafeno presentan σ_e inferiores al de las estructuras rGO/SiCN(O). En el caso de compuestos formados por Si₃N₄ y nanotubos de carbono [40] con igual contenido en fase conductora (5 vol.%) que las estructuras rGO/SiCN(O), σ_e es de hasta 2 órdenes de magnitud inferior con respecto a las estructuras compuestas desarrolladas. Para compuestos de Si₃N₄ con mayores contenidos de la fase conductora (~7 vol%), como es el caso de los compuestos con nano-cintas de grafeno [41] y con rGO [42] no se obtienen mejoras comparativas, siendo

el caso de las nano-cintas el compuestos de más baja conductividad de entre las referencias consultadas. Incluso para compuestos GNP/SiC con contenidos similares de nanoplaquetas de grafeno [43], donde la matriz cerámica tiene además carácter semiconductor, no se alcanzan los valores de conductividad de la estructura 3D de rGO/SiCN(O).

El compuesto grafeno con cerámico aislante con conductividad eléctrica más alta se obtiene al aumentar la fracción de fase conductora, en este caso GNP, por encima del 11 vol% [44]. Aun así, la estructura 3D rGO/SiCN(O) sigue mostrando una conductividad eléctrica mayor debido probablemente a la conexión de la fase conductora en las estructuras desarrolladas, que facilitaría la movilidad de los portadores, aumentando los caminos de conducción.

Figura 3.25. Conductividad eléctrica en función del contenido en alótropos del carbono para la estructura rGO/SiCN(O) y compuestos cerámica-grafeno en *bulk* de referencia.

Si se compara con el material discutido previamente, con mayor contenido de oxígeno tras la infiltración, GO/PSZ [4], pero con características análogas al presente *composite* 3D, se observaba que la conductividad eléctrica es un orden de magnitud inferior a las presentes estructuras (Fig. 3.22) pese a que ambas estructuras han recibido iguales tratamientos térmicos de ceramización del polímero. La explicación más probable a esta diferencia sea que la estructura 3D GO/PSZ anterior no recibió un tratamiento de reducción previo a la infiltración, lo cual parece tener importancia en la posterior conectividad de la red de rGO. Por tanto, aunque el tratamiento de reducción del GO en general debilita la estructura y hace más difícil su manipulación, resulta conveniente si se quiere maximizar la funcionalidad eléctrica.

Conclusiones del capítulo.

Utilizando un método sencillo de infiltración en vacío de estructuras de 3D rGO, obtenidas por impresión directa, utilizando un polímero precursor precerámico del tipo polisilazano, y procesos de curado+pirólisis, se han conseguido estructuras compuestas 3D rGO/SiCN(O) que mantienen el diseño de impresión y sellan los posibles defectos en el andamiaje de rGO. Las estructuras son mecánicamente más resistentes (10 MPa) comparadas a la estructura original (0.01 MPa para la rGO-PP_F y 0.05 MPa para la rGO-PP_{LN}) y además muestran una conductividad eléctrica notable (890 S m^{-1}), que se mantiene hasta temperaturas de 400 (aire) - 700 °C (N₂), según la atmosfera de ensayo.

El método descrito permite obtener estructuras compuestas de rGO con materiales cerámico no oxídicos a temperaturas de solo 800 °C, sin desperdiciar material, lo cual tiene interés económico y ambiental. Además, el método es perfectamente aplicable a otros polímeros precursores en estado líquido para desarrollar diferentes matrices.

Referencias del capítulo

- [1] E. Bernardo, L. Fiocco, G. Parciannello, E. Storti, and P. Colombo, "Advanced ceramics from preceramic polymers modified at the nano-scale: A review," *Materials (Basel)*., vol. 7, no. 3, pp. 1927–1956, 2014.
- [2] M. Wang *et al.*, "Polymer-derived silicon nitride ceramics by digital light processing based additive manufacturing," *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 0–3, 2019.
- [3] B. Román-Manso, J. J. Moyano, D. Pérez-Coll, M. Belmonte, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Polymer-derived ceramic/graphene oxide architected composite with high electrical conductivity and enhanced thermal resistance," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 5, pp. 2265–2271, 2018.
- [4] B. Román-Manso, J. J. Moyano, D. P. Coll, M. Belmonte, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Polymer - derived ceramic / graphene oxide 3D structures," no. 1, p. 28043, 2018.
- [5] P. E. De Jongh and T. M. Eggenhuisen, "Melt infiltration: An emerging technique for

- the preparation of novel functional nanostructured materials," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 46, pp. 6672–6690, 2013.
- [6] T. Konegger, C. C. Tsai, and R. K. Bordia, "Preparation of polymer-derived ceramic coatings by dip-coating," *Mater. Sci. Forum*, vol. 825–826, pp. 645–652, 2015.
 - [7] A. Lavedrine *et al.*, "Pyrolysis of polyvinylsilazane precursors to silicon carbonitride," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 4, pp. 221–227, 1991.
 - [8] Ricardo Chavez, E. Ionescu, C. Balan, C. Fasel, and R. Riedel, "Effect of Ambient Atmosphere on Crosslinking of Polysilazanes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, pp. 794–802, 2011.
 - [9] L. J. Bellamy, *Advanced in Infrared Group Frequencies*, 2nd ed., vol. 2. 1968.
 - [10] S. Peter, S. Bernütz, S. Berg, and F. Richter, "FTIR analysis of a-SiCN:H films deposited by PECVD," *Vacuum*, vol. 98, pp. 81–87, 2013.
 - [11] M. C. Matos, L. M. Ilharco, and R. M. Almeida, "The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 147–148, no. C, pp. 232–237, 1992.
 - [12] C. W. Chen, T. C. Chang, P. T. Liu, T. M. Tsai, and T. Y. Tseng, "Effects of oxygen plasma ashing on barrier dielectric SiCN film," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 2004–2006, 2005.
 - [13] P. Greil, "Polymer derived engineering ceramics," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 339–348, 2000.
 - [14] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, and G. D. Sorarù, "Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 7, pp. 1805–1837, 2010.
 - [15] J. Bill *et al.*, "Structure analysis and properties of Si-C-N ceramics derived from polysilazanes," *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 166, no. 1, pp. 269–296, 1998.
 - [16] A. Lukacs, "Polysilazane precursors to advanced ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 86, no. 1, pp. 9301–9306, 2007.
 - [17] V. L. Nguyen, E. Zera, A. Perolo, R. Camprostrini, W. Li, and G. D. Sorarù, "Synthesis and characterization of polymer-derived SiCN aerogel," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no.

- 12, pp. 3295–3302, 2015.
- [18] G. Pierin, C. Grotta, P. Colombo, and C. Mattevi, “Direct Ink Writing of micrometric SiOC ceramic structures using a preceramic polymer,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1589–1594, 2016.
- [19] P. L. De Andres, F. Guinea, and M. I. Katsnelson, “Bending modes, anharmonic effects, and thermal expansion coefficient in single-layer and multilayer graphene,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 14, pp. 1–5, 2012.
- [20] D. K. L. Tsang, B. J. Marsden, S. L. Fok, and G. Hall, “Graphite thermal expansion relationship for different temperature ranges,” *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 14, pp. 2902–2906, 2005.
- [21] Z. L. Sun *et al.*, “Mechanical and thermal physical properties of amorphous SiCN(O) ceramic bulks prepared by hot-press sintering,” *Mater. Lett.*, vol. 72, pp. 57–59, 2012.
- [22] D. Galusek, F. L. Riley, and R. Riedel, “Nanoindentation of a Polymer-Derived Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 5, pp. 1164–1166, 2001.
- [23] J. Pappis and S. L. Blum, “Properties of Pyrolytic Graphite,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 12, pp. 592–597, 1961.
- [24] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, “Raman spectroscopy and imaging of graphene,” *Nano Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 273–291, 2008.
- [25] G. Mera, R. Riedel, F. Poli, and K. Müller, “Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides),” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 13, pp. 2873–2883, 2009.
- [26] L. Cui *et al.*, “Prediction of novel SiCN compounds: First-principles calculations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 42, pp. 21943–21948, 2013.
- [27] P. Jana, O. Santoliquido, A. Ortona, P. Colombo, and G. D. Sorarù, “Polymer-derived SiCN cellular structures from replica of 3D printed lattices,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 7, pp. 2732–2738, 2018.
- [28] Z. C. Eckel, C. Zhou, J. H. Martin, A. J. Jacobsen, W. B. Carter, and T. A. Schaedler, “Additive manufacturing of polymer-derived ceramics,” *Science (80-.)*, vol. 351, no.

6268, pp. 58–62, 2016.

- [29] X. Wang, F. Schmidt, D. Hanaor, P. H. Kamm, S. Li, and A. Gurlo, “Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry,” *Addit. Manuf.*, vol. 27, pp. 80–90, 2019.
- [30] G. Liu, Y. Zhao, G. Wu, and J. Lu, “Origami and 4D printing of elastomer-derived ceramic structures,” *Sci. Adv.*, vol. 4, no. 8, pp. 1–11, 2018.
- [31] L. J. Gibson and M. F. Ashby, “The Mechanics of Three-Dimensional Cellular Materials,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 382, no. 1782, pp. 43–59, 1982.
- [32] M. F. Ashby, “Cellular Solids - Scaling of Properties,” in *Cellular Ceramics*, M. Sheffler and P. Colombo, Eds. 2005, pp. 3–17.
- [33] P. Moongkhamklang, V. S. Deshpande, and H. N. G. Wadley, “The compressive and shear response of titanium matrix composite lattice structures,” *Acta Mater.*, vol. 58, no. 8, pp. 2822–2835, 2010.
- [34] N. I. Fainer *et al.*, “Synthesis and physicochemical properties of nanocrystalline silicon carbonitride films deposited by microwave plasma from organoelement compounds,” *Glas. Phys. Chem.*, vol. 31, no. 4, pp. 427–432, 2005.
- [35] J. R. Cost, K. R. Janowski, and R. C. Rossi, “Elastic properties of isotropic graphite,” *Philos. Mag.*, vol. 17, no. 148, pp. 851–854, 1968.
- [36] C. Haluschka, H.-J. Kleebe, R. Franke, and R. Riedel, “Silicon carbonitride ceramics derived from polysilazanes Part I. Investigation of compositional and structural properties,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 9, pp. 1355–1364, 2000.
- [37] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 183–191, 2007.
- [38] E. V. Castro *et al.*, “Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 21, pp. 8–11, 2007.
- [39] G. G. Roberts, “Temperature dependent electronic conduction in semiconductors,” *Phys. Rep.*, vol. 2, no. 60, pp. 59–150, 1980.
- [40] J. Tersoff, “Contact resistance of carbon nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 15, pp. 2122–2124, 1999.

- [41] C. Ramirez *et al.*, "Graphene nanoribbon ceramic composites," *Carbon N. Y.*, vol. 90, pp. 207–214, 2015.
- [42] C. Ramírez *et al.*, "Synthesis of conducting graphene/Si₃N₄ composites by spark plasma sintering," *Carbon N. Y.*, vol. 57, pp. 425–432, 2013.
- [43] B. Román-Manso, E. Domingues, F. M. Figueiredo, M. Belmonte, and P. Miranzo, "Enhanced electrical conductivity of silicon carbide ceramics by addition of graphene nanoplatelets," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 10, pp. 2723–2731, 2015.
- [44] C. Ramirez, F. M. Figueiredo, P. Miranzo, P. Poza, and M. I. Osendi, "Graphene nanoplatelet/silicon nitride composites with high electrical conductivity," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 10, pp. 3607–3615, 2012.

Capítulo 4

Estructuras 3D compuestas de rGO y cobre

Resumen del capítulo

En este capítulo se muestra el proceso para desarrollar una estructura 3D compuesta de óxido de grafeno reducido (rGO) y cobre. Se emplearon las estructuras 3D desarrolladas en el Capítulo 2, en concreto las del tipo rGO_{LN} , ya que son más más resistentes inicialmente. El cobre se introdujo en la estructura mediante la técnica de electrodeposición, produciéndose un recubrimiento fiel de la estructura impresa. De esta forma se consigue un importante reforzamiento de las estructuras, como se describirá en el capítulo, además de aumentos notables de las conductividades eléctrica y térmica, inducidos por la capa de cobre.

4.1 Electrodeposición de cobre sobre estructuras 3D de rGO.

Se utilizó una solución electrolítica de sal de cobre en agua (agua desionizada con $\rho > 10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) que actúa como baño para la electrodeposición de cobre sobre las estructuras 3D de rGO. La solución contiene sulfato de cobre (CuSO_4) como fuente de iones de cobre y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Se emplearon una serie de aditivos para mejorar la eficiencia farádica de la electrodeposición: polietilenglicol (PEG), iones cloruro (Cl^- en forma de HCl), y 3-sulfopropyl disulfuro (SPS). Diversos estudios muestran como el sistema de aditivos empleado mejora el recubrimiento de las superficies, ya que favorece del depósito en los bordes de las capas y evita el crecimiento en forma de islas [1], [2]. Las cantidades de cada componente utilizado en el baño electrolítico se encuentran recogidas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Cantidades de los componentes de la solución empleada para la electrodeposición de cobre.

CuSO_4	H_2SO_4	PEG	Cl^-	SPS
60 g l^{-1}	225 g l^{-1}	229 ppm	60 ppm	22 ppm

Las estructuras de rGO se pegaban sobre una placa rectangular de cobre empleando pegamento de grafito antes de introducirlas dentro del baño. Las zonas expuestas de la placa de cobre se recubrieron con laca para evitar el contacto con el baño (Fig. 4.1).

Figura 4.1. Montaje de una estructura 3D sobre placa de cobre (tras la electrodeposición).

La muestra se colocaba en un vaso de precipitados conteniendo 50 ml de la solución electrolítica, según se muestra en el dibujo de la Fig. 4.2. En este montaje, la estructura 3D actúa como cátodo (polo positivo), frente a ella se situó el contraelectrodo de platino (ánodo), utilizando Ag/AgCl como electrodo de referencia.

Figura 4.2. Esquema del montaje experimental empleado en la electrodeposición con cobre de estructuras 3D de rGO.

Se estableció una diferencia de potencial de -150 mV entre la estructura 3D y el electrodo de referencia. El proceso de electrodeposición se llevó a cabo durante 3600 s durante el cual se registró la variación de la corriente generada en el circuito (Fig. 4.3). Se detecta un aumento de la corriente, debido a la difusión del electrolito, desde el inicio del proceso de electrodeposición hasta ~ 1700 s, momento en el que se forma una capa continua de cobre. A partir de este tiempo el cobre electrodepositado comienza a rellenar los poros de la estructura, disminuyendo la superficie donde el cobre puede depositarse y por tanto la corriente registrada.

Figura 4.3. Curvas de corriente en función del tiempo obtenidas durante el proceso de electrodeposición del cobre para dos ensayos con estructuras de rGO donde se observa el depósito de una capa de Cu completa tras ~ 1700 s, en ambos casos.

Extraída la muestra, se observa como la estructura 3D original, de color negro, adquiere un tono anaranjado homogéneo, propio de cobre (Fig. 4.4). En el corte transversal se observa un recubrimiento homogéneo de color naranja que envuelve la estructura de rGO en este caso de un tono más azulado bajo la iluminación de la fuente de luz del esteromicroscopio.

Figura 4.4. Imagen de una estructura original de rGO (negra) y electrodepositada con cobre (anaranjada) y corte trasversal de la última.

Las imágenes obtenidas mediante tomografía computerizada de RX de estructuras rGO/Cu (Fig. 4.5) muestran como la fase de cobre sigue la superficie de los rodillos de estructura 3D original de rGO, respetando la arquitectura original (Fig. 4.5a), formando una película de cobre definida entorno a los rodillos (Fig. 4.5b).

Figura 4.5. Imágenes de tomografía computerizada de RX de una estructura rGO/Cu en perspectiva (a) y en un plano sección de los rodillos (b)

Las micrografías de MEB de las muestras electrodepositadas muestran granos de cobre creando un recubrimiento continuo en la capa superior de la estructura 3D (Fig. 4.6a, b). En las capas inferiores cercanas al electrodo de trabajo (Fig. 4.1), el recubrimiento no es tan homogéneo, observándose aglomerados de granos de menor tamaño, con forma esférica que dejan, en algunas zonas, expuesta la estructura de rGO subyacente (Fig. 4.6c, d). Una posible explicación de este proceso estaría derivada de lo observado por algunos autores [2]–[4], los cuales describen la formación de burbujas de hidrógeno en la superficie de los electrodos al pasar corriente eléctrica por ellos. Nikolic y col. [5] observan la influencia de estas burbujas de hidrógeno durante la electrodeposición de cobre sobre electrodos cilíndricos de cobre, empleando el mismo tipo de baño electrolítico. Este fenómeno podría explicar las diferencias entre los recubrimientos de capas exteriores e interiores, al quedar el hidrógeno atrapado en los niveles interiores de la estructura 3D. Otra posible explicación de esta diferencia de crecimiento de cobre a distintos niveles de la estructura sería una posible diferencia en la concentración de la sal de Cu entre las capas interiores y exteriores de la estructura, produciendo diferentes tasas de deposición.

Figura 4.6. Microestructura del rodillo de una estructura rGO/Cu del nivel exterior (a,b), uno de un nivel intermedio (c) mostrando la estructura de rGO expuesta (d).

Las estructuras electrodepositadas fueron embutidas en resina epoxy y pulidas hasta revelar distintas secciones (longitudinal y transversal) de los rodillos (Figs. 4.7, 4.8)

Figura 4.7. Imagen de MEB de un rodillo en sección longitudinal (a) y perpendicular (b) donde se muestra la línea Cu-k del análisis EDX realizado.

Se observa que el cobre no solo se ha depositado en la superficie, sino que debido a la porosidad de las estructuras ha penetrado también dentro de los rodillos, (Fig. 4.7a). Un análisis por EDX de Cu elemental realizado sobre una línea arbitraria de rodillo (sección transversal) muestra los núcleos de cobre distribuidos en el interior (Fig. 4.7b).

Figura 4.8. Imagen MEB de un rodillo embutido en resina en sección longitudinal donde se muestra, a dos magnificaciones distintas, la estructura de la capa de cobre tanto en el exterior como en la región interfacial con el rGO (a, b). Se observan aglomerados de partículas de Cu relleno los espacios entre la red de nano-escamas de rGO (c, d) identificadas por los bordes de las nano-escamas (flechas naranjas)

Una observación a mayores aumentos de una sección longitudinal del rodillo (Fig. 4.8), pone de manifiesto la formación un recubrimiento externo y compacto de Cu (Fig. 4.8a), donde la capa en contacto con el rodillo está compuesta por aglomerados de pequeños granos de cobre (Fig. 4.8b), mientras que en la capa exterior tiene granos compactos de mayor tamaño (Fig. 4.8a). Si en una vista general del rodillo se observan cómo los depósitos de cobre aparecen aleatoriamente dispersos a lo largo del rodillo (Fig. 4.7), a mayores aumentos se identifican los bordes de las nano-escamas de rGO formando caminos conectados (marcado

con flechas en Fig. 4.8c, d) y los agregados de cobre (fase brillante) rellenan los espacios entre dichos caminos.

La cantidad de cobre depositado en las estructuras equivale a un 93 % de la masa total de la estructura (3D rGO/Cu), mientras que la densidad de las estructuras cambia de valores de $0.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (rGO 3D) a $0.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ debido a la alta densidad del cobre ($8.96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [6]). Las proporciones geométricas de las estructuras se mantienen macroscópicamente constantes durante el proceso de electrodeposición, conservando la porosidad asociada con su arquitectura (63%). Debido al recubrimiento parcial de los poros de la plataforma 3D original de rGO, la porosidad total de la estructura debería disminuir, aunque se mantiene prácticamente constante en 94%. La porosidad total se estimó siguiendo la metodología usual, comparando la densidad de la estructura ($0.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) con la teórica. Considerando la proporción de cada fase en la estructura (93 % Cu y 7% rGO) se obtiene una densidad teórica de $8.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Como se ha observado en las micrografías de niveles interiores de la estructura (Fig. 4.6c, d) la capa de cobre no recubre totalmente al rodillo, dejando grandes poros entre los núcleos de Cu, además de presentar nucleaciones mucho más granuladas que en niveles externos de la estructura (Fig. 4.6a, b).

En un análisis por espectroscopía infrarroja en transmisión se identificaron algunas especies oxidadas del cobre (Fig. 4.9).

Figura 4.9. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier en transmisión de las estructuras rGO/Cu mostrando los enlaces asociados a los picos principales.

La exposición de las estructuras rGO/Cu al aire crea una pequeña capa de óxido de cobre debido a la pasivación característica de este metal [7]. Dicha oxidación se observa en el análisis infrarrojo en bandas centradas en 640 y 560 cm^{-1} asociadas a enlaces simples Cu-O (torsión) [8]. Además, se observan dos bandas más, centradas en 2080 y 1870 cm^{-1} , correspondiente a enlaces hidrogenados de cobre [8]. La fase de rGO muestra sus enlaces característicos [9] en bandas centradas en 765 y 1520 cm^{-1} (C=C, flexión), 1076 y 2939 cm^{-1} (C-O, flexión), 2275 cm^{-1} (C $\equiv$ C, flexión). También se observa una banda en 3462 cm^{-1} (O-H, flexión) [8].

Paralelamente, se realizó un estudio de micro-Raman para determinar la distribución de fases en las estructuras 3D de rGO/Cu (Fig. 4.10).

La muestra fue embutida en resina epoxy y pulida en la sección longitudinal de un rodillo (Fig. 4.10a). Para el análisis Raman se eligió una región cercana a la superficie del rodillo (cuadrado rojo en Fig. 4.10a). Sobre esta superficie marcada (Fig. 4.10b) se integraron todos los espectros puntuales (75 espectros por línea, un total de 5625 espectros) obtenidos en una región de 10 x 10 μm^2 (cuadro blanco en Fig. 4.10b) obteniendo así el espectro promedio de la zona (Fig. 4.10c) con dos regiones diferenciadas: una primera región con bandas asociadas a fases de óxidos de cobre para desplazamientos Raman menores a 800 cm^{-1} y otra región entre 1000 – 3000 cm^{-1} ligada a fases gráficas. Tras realizar una deconvolución del espectro de la región asociada a fases de cobre (180 – 800 cm^{-1}) se determinó la presencia de dos tipos de óxidos de cobre: (I) y (II). Se identificaron las bandas características de la primera oxidación del cobre (Cu_2O) en 213, 396, 485 y 623 cm^{-1} [10]. La presencia del estado de oxidación Cu^{2+} del cobre (CuO) se identifica por las bandas centradas en 278, 334 y 601 cm^{-1} [11]. En la región del espectro asociado al rGO se identifican las tres bandas características del grafeno: D (1320 cm^{-1}), G (1560 cm^{-1}) y 2D (2700 cm^{-1}) [12].

Figura 4.10. Imagen óptica de un rodillo en sección de una estructura rGO/Cu (a) con una región marcada en un cuadro rojo y ampliada en (b) y la región de estudio (c) correspondiente al cuadrado blanco en (b); (d) espectro promedio realizado sobre la región de estudio (c) con zonas marcadas en cian (CuO y Cu₂O) y naranja (rGO); (e) deconvolución de las bandas que forman la fases de óxidos de cobre con sus picos correspondientes; (f) bandas características del espectro Raman del rGO obtenido; (g) mapa de colores de la zona de estudio (c) correspondiente a las diferentes fases determinadas en el estudio Raman: CuO (azul), Cu₂O (verde) y rGO (naranja).

Por último, se elaboró un mapa de distribución de fases de la región mostrada en la Fig. 4.10c, asociando cada fase a un color diferente: CuO (azul), Cu₂O (verde) y rGO (naranja) (Fig. 4.10g). Se observa una gran región central de CuO con una presencia de Cu₂O, débil en su parte más central y más intensa en la parte superior del mapa. Las zonas identificadas como óxidos de cobre en el mapa de colores se corresponden con las zonas más brillantes de la imagen óptica de la zona (Fig. 4.10c). Las zonas de CuO y Cu₂O se encuentran rodeadas por una mezcla de rGO y Cu₂O en la parte inferior y sólo de rGO en el lateral derecho. El mapa demuestra la buena conexión entre las fases que componen la estructura. Debido a que el cobre metálico no muestra señal Raman, no puede determinarse mediante este método. Sin embargo, la fase metálica se observa en el difractograma realizado a la fase de cobre de las estructuras de rGO/Cu.

Figura 4.11. Difractograma obtenido en el análisis de rayos X de la superficie de estructuras rGO/Cu donde se observan las fases de cobre metálico y óxido de cobre (I).

4.2. Resistencia mecánica de las estructuras compuestas rGO/Cu.

Las curvas tensión – deformación obtenidas en los ensayos de resistencia mecánica a la compresión, realizados a estructuras 3D de rGO/Cu, se muestran en la Figura 4.12.

Figura 4.12. Curvas de tensión – deformación de estructuras 3D compuestas rGO/Cu y de sus plataformas 3D originales de rGO.

Se observan comportamientos diferentes para cada tipo de estructuras. Las estructuras de rGO presentan el comportamiento descrito en el Capítulo 2: un aumento lineal de la carga con la deformación hasta alcanzar un máximo en el que la estructura colapsa. Por el contrario, las estructuras híbridas rGO/Cu presentan una zona lineal – elástica a deformaciones < 11%, seguida de una gran deformación, con pequeña variación de la tensión, seguida de una tercera región donde la estructura densifica con un aumento rápido de la tensión. Este comportamiento es propio de materiales celulares poliméricos [13].

Tomando como referencia la deformación (~9%) para la que se obtiene la resistencia máxima de la estructura GO (20 ± 2 kPa), la estructura compuesta soporta compresiones de 150 ± 10 kPa, lo que supone un incremento de más de un 600% en la capacidad de soportar carga de la estructura.

El módulo elástico de las estructuras 3D de rGO/Cu se sitúa en valores de 1.5 ± 0.3 MPa, un orden de magnitud superior al estimado para la plataforma 3D de rGO (0.21 ± 0.2 MPa).

Resulta interesante representar en un diagrama tipo Ashby, como en el Capítulo 3, los valores estimados para el módulo elástico de las estructuras híbridas rGO/Cu y su densidad, en comparación con diversos materiales, como se muestran en la Fig. 4.13. Se observa que se sitúan cercanos a esponjas poliméricas, aunque más densas. La comparación de estas

estructuras 3D con esponjas metálicas demuestra densidades comparables pero mayor flexibilidad, probablemente por su particular microestructura.

Figura 4.13. Mapa de distribución de estructuras celulares en función de su densidad y módulo de Young [14].

Al someter las estructuras rGO/Cu a ciclos compresivos de carga/descarga (Fig. 4.14) de un 10% de deformación, se observó cómo tras el primer ciclo la estructura pierde un 6% en el nivel de tensión alcanzado. En sucesivos ciclos, la estructura sigue perdiendo capacidad de carga progresivamente.

Figura 4.14. Ciclos de tensión - deformación de la estructura 3D de rGO/Cu.

Según las curvas tensión - deformación (Fig. 4.12), para deformaciones $\sim 10\%$ las estructuras 3D de rGO/Cu tienen un comportamiento pseudoplástico, lo que se refleja en el ensayo cíclico como deformaciones permanentes acumuladas después de cada ciclo.

4.3. Propiedades eléctricas de las estructuras compuestas rGO/Cu.

Las curvas I - V obtenidas en el ensayo de las estructuras rGO y rGO/Cu se muestran en la Figura 4.15.

Figura 4.15. Curvas I - V obtenidas de las estructuras rGO y rGO/Cu.

Se observa claramente cómo la estructura electrodepositada presenta una resistencia (R) mucho menor que la plataforma original de rGO alcanzando valores de corriente de hasta dos órdenes de magnitud superiores para el mismo potencial de aceleración (Tabla 4.2). La conductividad (σ_e) de ambas estructuras, calculada según la Ec. A.3 (Anexo A.5.1) a partir de sus dimensiones (longitud (L) y superficie conductora (S)) y la resistencia aparente (R), muestra como la estructura de rGO aumenta su conductividad hasta tres órdenes de magnitud tras la electrodeposición (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Valores de resistencia (R) y conductividad (σ) de las estructuras de rGO y rGO/Cu.

Estructura	R (Ω)	R_{rod} (Ω)	σ_e ($S\ m^{-1}$)
rGO	0.45 ± 0.05	36 ± 4	~ 460
rGO/Cu	$0.30 \times 10^{-3} \pm 0.05 \times 10^{-3}$	0.240 ± 0.004	$\sim 6 \times 10^4$

La conductividad de la estructura 3D de rGO/Cu presenta valores superiores a los reportados en un aerogel de rGO decorado con nanopartículas de Cu/Cu₂O y con porosidad 97.7%, en el que los autores describen una conductividad de $33\ S\ m^{-1}$ [15], tres órdenes de magnitud inferior a los presentes valores. Cuando someten estos aerogeles a compresión, consiguen conductividades del orden de $430\ S\ m^{-1}$ [15], disminuyendo su porosidad (23%), aunque aún muy por debajo de los valores mostrados por la estructuras 3D híbridas desarrolladas en este trabajo.

La resistencia asociada a los rodillos (R_{rod}) se puede estimar siguiendo el método descrito por Román-Manso y col. [16] que utiliza el método de resistencias en serie (Ec. 4.1):

$$R_{s,x}^{-1} = n_{yz} \cdot R_{rod}^{-1} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde $R_{s,x}$ y R_{rod} son las resistencias asociadas a la estructura y al rodillo, respectivamente. El subíndice x refiere a la dirección en la que circula la corriente y $n_{y,z}$ el número de rodillos paralelos a esta dirección. En la Tabla 4.2 se muestran los valores obtenidos de resistencia para los rodillos de la estructura rGO/Cu y para la plataforma de rGO. Los datos muestran una relación entre las resistencias de los rodillos de ambas estructuras ($R_{rod}^{rGO}/R_{rod}^{rGO/Cu}$) de $\sim 1.5 \times 10^2$.

Sin embargo, la heteroestructura observada en las imágenes de MEB (Fig. 4.7) permite plantear caminos de conducción diferenciados (Fig. 4.16).

Figura 4.16. Representación de las resistencias asociadas a los distintos materiales que componen los rodillos de la estructura rGO/Cu.

Al inyectar portadores en el material, éstos pueden optar por dos caminos paralelos diferentes: únicamente por el recubrimiento de cobre de espesor $25 \pm 4 \mu\text{m}$ (R_{Cu}) o por el interior del rodillo de rGO (R_{rGO}). Además, los portadores podrían atravesar la intercara entre el recubrimiento de cobre y el rodillo interior (Fig. 4.16). Así, se puede elaborar un circuito asociado a cada uno de los rodillos (Fig. 4.17a), por donde los portadores de carga pueden circular al atravesar la estructura, bien sea entrando y saliendo por el mismo material o atravesando la intercara.

Figura 4.17. Esquema circuital de un rodillo de la estructura rGO/Cu (a) y el mismo simplificado (b).

Debido a la resistencia asociada a la intercara, las ramas centrales del esquema de la Fig. 4.17a presentan una mayor resistencia al paso de portadores. Por ello se simplifica el circuito, obteniendo dos únicos caminos de conducción: por el recubrimiento de cobre o por el interior del rodillo, descartando otros caminos de conducción (Fig. 4.17b). Tomando estos dos únicos caminos de conducción es posible estimar la conductividad de la estructura en función de las

superficies conductoras que se estimen: rodillos completos (rGO/Cu) o sólo la capa exterior de Cu e incluso la influencia en la conductividad de las paredes exteriores que enmarcan la estructura (Tabla 4.3). Para realizar los cálculos, detallados en el Anexo C, se empleó el valor de resistencia obtenido de las curvas I – V de la rGO/Cu: $3 \times 10^{-4} \Omega$ (Fig. 4.15b).

Tabla 4.3. Conductividad de los rodillos de la estructura rGO/Cu en función de la superficie conductora.

Superficie de conducción considerada	Área (m ²)	Conductividad (S m ⁻¹) $\Delta = 10\%$
Bulk	1.4×10^{-4}	6.0×10^4
Rodillos completos (Cu + rGO) + paredes	1.3×10^{-5}	6.5×10^5
Recubrimiento de cobre de los rodillos y paredes	8.4×10^{-7}	1.2×10^7

Estimando que la corriente solo pasa por el recubrimiento de cobre externo, tanto de los rodillos como de las paredes de la estructura 3D, se obtiene una conductividad de $\sigma_e \sim 4.2 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$. Este valor está en consonancia con el reportado en una lámina de cobre puro de $\sigma_e = 5.8 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$ [17]. En vista de este resultado y de la baja conductividad obtenida para la plataforma de rGO ($\sim 460 \text{ S m}^{-1}$), está justificado considerar que la corriente en la estructura circula, principalmente, por el recubrimiento de cobre convirtiendo al rodillo en una especie de aislante topológico [18].

Durante las medidas eléctricas se detectó un calentamiento de la estructura electrodepositada. La gran intensidad de corriente que atraviesa la estructura en el ensayo, del orden de amperios, produce una disipación de energía en forma de calor de acuerdo con la Ley de Joule [19]. A pesar de ello, la estructura no resultó dañada, ni su integridad ni su respuesta eléctrica.

Conclusiones del capítulo

A través de un método sencillo y versátil como la electrodeposición se han obtenido estructuras heterogéneas de cobre y rGO a partir de las plataformas originales de rGO-PP_F conservando fielmente la arquitectura inicial. Las estructuras compuestas son más resistentes a la compresión, pasando de 0.01 MPa en la rGO_F a los 0.15 MPa en las rGO/Cu. La conductividad eléctrica de las estructuras también se ve notablemente mejorada, con respecto a las plataformas de partida, al aumentar desde los $\sim 400 \text{ S m}^{-1}$ en las rGO_F a los $\sim 6000 \text{ S m}^{-1}$ en las estructuras rGO/Cu. Esta propiedad está gobernada por la conductividad del recubrimiento de cobre que se crea alrededor de los rodillos de las estructuras durante la electrodeposición.

Referencias del capítulo

- [1] D. N. Nebojsa, *Moderns aspects of electrochemistry, No.48: Electrodeposition. Theory and practice*, vol. 32. Springer US, 2010.
- [2] L. J. J. Janssen and J. G. Hoodland, "The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer," *Electrochim. Acta*, vol. 14, pp. 1013–1023, 1970.
- [3] D. N. Nebojsa and K. I.P., "Hydrogen co-deposition effects on the structure of electrodeposited copper," in *Moderns aspects of electrochemistry, No.48: Electrodeposition. Theory and practice.*, vol. 32, S. S. Djokic, Ed. Springer US, 2010, pp. 1–67.
- [4] J. P. Glas and J. W. Westwater, "Measurements of the growth of electrolytic bubbles," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 7, no. 12, pp. 1427–1443, 1964.
- [5] N. D. Nikolić, K. I. Popov, L. J. Pavlović, and M. G. Pavlović, "Phenomenology of a formation of a honeycomb-like structure during copper electrodeposition," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 11, no. 5, pp. 667–675, 2007.
- [6] A. M. Sadegh and William M. Worek, *Marks' Standard Handbook for Mechanical Engineers*, 12th ed. McGraw Hill Education, 2018.
- [7] F. R. S. Mott, "Oxidation of metals and the formation of protective films," *Nature*, vol. 145, no. 3687, pp. 996–1000, 1940.

- [8] S. Moniri, M. Ghoranneviss, M. R. Hantehzadeh, and M. A. Asadabad, "Synthesis and optical characterization of copper nanoparticles prepared by laser ablation," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 37–43, 2017.
- [9] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 502–520, 2016.
- [10] A. Singhal, M. R. Pai, R. Rao, K. T. Pillai, I. Lieberwirth, and A. K. Tyagi, "Copper(I) oxide nanocrystals - One step synthesis, characterization, formation mechanism, and photocatalytic properties," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 14, pp. 2640–2651, 2013.
- [11] W. Wang, Z. Liu, Y. Liu, C. Xu, C. Zheng, and G. Wang, "A simple wet-chemical synthesis and characterization of CuO nanorods," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 3, pp. 417–420, 2003.
- [12] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, "Raman spectroscopy and imaging of graphene," *Nano Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 273–291, 2008.
- [13] M. F. Ashby, "Cellular Solids - Scaling of Properties," in *Cellular Ceramics*, M. Sheffler and P. Colombo, Eds. 2005, pp. 3–17.
- [14] P. Moongkhamklang, V. S. Deshpande, and H. N. G. Wadley, "The compressive and shear response of titanium matrix composite lattice structures," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 8, pp. 2822–2835, 2010.
- [15] J. Zhao, R. Pan, and R. Sun, "High-conductivity reduced-graphene-oxide/copper aerogel for energystorage," *Nano Energy*, vol. 60, pp. 760–767, 2019.
- [16] B. Román-Manso *et al.*, "Electrically functional 3D-architected graphene/SiC composites," *Carbon N. Y.*, vol. 100, pp. 318–328, 2016.
- [17] C. Subramaniam, T. Yamad, K. Kobashi, A. Sekiguchi, D. N. Futaba, and M. Yumura, "One-hundred-fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2202, 2013.
- [18] J. E. Moore, "The birth of topological insulators," *Nature*, vol. 464, pp. 194–198, 2010.
- [19] H. Crew, *General physics: an elementary textbook for colleagues*, 2nd ed. The University of Michigan: The Macmillan Company, 1910.

Capítulo 5

Estructuras 3D compuestas de rGO y matriz vítrea

Resumen del capítulo

Este capítulo muestra el desarrollo de estructuras 3D compuestas de rGO y dos tipos de matrices vítreas. Para la inclusión de estas fases en las estructuras de rGO se optó por una ruta sol-gel a partir de precursores de SiO_2 y Al_2O_3 . Se siguieron dos rutas diferentes para la condensación de la solución absorbida por la estructura rGO: una térmica a baja temperatura y una química, mediante la exposición a una atmósfera alcalina, como se muestra en el esquema de la Fig. 5.1.

Figura 5.1. Esquema del desarrollo de las estructuras 3D compuestas de rGO con matriz vítrea.

Se analizan las microestructuras de las estructuras 3D compuestas y se determinan su conductividad eléctrica y resistencia mecánica a la compresión comparativamente con las estructuras no impregnadas.

5.1 Inclusión de las fases vítreas en las estructuras 3D de rGO.

5.1.1. Preparación de soles

Se prepararon dos soles ("SiO₂" y "Si-Al") con base de etanol a partir de precursores orgánicos e inorgánicos. Para el proceso sol-gel se emplearon tetraetil ortosilicato (TEOS) como componente precursor de la sílice y cloruro de aluminio (AlCl₃) como precursor del óxido de aluminio (Al₂O₃). Ambas soluciones se completaron con la adición de agua y una pequeña cantidad de ácido clorhídrico (HCl, 1M). Ambas soluciones se mezclaron mediante agitación magnética durante una hora a temperatura ambiente hasta obtener soles completamente transparentes. Las proporciones molares de cada componente en ambas soluciones se encuentran tabuladas en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Proporciones molares de las composiciones de ambos soles: SiO₂ y SiAl.

Sol	TEOS	AlCl ₃	H ₂ O	HCl (1M)	EtOH
SiO ₂	1	-	3	2	10
SiAl	0.9	0.1	3	2	10

En una primera etapa, el TEOS experimenta una reacción de hidrólisis en contacto el agua en la solución. Las cadenas orgánicas del precursor se desprenden y son sustituidas por átomos de hidrógeno del agua [1]. Esta reacción produce moléculas Si(OH)₄ y etanol como producto residual que se incorpora al añadido inicialmente en la preparación del sol (Fig. 5.2).

Figura 5.2. Reacción de hidrólisis del TEOS

Por otro lado, el cloruro de aluminio empleado en el sol SiAl se hexahidrata, dado su carácter higroscópico, liberando iones cloruro a la disolución [2] (Fig. 5.3a). Los grupos de aluminio hexahidratado, se combinan entre sí en el medio ácido formando grupos hidróxido

con la generación de agua e iones hidruro que se combinarán con los iones cloruros [3]–[5] (Fig. 5.3b).

Para aumentar la cinética de ambas reacciones de hidrólisis (soles SiO_2 y SiAl) se colocó la solución en un recipiente cerrado dentro de una estufa a 70°C durante 5 minutos [6].

Figura 5.3. Reacción de hidratación e hidrólisis del cloruro de aluminio.

5.1.2. Infiltración de estructuras 3D de rGO y tratamiento de curado del gel.

El gel de sílice se produce por la policondensación de los tetrahidróxidos de silicio formando enlaces $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$ [1], [7]. Esta reacción genera agua como producto secundario que es, a su vez, uno de los reactivos de la reacción de hidrólisis (Fig. 5.4). Por ello, ambas reacciones, hidrólisis y policondensación ocurren simultáneamente generando partículas de tamaño coloidal de óxido de silicio. Durante la policondensación se generarán redes tridimensionales de SiO_2 (Fig. 5.4) [1]. La velocidad de formación de estas redes depende del pH del sol como se detallará más adelante.

Figura 5.4. Reacción de policondensación del sol de TEOS para formar sílice.

Por su parte, los hidróxidos de aluminio de la solución Si-Al derivan a óxido e hidróxidos de aluminio tipo bohemita (AlOOH), cuando se aumenta la temperatura hasta 500°C o bien en un medio básico [8]–[11]. Al poner en contacto los hidróxidos de aluminio con los formados en la etapa de hidrólisis del TEOS se produce una interacción con formación de óxidos de ambos compuestos, enlazados entre si creando cadenas del tipo Si – O – Al [9], [12] (Fig. 5.5).

Figura 5.5. Esquema de formación de $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de los hidróxidos de silicio y aluminio [9].

Hay diversos autores que reportan la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e incluso fases de mullita (aluminosilicato) de composición estequiométrica $\text{Al/Si}=3:1$ al someter el gel mixto a temperaturas de 600°C . Mientras que los tratamientos a mayor temperatura inducen la aparición de fases como $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11], [15]–[18]. Como la dispersión Si-Al utilizada tiene una relación Al/Si de 1:9 muy rica en Si, no es de esperar la formación de dichas fases. Por tanto, es esperable que la fase vítrea resultante sea mayoritariamente sílice (SiO_2), con moléculas de Al_2O_3 intercaladas.

Las reacciones de policondensación de los soles se ven favorecidas al realizar un tratamiento térmico a baja temperatura (200°C) (curado) que aumenta la cinética de reacción y evapora tanto el solvente (EtOH) como el agua disponible deteniendo la hidrólisis [6], [7].

Alternativamente, considerando los trabajos de Bedeville y col. y de Boudot y col., el curado de geles de sílice puede realizarse mediante exposición a atmósfera alcalina [19], [20]. Como se ha mencionado, la cinética (K) de las reacciones de hidrólisis y policondensación dependen del pH de la solución (Fig. 5.5). Así, a pH bajos (Zona I) dominan las reacciones de hidrólisis generando largas cadenas O – Si – O que gelifican. En el extremo opuesto, a pH altos (Zona II), ambas reacciones tienen cinéticas similares, generando cadenas más cortas que forman partículas de tamaño coloidal. Para pH intermedios, la policondensación es más rápida que la hidrólisis, por lo que todas las cadenas O – Si – O disponibles en la solución se

unirán formando estructuras tridimensionales. El pH de los tratamientos con amoníaco se situaría en esta zona.

Figura 5.6. Cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación en función del pH.

Al añadir HCl a los soles (se reduce el pH) y elevar la temperatura a 70°C se acelera la formación de cadenas largas de O – Si – O (gel) que, tras exponer a la atmósfera de amoníaco, producen una rápida condensación y producen la fase vítrea.

Para desarrollar las estructuras 3D compuestas se emplearon como punto de partida las muestras rGO-PP_{LN} desarrolladas como se expuso en el Capítulo 2. Se optó por estas estructuras por su alta conductividad eléctrica, la conservación de dimensiones durante el proceso de liofilización y tratamiento térmico de reducción y su mayor resistencia mecánica. Dichas estructuras se colocaron dentro de un recipiente con la solución cubriendo aproximadamente 1/3 de la altura de la estructura. (Fig. 5.7). Debido a la alta porosidad de las estructuras de rGO (~95%), la solución asciende y penetra dentro de ella debido a la fuerza capilar [19], [20]. Para evitar la evaporación del solvente los recipientes permanecieron tapados durante este proceso. Se realizaron infiltrados de las estructuras a diferentes tiempos y se determinó que tras 5 minutos la estructura no continuaba aumento de masa. Tras este tiempo el volumen de solución infiltrada es de ~ 0.3 cm³.

Figura 5.7. Esquema de infiltración de la estructura 3D de rGO con el sol.

Tras este proceso las estructuras infiltradas, se lavan con etanol y se dejan durante 5 minutos en la atmosfera del laboratorio para evaporar tanto el etanol como el agua que pudiese aun quedar en la estructura.

Como primer método de curado se realizó un tratamiento térmico de las estructuras a 200 °C. Se observó que las estructuras 3D rGO infiltradas con los soles no eran capaces de soportar las contracciones del gel durante dicho tratamiento térmico [1], ya que después de 10 minutos a 200 °C la estructura comienza a fragmentarse (Fig. 5.8).

Figura 5.8. Imágenes de una estructura rGO infiltrada con el sol de SiO_2 y vistas superior e inferior de la estructura después del tratamiento térmico a 200°C.

Siguiendo el proceso de curado por exposición a atmósfera alcalina de Bedeville y col. y de Boudot y col. [19], [20], se colocaron las estructuras infiltradas en un recipiente cerrado con hidróxido de amonio sobre un soporte elevado para evitar el contacto directo entre ambos. Las estructuras permanecieron en la atmósfera de amoniaco durante 15 horas. Las estructuras tratadas con el método químico no mostraban contracción y se conservaba la arquitectura inicial de la plataforma 3D.

En la Figura 5.9 se muestran las micrografías de las estructuras rGO/SiO₂ para ambos tipos de curado (térmico y químico). Se observa que, al someterlas a temperaturas de 200°C, parte del recubrimiento vítreo salta dejando el sustrato de rGO expuesto (Fig. 5.6a). Sin embargo, el tratamiento con vapor de amoníaco (TVA) produce un recubrimiento vítreo continuo y homogéneo (Fig. 5.6b).

Figura 5.9. Micrografías de las estructuras compuestas rGO/SiO₂ tras un curado térmico a 200°C (a) y TVA (b).

5.1.3. Estudio de las estructuras compuestas tratadas.

En las imágenes de tomografía computerizada de RX de una estructura rGO/SiAl se observa como el sol recubre totalmente la estructura de rGO de partida, replicándola de una forma bastante completa y uniforme (Fig. 5.10). En las tomografías se observa, además, unas zonas más oscuras tanto en el centro de los rodillos como en las zonas más interiores de las paredes. Al realizar la infiltración a presión atmosférica, se observa que la distribución de la fase vítrea no es totalmente homogénea, generando un gradiente de densidades desde el centro del rodillo hacia el exterior (Fig. 5.10).

Figura 5.10. Imágenes de tomografía computerizada de RX de una estructura rGO/SiAl en una perspectiva frontal (a), trasera (b) y en sección (c).

Una vez curadas, algunas estructuras se impregnaron nuevamente en el mismo sol para aumentar la proporción de fase vítrea en la estructura (serie 'x2').

En la primera infiltración con los soles (serie 'x1') se observan superficies continuas y homogéneas tanto en la estructura rGO/SiO₂_x1 (Fig. 5.11) como en la rGO/SiAl_x1 (Fig. 5.12).

Figura 5.11. Micrografía de la estructura rGO/SiO₂_x1 (a) y la misma a más aumentos (b).

Figura 5.12. Micrografías de la estructura rGO/SiAl_{x1} (a) y la misma a más aumentos (b).

Realizada la segunda infiltración, la superficie de ambas estructuras 3D reproduce las características observadas en las muestras x1, como se ve en la Fig. 5.13 para la estructura 3D rGO/SiO₂_x2 que presenta rodillos con una superficie continua y homogénea. La estructura 3D rGO/SiAl_x2, aunque también muestra rodillos homogéneos y sin grietas, muestra la aparición de nucleaciones agrupadas en ciertas zonas (Fig. 5.14). La microestructura de la sección perpendicular de un rodillo, tanto de la rGO/SiO₂_x2 (Fig. 5.13c) como de la rGO/SiAl_x2 (Fig. 5.14c), recuerda a la obtenida en las plataformas 3D de rGO-PP_{LN} empleadas como plataforma.

Figura 5.13. Micrografía de la estructura rGO/SiO₂_x2 (a) y la misma a mayor aumento (b). (c) Micrografía de una sección perpendicular a un rodillo.

Figura 5.14. Micrografía de la estructura rGO/SiAl_x2 (a) y la misma a mayor aumento (b). (c) Micrografía de una sección perpendicular a un rodillo.

Dada la ligereza de las estructuras 3D de rGO ($\rho \cong 0.03 \pm 0.01 \text{ g cm}^3$), la infiltración con soles y posterior gelificación produce un aumento de su densidad del 170 – 400 % en función del número de infiltraciones como se detalla en la Tabla 5.2. La proporción de masa de la fase vítrea en cada estructura es de ~ 50-55% tras la primera infiltración, aumentando a 75-82% con la segunda (Tabla 5.2).

Para calcular la densidad de los rodillos que componen las estructuras 3D compuestas (ρ_{rod}) se empleó la Ecuación 2.4. La densidad teórica del material se calculó a partir de la ponderación de las densidades de las fases que la componen. Para el rGO utilizó $\rho = 2.2 \text{ g cm}^3$, y para las fases vítreas se tomó 2.2 g cm^3 para la SiO_2 [21] y 2.34 g cm^3 para la mezcla de SiO_2 y Al_2O_3 en la proporción 9 : 1 calculado según las ecuaciones recogidas por Fernández Navarro [22].

Los valores de porosidad total (P) de las estructuras se calcularon tomando la densidad geométrica y comparándolas con las teóricas. Con la primera infiltración ambas estructuras muestran valores de porosidad similares (~ 96%), que se reduce levemente (~ 94%) tras la segunda infiltración. De estas porosidades totales, el 63% corresponde a los macroporos del diseño CAD del rGO, debido a la conservación de la geometría tras la infiltración (Tabla 5.2). Mientras que la porosidad total de las estructuras con fase vítrea es comparable a las estructuras iniciales rGO-PP_{LN} (P = 98%), se observa una reducción de la porosidad de los rodillos, debido al aumento de densidad de las estructuras 3D.

Tabla 5.2. Porcentaje en masa de fases constituyentes, densidades geométricas (ρ_{geom}) y de los rodillos (ρ_{rod}) y porosidades totales (P) y la de sus rodillos (P_{rod}) de las estructuras rGO/ SiO_2 y rGO/SiAl desarrolladas.

Estructura	Serie	% masa de fase vítrea	ρ_{geom} (g cm^3)	ρ_{rod} (g cm^3)	P (%)	P_{rod} (%)
rGO/ SiO_2	_x1	50 ± 4	0.09 ± 0.02	0.24 ± 0.03	~ 96	~ 89
	_x2	75 ± 5	0.15 ± 0.03	0.40 ± 0.04	~ 93	~ 82
rGO/SiAl	_x1	55 ± 4	0.09 ± 0.02	0.24 ± 0.03	~ 96	~ 90
	_x2	82 ± 5	0.14 ± 0.03	0.38 ± 0.04	~ 94	~ 84

Dada la alta porosidad estimada en los rodillos (83-91%), se realizó un estudio del tamaño de poro mediante las isothermas de fisisorción de nitrógeno de las estructuras. Se observa una distribución de tamaño de poro centrada en 50 nm para el caso de la estructura rGO/SiO₂_x1 (Fig. 5.15a) y en 30 nm para la rGO/SiAl_x2 (Fig. 5.15b), lo que indica que la matriz vítrea tiene porosidad en el rango de meso-poros.

Figura 5.15. Distribuciones de tamaño de poro en los rodillos de las estructuras rGO/SiO₂_x1 (a) y rGO/SiAl_x1 (b).

La superficie específica (S_{BET}) de ambos materiales son considerablemente altas de 270 m²·g (rGO/SiO₂_x1) y 144 m²·g (rGO/SiAl_x1), sobre todo si consideramos la del soporte rGO (65 m²·g), y también superiores al resto de estructuras compuestas 3D desarrolladas (Fig. 5.16).

Figura 5.16. Superficies específicas obtenidas por fisisorción de nitrógeno de las estructuras 3D compuestas desarrolladas en esta Tesis Doctoral.

La composición química de las estructuras compuestas se estimó mediante análisis por espectroscopia EDX. En la Fig. 5.17 se muestran los perfiles de línea de Si, O, C, para la estructura rGO/SiO₂_x1 que cruza varios rodillos y de Si, O, C y Al en el caso de las estructuras rGO/SiAl_x1.

La señal del silicio es la mayor en todos los casos, ya que es el componente principal de ambas fases vítreas. Los análisis que se muestran en las tablas de la Fig. 5.17 corresponde a microanálisis puntuales (3 medidas) en las superficies del rodillo, utilizando la corrección Proza (Phi-Rho-Z). Los porcentajes varían ligeramente con los que corresponden según el porcentaje de fase vítrea reflejado en la Tabla 5.2 debido a las diferencias de concentración de esta fase observados en las imágenes de tomografía de RX (Fig. 5.10). Por ello, en la superficie de los rodillos la concentración de la fase vítrea es mayor, que la media de la estructura 3D, y por tanto la señal EDX de sus componentes es más intensa.

En el análisis de la estructura rGO/SiAl_x1 (Fig. 5.17b) la proporción Si:Al detectada se corresponde con la relación de iones Si y Al de la solución SiAl inicial (9:1) empleada para la infiltración de las plataformas 3D de rGO.

Figura 5.17. Análisis EDX realizado sobre las estructuras rGO/SiO₂_x1 (a) y rGO/SiAl_x1 (b) junto con la proporción másica de los elementos principales (Si, C, O y Al).

Para comprobar el grado de penetración de la fase vítrea en el interior de la estructura 3D de rGO se realizó un análisis EDX sobre la sección transversal de un rodillo de una

estructura rGO/SiO₂_x1 (Fig. 5.18). La estructura fue embutida en resina epoxy y pulida. Se recogió la señal del silicio (Si-K), por ser la más intensa, a través del rodillo, observándose un perfil de Si de mayor intensidad en la región externa del rodillo (corona de circular ~ 3 μm) mientras que en el interior la señal es prácticamente constante. Esto indica que el sol ha infiltrado homogéneamente los rodillos, creando además un recubrimiento más denso alrededor de los rodillos de rGO.

Figura 5.18. Señal del silicio en un análisis EDX sobre la sección de un rodillo de la estructura rGO/SiO₂_x1.

Los tipos de enlaces generados se estudiaron mediante espectroscopía infrarroja en transmisión (Fig. 5.19).

Figura 5.19. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier en transmisión de las estructuras rGO/SiO₂_x2 (a) y rGO/SiAl_x2 (b) junto con los enlaces asociados a los picos principales.

En la estructura rGO/SiO₂_x2 (Fig. 5.19a) se identifican enlaces Si - O - Si que se corresponden con los picos situados a 440 (flexión fuera del plano) y 570 cm⁻¹ (tensión);

además, aparece un pico a 790 cm^{-1} característico de enlaces Si - O [7]. En el espectro también se identifican enlaces atribuibles al rGO, como enlaces de tipo C - O (1180 y 1460 cm^{-1}), C=O (1573 y 1760 cm^{-1}). También se han identificado unas pequeñas bandas que corresponderían C - H (2850 cm^{-1}) y O - H (3780 cm^{-1}) [23]. Finalmente se aprecia una banda muy intensa a 1067 cm^{-1} asociada a un enlace tipo C - O. Este pico asociado a una vibración por flexión de la molécula es comúnmente observado tras disolver el TEOS en etanol [7].

La estructura 3D compuesta rGO/SiAl_x2 muestra un espectro de infrarrojo similar al anterior (Fig. 5.19b) salvo las vibraciones de los enlaces tipo Al - O (600 y 636 cm^{-1}) normalmente asociados a fases de bohemita y alúmina [24], [25] y Al=O (1357 cm^{-1}) asociados a la fase de alúmina [26].

Para complementar el estudio de las fases presentes en cada una de las estructuras se analizaron los espectros Raman. Debido a la gran señal Raman que presenta el rGO, que enmascara el resto, se descartó realizar análisis de las fases vítreas directamente sobre las estructuras finales. En su lugar, se utilizaron obleas de Si <100> que se recubrieron con las soluciones (SiO₂ y SiAl), igual a las empleadas con las estructuras, y se aplicó el mismo tratamiento de condensación en atmósfera de amoníaco.

Se realizaron análisis puntuales en zonas donde estaba presente el gel. En el caso del gel de SiO₂ se observa un espectro con picos a bajos valores de desplazamiento ($600 - 1100\text{ cm}^{-1}$) y a altos ($2500 - 4000\text{ cm}^{-1}$) (Fig. 5.20a). Mediante deconvolución del espectro en ambas zonas separadamente se identifican picos a 811 , 885 , 940 , 969 y 1020 cm^{-1} , característicos de geles de SiO₂ curados [27] en la zona de bajos desplazamientos (Fig. 5.20b), y a 3214 , 3469 y 3613 cm^{-1} [27] en la zona de altos desplazamientos (Fig. 5.20c).

Figura 5.20. Espectro Raman puntual del gel curado de SiO₂ (a) y la deconvolución de los picos de las zonas de bajos (b) y altos (c) desplazamientos Raman.

El gel obtenido de la solución de SiAl también muestra dos zonas de picos bien diferencias (Fig. 5.21a). En la región de bajos desplazamientos (600 – 1100 cm⁻¹) se vuelven a identificar los mismos picos que en el caso anterior, propios de SiO₂ obtenida mediante TEOS. Sin embargo, a altos desplazamientos, aparecen una serie de picos complementarios a los que aparecían en el espectro de la sílice. (Fig. 5.20c). Mediante deconvolución de esa zona de altos desplazamientos Raman (2500 – 4000 cm⁻¹), se identifican distintos hidróxidos de aluminio (gibbsita y bayerita) y un oxohidróxido de aluminio (bohemita) (Fig. 5.21b). La gibbsita (α -Al(OH)₃) se corresponde con los picos situados a 3381, 3529 y 3615 cm⁻¹ [28]. Por su parte la bayerita (β -Al(OH)₃) se identifica en los picos de 3420, 3438, 3450, 3542 y 3668 [28]. Por último, los picos asociados a la fase de bohemita (AlOOH) aparecen en 2988, 3045, 3214 y 3365 cm⁻¹ [28].

Figura 5.21. Espectro Raman puntual del gel curado de SiAl (a) y la deconvolución de los picos de la zona de altos desplazamientos Raman (c).

5.2 Propiedades mecánicas de las estructuras 3D

Las estructuras 3D compuestas obtenidas fueron ensayadas mecánicamente a compresión para estimar su resistencia de modo comparativo. Las curvas de tensión a compresión-deformación se muestran a modo de ejemplo en la Figura 5.22 para las distintas estructuras y procesos. Es evidente que la infiltración con los geles aumenta la capacidad de carga de las estructuras de rGO, si bien el nivel máximo deformación resulta similar. También se observa una gradación relacionada con la doble infiltración, que mejora la resistencia final de las estructuras en ambos los casos (SiO_2 y SiAl).

Figura 5.22. Curvas tensión – deformación obtenidas en los ensayos de compresión de las estructuras 3D rGO/SiO₂ y rGO/SiAl y de la plataforma 3D de rGO_{LN} para su comparación.

En todos los casos estudiados se ha conseguido aumentar la resistencia última a la compresión del rGO_N (50 kPa) al incluir la fase vítrea (Fig. 5.22) como se ve en la Tabla 5.3. La presencia de enlaces de aluminio en la matriz vítrea aumenta la resistencia de la estructura con respecto a las estructuras con matriz únicamente de sílice, hasta un 100% en el caso de una sola infiltración. Existen diferentes factores por los que las estructuras con matriz SiAl aparecen más resistentes que las que tienen matriz de SiO₂. Uno de ellos es la mayor proporción de fase vítrea en las estructuras tipo rGO/SiAl (55 y 82 % en masa para la primera y segunda infiltración) que en las tipo rGO/SiO₂ (50 y 75 % en masas para la primera y segunda infiltración). Esto hace aumentar la densidad de los rodillos de las estructuras con SiAl (Tabla 5.2) lo que favorecería una mayor resistencia mecánica a la compresión.

Al contrario de lo que se observaba en las estructuras 3D compuestas de rGO/SiCN(O) (Fig. 3.19), las estructuras con matriz vítrea tienen un comportamiento típico de materiales frágiles en cuanto al ensayo de compresión (Fig. 5.22). El valor de deformación al que se produce la tensión máxima se sitúa en torno al ~ 5%, muy similar al valor obtenido en las estructuras de rGO/SiCN(O).

Tabla 5.3. Resistencia a la compresión y módulo elástico de las estructuras de rGO y matriz vítrea.

Estructura	Resistencia a la compresión (kPa)	Módulo elástico (MPa)
rGO _{LN}	50 (4)	1.10 (0.07)
rGO/SiO ₂ _x1	125 (19)	3.35 (0.25)
rGO/SiO ₂ _x2	272 (10)	8.84 (0.43)
rGO/SiAl_x1	217 (18)	6.5 (0.22)
rGO/SiAl_x2	400 (20)	12.2 (1.6)

Si se representan en un diagrama de Ashby los valores de resistencia a la compresión frente a densidad, y se comparan con diferentes tipos de materiales, se observa que las estructuras 3D compuestas de rGO y fase vítrea se encuentran dentro de la región típica de las esponjas poliméricas, muy cerca de los materiales naturales (Fig. 5.23). En cierta manera, la gran porosidad de las estructuras, tanto del diseño CAD como de los propios rodillos, puede interpretarse como una esponja con una arquitectura perfectamente definida y una porosidad jerarquizada. De igual forma, las estructuras de rGO/SiCN(O), más densas que las estructuras de rGO con matriz vítrea y con mayor resistencia a la compresión, también se colocan cerca de la región de esponjas poliméricas.

Figura 5.23. Situación de las estructuras 3D de rGO y vidrio en un mapa de distribución de estructuras celulares en función de su densidad y resistencia la compresión [29].

La bibliografía actual es escasa en cuanto a trabajos sobre estructuras vítreas impresas mediante técnicas directas. Destaca el trabajo de Nguyen y col. donde consiguen imprimir mediante *robocasting* estructuras 3D transparentes partiendo de una suspensión coloidal de sílice [30]. En el trabajo se explica el proceso de consolidación de la estructura, pero carece de un estudio mecánico. Otro trabajo a destacar es el de Deliormanli y col, en que desarrollan por *robocasting* estructuras cúbicas de vidrios de silicato y borato [31]. Las estructuras sinterizadas presentan una porosidad total del $\sim 50\%$, lo que supone una densidad del rodillo entorno a los 1.5 g cm^{-3} según los datos que aportan. Estas estructuras muestran resistencias a la compresión de 140 y 60 MPa, para silicato y borato, respectivamente, asociadas a su alta densidad ($> 1.2 \text{ g cm}^{-3}$)

Por otro lado, la bibliografía sobre otras estructuras porosas vítreas es más extensa. Existen diferentes de trabajos sobre el desarrollo de estructuras porosas tipo esponjas de sílice y alúmina [32]–[36]. Estas esponjas se suelen desarrollar mediante el método de réplica a partir de esponjas orgánicas tipo poliuretano, que sirven como sustrato para desarrollar la estructura vítrea tras un tratamiento térmico [32]. Por ello se ha realizado una comparación

de las propiedades mecánicas de diferentes esponjas vítreas en función de su densidad (Fig. 5.24).

Figura 5.24. Comparativa de la resistencia a la compresión en función de su densidad de las estructuras 3D de rGO y vidrio y espumas de sílice y alúmina de la bibliografía.

Según la Fig. 5.24 se pueden extraer ciertas tendencias generales, por ejemplo, al resistencia la compresión de esponjas de SiO₂ aumenta en función de la temperatura del tratamiento térmico aplicado ya que se incrementa su densidad [32], [33]. Es interesante que, pese a que las presentes estructuras 3D no han sido sometidas a tratamiento térmico alguno, se consiguen resistencias muy competitivas, similares a las de esponjas de sílice tratadas a 1400°C y de mayor densidad y bastante superiores a las tratadas a 800 °C[33].

Comparadas con esponjas de Al₂O₃ con un contenido de ~ 56% en masa en contenido de carbón amorfo en forma de aerogel (C/ Al₂O₃) presentan valores de carga máxima mayores a los de las estructuras 3D compuestas, para densidades similares [34]. La diferencia entre la carga máxima soportada por la estructura 3D más resistente, rGO/SiAl_x2, difiere en menos de un orden de magnitud con respecto a una de las esponjas de C/ Al₂O₃. Tras en tratamiento térmico de esta esponja a 1400°C su resistencia aumenta en un orden de magnitud mantenido una densidad similar [34]. Diferentes autores reportan valores de resistencia de esponjas mullita (SiO₂ · Al₂O₃) obtenidas a partir de pastas coloidales de polvos cerámicos. Las esponjas de este material sinterizadas tras un tratamiento térmico a 1400 °C [35] y a 1500°C [37] (este último en un horno de microondas), con densidades de 0.2 y 0.4 g cm⁻³ respectivamente, presentan valores de resistencias similares a las estructuras compuestas de rGO y vidrio. La

esponja de mullita tratada a 1600 °C [36] aumenta su densidad hasta los 0.69 g·cm⁻³ a la vez que presenta una mayor resistencia a la compresión, dos órdenes de magnitud mayor que las estructuras 3D compuestas.

Atendiendo a las pendientes de las curvas de tensión - deformación (Fig. 5.22) se observa como la rigidez de las estructuras infiltradas aumenta con respecto al rGO original. El módulo elástico aparente de todas las estructuras se ha representado en la Fig. 5.25, comprando la composición del gel y el número de infiltraciones. Con la primera infiltración las estructuras muestran módulos elásticos de ~ 4 MPa y ~ 6 MPa para las estructuras rGO/SiO₂_x1 y rGO/SiAl_x1, respectivamente, mientras que, tras la segunda infiltración, E aumenta en un factor 2 con respecto a la primera infiltración mientras que la densidad aumenta de ~ 0.09 a ~ 0.15 g·cm⁻³ (Fig. 5.25). La inserción de estructuras tipo Al-O dentro del retículo vítreo de la sílice hace aumentar su módulo elástico ligeramente, lo que estaría de acuerdo con Fernández-Navarro que afirma que la entrada de este tipo de estructuras de aluminio en una red que contenga oxígenos no puente (O - Si - O) permite formar coordinaciones tetraédricas más rígidas [38].

Si comparamos con el resto de las estructuras desarrolladas en esta Tesis, las estructuras compuestas de matriz vítrea muestran mayores módulos elásticos que las estructuras rGO/Cu aun siendo casi 4 veces más ligeras. Las estructuras 3D de rGO con matriz cerámica amorfa, rGO/SiCN(O) son, con diferencia, las que poseen un mayor módulo elástico, pero también son las más densas (0.8 g·cm³) (Fig. 5.25).

Figura 5.25. Módulos elásticos de las estructuras compuestas desarrolladas en esta tesis junto al de la plataforma de rGO_{LN}.

En la Fig. 5.26 se muestran los módulos elásticos de todas las estructuras compuestas desarrolladas en esta tesis en un mapa de Ashby en función de su densidad.

Figura 5.26. Mapa de Ashby de módulo de Young – densidad donde aparecen reflejadas todas la estructuras compuestas desarrolladas en esta tesis [29].

Se observa cómo todas las estructuras compuestas se sitúan la región entre 0.1 y 1 g cm^{-3} de densidad (eje X) y entre 10^{-3} y 10^{-1} GPa de módulo de Young (eje Y) (Fig. 5.26). Las estructuras compuestas con matrices vítreas se asemejan en su módulo a esponjas poliméricas mientras que las estructuras con matriz cerámica están próximas a los materiales naturales y algunos polímeros. El caso de las estructuras heterogéneas 3D de Cu/rGO se sitúan a medio camino entre las espumas poliméricas y los elastómeros densos y muy por debajo de los módulos elásticos de las esponjas metálicas, lo que llenaría un espacio vacío hasta ahora.

5.3 Propiedades eléctricas de las estructuras 3D

Dado que las fases vítreas con composiciones como las estudiadas en esta memoria son esencialmente aislantes, tiene interés determinar la resistencia eléctrica de estas estructuras compuestas 3D. Las curvas de voltaje-intensidad obtenidas se representan en la Figura 5.27.

Figura 5.27. Curvas de voltaje - intensidad medidas en las estructuras 3D de rGO y vidrio.

Se observa un comportamiento conductor en todas las estructuras pese al carácter aislante de las fases vítreas [39], [40]. La interconexión de la nano-escamas de rGO permite establecer caminos de conducción dentro de los rodillos que componen la estructura. En ambas composiciones, a medida que aumenta la fracción de fase vítrea se produce una disminución de la conductividad eléctrica de la estructura (Tabla 5.4). Para el cálculo de la resistencia asociada a los rodillos de las estructuras se ha empleado la Ec. 2.7.

Tabla 5.4. Conductividad eléctrica de los rodillos de las estructuras 3D de rGO /vidrio.

Estructura	Conductividad eléctrica del rodillo
	($S \cdot m^{-1}$) ($\Delta=\pm 10\%$)
rGO/SiO ₂ _x1	0.9×10^3
rGO/SiO ₂ _x2	0.5×10^3
rGO/SiAl_x1	1.3×10^3
rGO/SiAl_x2	0.8×10^3

Comparando los valores de conductividad obtenidos para los rodillos, se observan unos valores similares entre las estructuras con ambas matrices vítreas (Tabla 5.4).

Al igual que en el apartado anterior, se ha realizado un estudio comparativo con estructuras similares, densas y tipo aerogel [41]–[44]. Se han seleccionado compuestos formados por una fase conductora, grafeno y/o nanotubos de carbono (CNT), y una fase aislante mayoritaria, SiO₂ y Al₂O₃ (Fig. 5.28), o bien material conductor monofásico (por ej. ITO).

Figura 5.28. Comparativa de la conductividad en función del porcentaje en masas de fase conductora de las estructuras 3D de rGO y vidrio y estructuras compuestas de la bibliografía.

Para compuestos de tipo masivo de grafeno-SiO₂ tratados a 400°C [41] y de CNT-SiO₂ a 1300°C [42] se encuentran valores de conductividad (45 y 57 S m⁻¹) similares a las estructuras doblemente infiltradas de rGO/SiO₂ (61.5 S m⁻¹). En compuestos de CNT-Al₂O₃ [43], también en *bulk*, se consiguen conductividades mucho más bajas (9 S m⁻¹) tras un tratamiento térmico a 1300°C Sin embargo, para el desarrollo de las estructuras 3D presentes no fue necesario ningún tipo de tratamiento térmico y aun así se obtienen altas conductividades, lo que supone una ventaja de este tipo de estructuras. A modo de comparación con estructuras marcadamente porosas se muestra el resultado para un aerogel de óxido de indio-titanio (ITO), un óxido conductor transparente ampliamente usado en tecnología de células solares. Este aerogel, pese a ser 100% conductor muestra valores de conductividad relativamente bajos ($\sigma=1.92$ S m⁻¹) tras tratamientos térmicos a 600°C [44].

En la Fig. 5.28 se recogen también el resto de las estructuras 3D compuestas desarrolladas en la tesis (rGO/SiCN(O) y rGO/Cu). Se observa que la estructura con matriz cerámica (rGO/SiCN(O)) presenta una conductividad eléctrica superior a las estructuras con matrices vítreas. Sin embargo, la fracción de volumen de rGO presente en la estructura rGO/SiCN(O) es bastante menor (10.5 %) que en las estructuras de matrices vítreas (22 – 50 %). Por su parte, la estructura 3D de rGO y cobre (rGO/Cu) se presenta como la más conductora teniendo una fracción de rGO en torno al 23 % en volumen, similar a las estructuras compuestas con matriz vítrea tras la segunda infiltración. Su alta conductividad se debe a que, al contrario que en resto de estructuras, la matriz añadida es altamente conductora.

Conclusiones del capítulo

Se han obtenido estructuras 3D compuestas de rGO y diferentes matrices vítreas (sílice y silicoaluminosa) altamente porosa (>94 %), con dominio de mesoporos (40 nm) en los rodillos, a través de un proceso de infiltrado sencillo con soles de un alcóxido (TEOS). Las estructuras compuestas conservan la arquitectura de partida tras un tratamiento de curado en atmósfera alcalina y aumentan su resistencia mecánica a la compresión respecto a la estructura de rGO de partido (50 kPa) con valores entre los 125 kPa de las rGO/SiO₂_x1 a los 400 kPa de la rGO/SiAl_x2. Pese al carácter aislante de las matrices vítreas empleadas, las estructuras compuestas son conductoras, mostrando valores de conductividad entre los 61.5 S m⁻¹ de las rGO/SiO₂_x2 y los 214.06 S m⁻¹ de las rGO/SiAl_x1.

Referencias del capítulo

- [1] L. . Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process," *Chem. Rev.*, vol. 90, pp. 33–72, 1990.
- [2] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Aluminium, Gallium, Indium and Thallium," in *Chemistry of the Elements*, Oxford: Butterworth & Heinemann, 1984, pp. 216–265.
- [3] F. Cao, L. Ren, and X. Li, "Synthesis of high strength monolithic alumina aerogels at ambient pressure," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 23, pp. 18025–18028, 2015.
- [4] P. Bai, P. Wu, Z. Yan, and X. S. Zhao, "A reverse cation-anion double hydrolysis

- approach to the synthesis of mesoporous γ -Al₂O₃ with a bimodal pore size distribution," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 118, no. 1–3, pp. 288–295, 2009.
- [5] B. Gaweł, K. Gaweł, and G. Øye, "Sol-gel synthesis of non-silica monolithic materials," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 4, pp. 2815–2833, 2010.
- [6] P. B. Sarawade, J. K. Kim, H. K. Kim, and H. T. Kim, "High specific surface area TEOS-based aerogels with large pore volume prepared at an ambient pressure," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 2, pp. 574–579, 2007.
- [7] M. C. Matos, L. M. Ilharco, and R. M. Almeida, "The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 148, pp. 232–237, 1992.
- [8] S. Musić, D. Dragčević, S. Popović, and N. Vdović, "Chemical and microstructural properties of Al-oxide phases obtained from AlCl₃ solutions in alkaline medium," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 59, no. 1, pp. 12–19, 1999.
- [9] X. Wu, G. Shao, S. Cui, L. Wang, and X. Shen, "Synthesis of a novel Al₂O₃-SiO₂ composite aerogel with high specific surface area at elevated temperatures using inexpensive inorganic salt of aluminum," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 874–882, 2016.
- [10] A. Du, B. Zhou, Z. Zhang, and J. Shen, "A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 3, pp. 941–968, 2013.
- [11] G. Paglia *et al.*, "Boehmite Derived γ -Alumina System. 1. Structural Evolution with Temperature, with the Identification and Structural Determination of a New Transition Phase, γ' -Alumina," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 220–236, 2004.
- [12] F. I. Hurwitz *et al.*, "Optimization of Alumina and Aluminosilicate Aerogel Structure for High-Temperature Performance," *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 276–286, 2014.
- [13] G. Zu *et al.*, "Nanoengineering super heat-resistant, strong alumina aerogels," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 23, pp. 4757–4764, 2013.
- [14] T. Horiuchi, T. Osaki, T. Sugiyama, K. Suzuki, and T. Mori, "Maintenance of large surface area of alumina heated at elevated temperatures above 1300 °C by preparing silica-containing pseudoboehmite aerogel," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 291, no. 3, pp. 187–

- 198, 2001.
- [15] T. Horiuchi *et al.*, “High surface area alumina aerogel at elevated temperatures,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, no. 17, pp. 2573–2578, 1994.
 - [16] B. E. Yoldas, “Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3 ,” *J. Mater. Sci.*, vol. 10, no. 11, pp. 1856–1860, 1975.
 - [17] P. F. Belleville and H. G. Floch, “Ammonia hardening of porous silica antireflective coatings,” *Sol-Gel Opt. III*, vol. 2288, p. 25, 2004.
 - [18] M. Boudot, V. Gaud, M. Selmane, and D. Grosso, “Sol – Gel Based Hydrophobic Antireflective Coatings on Organic Substrates: A Detailed Investigation of Ammonia Vapor Treatment (AVT),” 2014.
 - [19] P. Joos, P. Van Remoortere, and M. Bracke, “The kinetics of wetting in a capillary,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 136, no. 1, pp. 189–197, 1990.
 - [20] E. W. Washburn, “The dynamics of capillary flow,” *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 3, pp. 273–283, 1921.
 - [21] F. G. Araújo, G. P. LaTorre, and L. L. Hench, “Structural evolution of a porous type-VI sol-gel silica glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 185, no. 1–2, pp. 41–48, 1995.
 - [22] J. M. Fernandez-Navarro, “Propiedades de los vidrios. Densidad,” in *El Vidrio*, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003, pp. 345–353.
 - [23] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, “FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 502–520, 2016.
 - [24] D. C. L. Vasconcelos, E. H. M. Nunes, and W. L. Vasconcelos, “AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 11, pp. 1374–1379, 2012.
 - [25] G. Zu *et al.*, “Preparation and characterization of monolithic alumina aerogels,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 15, pp. 2903–2906, 2011.
 - [26] D. C. L. Vasconcelos, E. H. M. Nunes, and W. L. Vasconcelos, “AES and FTIR characterization of sol – gel alumina films,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, pp. 1374–1379, 2012.

- [27] A. Bertoluzza, V. Gottardi, M. Guglielmi, C. Fagnano, and M. A. Morelli, "Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving Toward Glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 48, pp. 117–128, 1982.
- [28] H. D. Ruan, R. L. Frost, and J. T. Kloprogge, "Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspore and boehmite," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 32, no. 9, pp. 745–750, 2001.
- [29] P. Moongkhamklang, V. S. Deshpande, and H. N. G. Wadley, "The compressive and shear response of titanium matrix composite lattice structures," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 8, pp. 2822–2835, 2010.
- [30] D. T. Nguyen *et al.*, "3D-Printed Transparent Glass," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 26, pp. 1–5, 2017.
- [31] A. M. Deliormanli and M. N. Rahaman, "Direct-write assembly of silicate and borate bioactive glass scaffolds for bone repair," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 14, pp. 3637–3646, 2012.
- [32] S. Baharom, S. Ahmad, and M. I. Mohd Ramli, "The effect of different silica compositions to the properties of silica foam fabricated using slurry method," *Mater. Sci. Forum*, vol. 888 MSF, no. Cmc, pp. 121–125, 2017.
- [33] W. L. Huo, X. Zhang, Z. Hu, Y. Chen, Y. Wang, and J. Yang, "Silica foams with ultra-large specific surface area structured by hollow mesoporous silica spheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 3, pp. 955–961, 2019.
- [34] Y. Zhong, Y. Kong, X. Shen, S. Cui, X. Yi, and J. Zhang, "Synthesis of a novel porous material comprising carbon/alumina composite aerogels monoliths with high compressive strength," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 172, pp. 182–189, 2013.
- [35] S. Ding, Y. P. Zeng, and D. Jiang, "Fabrication of mullite ceramics with ultrahigh porosity by gel freeze drying," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 7, pp. 2276–2279, 2007.
- [36] X. Deng *et al.*, "Preparation and characterization of porous mullite ceramics via foam-gelcasting," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 7, pp. 9009–9017, 2015.
- [37] S. Akpınar, I. M. Kusoglu, O. Ertugrul, and K. Onel, "In situ mullite foam fabrication using microwave energy," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 4, pp. 843–848, 2012.

- [38] J. M. Fernández-Navarro, "Propiedades Mecánicas. Elasticidad," in *El Vidrio*, 3^a., Madrid, 2003, pp. 373–377.
- [39] AZoM, "Silica - Fused Silica (Silicon Dioxide)," *CiDRA Precision Services- Machining of Materials*, 2002. [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1387>. [Accessed: 21-Oct-2019].
- [40] AZoM, "Alumina - Aluminium Oxide - Al₂O₃ - A Refractory Ceramic Oxide," 2001. .
- [41] S. Watcharotone *et al.*, "Graphene-silica composite thin films as transparent conductors," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 7, pp. 1888–1892, 2007.
- [42] C. Xiang, Y. Pan, X. Liu, X. Shi, X. Sun, and J. Guo, "Electrical properties of multiwalled carbon nanotube reinforced fused silica composites," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 12, pp. 3835–3841, 2006.
- [43] K. Ahmad, W. Pan, and S. L. Shi, "Electrical conductivity and dielectric properties of multiwalled carbon nanotube and alumina composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 13, 2006.
- [44] M. Davis, K. Zhang, S. Wang, and L. J. Hope-Weeks, "Enhanced electrical conductivity in mesoporous 3D indium-tin oxide materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 38, pp. 20163–20165, 2012.

Capítulo 6

Aplicaciones

Resumen del capítulo

La tecnología de impresión 3D empleada ha permitido el desarrollo de estructuras altamente porosas de óxido de grafeno reducido con una arquitectura jerarquizada. Mediante diferentes técnicas como la electrodeposición de cobre y la infiltración con precursores cerámicos y vítreos se han conseguido estructuras compuestas donde se mantienen la arquitectura original de GO. Los diversos tipos de estructuras 3D obtenidos permiten abordar variedad de usos y aplicaciones. En este capítulo se mostrarán los beneficios potenciales de las estructuras en varias aplicaciones, en concreto el almacenamiento energético, protección térmica y la disipación de calor.

Las estructuras 3D de rGO/SiCN(O) presentan una notable respuesta como dispositivos para almacenamiento de energía. Se ha estudiado su capacitancia y resistencia a diferentes ciclos de carga y descarga. Por otro lado, esta estructura además cumple una función de protección térmica frente a una llama directa. En cuanto a las estructuras rGO/Cu muestran buen comportamiento para dispositivos de disipación de calor por conducción, al introducir la matriz metálica en la plataforma 3D de rGO.

6.1. Dispositivos de almacenamiento de energía (Condensadores).

Con el progresivo aumento de los dispositivos electrónicos portátiles se ha hecho más necesario el desarrollo de tecnologías de almacenamiento de energía [1]. Existen diferentes tecnologías de almacenamiento y suministro energético: Condensadores tradicionales, supercondensadores, baterías y pilas de combustible. El empleo de una u otra tecnología se establece en función de cuánta energía se necesite (densidad energética) y durante cuánto tiempo (potencia energética). El diagrama de Ragone muestra cómo se distribuyen la diferentes tecnologías de almacenaje energético en función de sus densidades de potencia y energía (Fig. 6.1).

Figura 6.1. Diagrama de Ragone de diferentes tecnologías de almacenamiento energético en función de sus densidades de potencia y energía. Imagen modificada [2].

De entre las diferentes tecnologías disponibles, las baterías han sido tradicionalmente seleccionadas como fuente de energía de dispositivos electrónicos, ya que son capaces de suministrar un aporte constante de energía durante un tiempo prolongado [3]. Sin embargo, al igual que ocurre con las pilas de combustible, su potencia es limitada por lo que no solo tardan en descargarse, sino que sus ciclos de carga también son largos. Los condensadores por el contrario son capaces de aportar energía en cortos periodos de tiempo y volver a cargarse con gran rapidez. Por ello, son útiles como elementos de memoria en circuitería electrónica cambiando rápidamente entre estados lógicos 1 (cargado) y 0 (descargado) [4].

Entre las tecnologías de baterías y condensadores se encuentran los denominados supercondensadores. Estos elementos reúnen las propiedades de ambos sistemas: son capaces

de almacenar entre 100 y 1000 veces más energía que un condensador tradicional y realizar ciclos de carga y descarga entre 100 y 10000 veces más rápido que baterías y pilas de combustible.

Con la progresiva miniaturización de los dispositivos electrónicos se han buscado materiales cada vez más ligeros que puedan actuar como supercondensadores. Así, el empleo de estructuras 3D basadas en óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido como condensadores electroquímicos de doble capa (EDLC, en inglés) ha sido objeto de estudio en diversos trabajos por su alta conductividad eléctrica y elevada superficie específica [5]–[12].

Siguiendo esta línea se comprobó el rendimiento de las estructuras 3D de rGO desarrolladas en el Capítulo 2. Debido a la manipulación que acarrea el montaje experimental empleado en la caracterización electroquímica de las estructuras (Apéndice A.5.2), se decidió utilizar las estructuras rGO_{LN} en lugar de las congeladas a -20°C, por su mayor resistencia mecánica (~50 kPa).

Durante el ensayo, la integridad estructural de las muestras de rGO empleadas se veía afectada al entrar en contacto con el electrolito, disolviéndose en él o produciéndose una rotura eléctrica de la misma que hacía inservible su uso como condensador.

Por ello, se llevaron a cabo ensayos electroquímicos con las estructuras del tipo rGO/SiCN(O), también conductoras ($\sigma_e = 890 \text{ S m}^{-1}$) y mucho más resistentes (~ 2 MPa). Sin embargo, la gran cantidad de material cerámico (aislante) entre el rGO y el electrolito suponía una barrera para la formación de la doble capa iónica, alcanzando valores de capacitancia en el rango de 1 F g^{-1} .

Para mejorar la respuesta electroquímica de las estructuras rGO/SiCN(O), se redujo la proporción de la fase cerámica con respecto al rGO. Siguiendo el mismo proceso de infiltración de las estructuras de rGO, descrito en el Capítulo 3.2, se empleó en este caso una dilución del polímero en tolueno, PSZ: tolueno (1:1), para infiltrar la plataforma 3D de rGO. Tras el proceso descrito, se lograron estructuras con un 80% en masa de fase cerámica (frente al 90% obtenido en las estructuras rGO/SiCN(O) del Capítulo 3) denominadas 3D rGO/SiCN(O)₈₀.

Las curvas de voltimetría cíclica (densidad de corriente frente a potencial) para diferentes velocidades de barrido ($1 - 200 \text{ mV s}^{-1}$) se presentan en la Figura 6.2.

Figura 6.2 Ciclovoltimetrías realizadas sobre las estructuras rGO/SiCN(O)₈₀ a diferentes velocidades de barrido.

Las curvas presentan la forma cuasi-rectangular propia de los supercondensadores del tipo EDLC [13], debida a la formación de la doble capa eléctrica sobre la superficie del electrodo, en este caso la estructura 3D rGO/SiCN(O)₈₀, y de la reversibilidad de la reacción entre electrodo y electrolito. A medida que la velocidad de barrido aumenta la curva resultante de la ciclo-voltametría se deforma (Fig. 6.2) debido a un aumento de la resistencia del sistema por la aceleración del proceso.

La ventana de potencial total obtenida es de 0.8 V, comprendida entre -0.7 y 0.1 V (Fig. 6.2). Potenciales fuera de este rango pueden producir intercambio de cargas entre la estructura 3D y el electrolito, dejando sin efecto su característica capacitiva. Empleando esta ventana de potencial se realizaron medidas galvano-estáticas de potencial de carga y descarga a diferentes densidades de corriente (0.06 – 2.4 A·g⁻¹) (Fig. 6.3).

Figura 6.3. Curvas de carga – descarga de la estructura rGO/SiCN(O)_{80} actuando como supercondensador para distintas densidades de corriente aplicada. En el inserto se amplían las curvas de potencial para valores de tiempo entre 0 y 100 s.

La forma triangular y simétrica de las curvas de carga-descarga (Fig. 6.3) confirma, por una parte, el funcionamiento de la estructura 3D de rGO/SiCN(O)_{80} como condensador de doble capa eléctrica [14] y, por otra parte, ratifica la reversibilidad del proceso de generación de la doble capa (durante la carga) y la pérdida de ésta (durante la descarga) [15]. Además, no se observan caídas bruscas de potencial al iniciar el proceso de descarga del condensador, asociadas a resistencias farádicas del sistema, lo que refuerza el planteamiento inicial de emplear este tipo de estructuras 3D como electrodo.

La capacitancia electroquímica (C_e) de este condensador se calculó mediante los datos de su descarga a diferentes densidades de corriente, empleando para ello la Ec. A.4 del Anexo A.5.2 de la tesis.

Tabla 6.1. Capacitancia mostrada por la estructura rGO/SiCN(O)_{80} para diferentes densidades de corriente.

Densidad de corriente (A g^{-1})	Capacitancia (F g^{-1})
0.06	50.3 ± 2.7
0.6	39.1 ± 2.3
2.4	41.3 ± 2.2
2.4 (tras 7000 ciclos)	38.7 ± 1.8

Para las condiciones de carga – descarga empleadas, se obtienen capacidades gravimétricas en el rango 40 – 50 F · g⁻¹ (Tabla 6.1). Además, tras un número notable de ciclos de carga y descarga (7000) la capacitancia se reduce tan solo un ~ 6.3 % presumiblemente producto de un cierto deterioro de la estructura.

Las densidades de energía y potencia calculadas a partir de las curvas de descarga (Ec. A.5 y A.6) sitúan a las estructuras dentro del grupo de sistemas supercondensadores (Fig.6.4). Destaca la densidad de potencia de la estructura rGO/SiCN(O)₈₀ cuando trabaja bajo una densidad de corriente de 2.4 A · g⁻¹, alcanzando valores de 1000 W · kg⁻¹ (Tabla 6.2).

Tabla 6.2. Densidades de energía y potencia de la estructura rGO/SiCN(O)₈₀ a diferentes densidades de corriente.

Densidad de corriente (A · g ⁻¹)	Densidad de energía (Wh · kg ⁻¹)	Densidad de potencia (W · kg ⁻¹)
0.06	4.7 ± 0.8	24.6 ± 3.2
0.6	3.7 ± 0.6	233.7 ± 10.2
2.4	3.9 ± 0.6	1003 ± 50

Figura 6.4. Diagrama de Ragone de diferentes tecnologías de almacenamiento energético en función de sus densidades de potencia y energía. Imagen modificada [2]. Se han incluido los valores obtenidos para las estructuras rGO/SiCN(O)₈₀ operando a distintas densidades de corriente.

Para demostrar analíticamente la estabilidad de la estructura se realizó un estudio de curvas de impedancia compleja (Diagrama de Nyquist) antes y después de los ciclos (Fig. 6.5), realizando las medidas en el intervalo de frecuencias 10^{-1} a 10^6 Hz con un voltaje de perturbación de 5mV.

Figura 6.5. Diagrama de Nyquist antes y después de los ciclos de carga – descarga. En el inserto se ha ampliado la región de impedancias para Z' entre 1.0 y 2.0 Ω .

Las curvas obtenidas presentan comportamientos similares, coincidiendo a altas frecuencias (Z'' bajos), lo que demuestra la ausencia de degradación de las características capacitivas de la estructura rGO/SiCN(O)₈₀.

Los datos experimentales de capacitancia han sido ajustados a un circuito equivalente que incluye un circuito en paralelo formado por un condensador (C_E) y resistencia (R_E), en serie con una resistencia (R) (Fig. 6.5) [16].

Figura 6.6. Circuito equivalente del sistema electrodo/electrolito.

La resistencia R_E está asociada al paso de la corriente de polarización del electrodo mientras que la resistencia en serie (R) representa la impedancia propia del electrolito a la circulación de iones [17].

La impedancia del circuito queda entonces como:

$$Z = R + \frac{R_E \cdot C_E}{R_E + C_E} \quad (\text{Ec. 6.1})$$

donde la impedancia asociada al condensador se expresa como $C_E = 1/jwC$, la frecuencia angular (w) se define como $w = 2\pi f$ y $j = \sqrt{-1}$ es la unidad es la unidad imaginaria. Introduciendo estos términos en la Ec. 6.1 se obtiene una expresión compleja para la impedancia del sistema (Ec. 6.2):

$$Z = R + \frac{R_E - j \cdot R_E^2 \cdot C_E \cdot w}{1 + R_E^2 \cdot C_E^2 \cdot w^2} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

Esta expresión puede descomponerse en una parte real (Z') (Ec. 6.3) e imaginaria ($-Z''$) (Ec. 6.4) tal y como aparece en el Diagrama de Nyquist (Fig. 6.5).

$$Z' = R + \frac{R_E}{1 + R_E^2 \cdot C_E^2 \cdot w^2} \quad (\text{Ec. 6.3})$$

$$-Z'' = \frac{R_E^2 \cdot C_E \cdot w}{1 + R_E^2 \cdot C_E^2 \cdot w^2} \quad (\text{Ec. 6.4})$$

Comparando las expresiones de Z' y $-Z''$ se determina que, a altas frecuencias (Z'' bajo) el corte de ambas curvas (antes y después del ciclado, Fig. 6.5) con el eje Z' se encuentra en $\sim 1.09 \Omega$. Este valor se asocia con la resistencia que presenta el electrolito, al evaluar la expresión para Z' (Ec. 6.3) para altas frecuencias ($w \uparrow \uparrow$, $Z' = R$) [16].

En la región de bajas frecuencias (Z'' altas) se observan pequeñas diferencias en los Diagrama de Nyquist correspondientes a las muestras antes y después del ciclado (Fig. 6.5). La verticalidad de ambas curvas está relacionada con el rendimiento como condensador asociado a la difusividad iónica. Tanto la curva tomada antes de los ciclos como la de después de ellos tienen tendencias casi verticales que, junto con los demás parámetros obtenidos, certifican el buen comportamiento de la estructura 3D de rGO/SiCN(O)₈₀ como supercondensador.

Aunque el uso de estructuras basadas en diferentes alótropos del carbono en supercondensadores está ampliamente referenciado, no es común encontrar estudios de este tipo sobre estructuras de GO impresas en 3D. Trabajos previos reportan capacidades de $40 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ en estructuras monolíticas de carbón activo [6] y de $17 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ al emplear carbón activo junto con negro de humo [7] (Fig. 6.6). Zhu et al. [5] muestran en su trabajo una estructura 3D impresa compuesta por GO, GNP y nanopartículas de sílice con capacidades de $63.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ para densidades de corriente de $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (Fig. 6.7).

Figura 6.7. Valores bibliográficos de capacitancias frente a densidad de corriente de estructuras basadas en carbono comparadas con la estructura rGO/SiCN(O)₈₀.

Otros autores reportan estructuras tipo esponja de GNP con capacidades de $150 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ [8] y láminas delgadas de GO de hasta $425 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ [9] aunque por el método de cálculo que emplean no se aporta información sobre su densidad de corriente, por lo que no es posible una comparación directa con la estructura rGO/SiCN(O)₈₀.

6.2. Dispositivos de protección térmica.

Los materiales cerámicos han sido ampliamente utilizados como sistemas de protección frente a la exposición a altas temperaturas. Como ejemplo, las cápsulas de las misiones espaciales sufren altas temperaturas (2000°C) debido al rozamiento con la atmósfera durante la reentrada. Para evitar la desitnegración, el exterior de estas naves está recubierto por un sistema de protección térmico (TPS). Los materiales cerámicos, o materiales metálicos

con matriz cerámica (Fig. 6.8) han sido los elementos empleados en este tipo de sistemas de protección [18].

Figura 6.8. Límites térmicos relativos en atmósfera no oxidante de diferentes compuestos con matriz cerámica [19].

Como se observa en la Fig. 6.8, compuestos cerámicos como el C-SiC (carbono - carburo de silicio) y el C-C (carbono - carbono) presentan gran estabilidad térmica en atmósfera no oxidantes ($>2000^{\circ}\text{C}$) y bajas densidades, del orden de $1.5 - 2.0 \text{ g cm}^{-3}$ [19]. El bajo coeficiente de dilatación térmico de ambos componentes ($40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el grafito [20] y $5.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el SiC [21]) sitúa a ambos compuestos como materiales con buena resistencia a choques térmicos. Los compuestos C-C se componen de estructuras de carbono (fibras, plaquetas, etc) en una matriz carbonosa. Aunque ambos constituyentes están formados por el mismo elemento éste se presenta con diferentes estructuras desde simple carbono hasta grafito [22]. En atmósferas oxidantes los compuestos tipo C-C comienzan a presentar oxidación a los 400°C lo que provoca una combustión, a temperaturas mayores, y colapso estructural del material. Por ello es necesarios protegerlos con compuestos estables a la oxidación a altas temepaturas. El SiC, junto con recubrimientos vítreos, son amplicamente utilizados como materiales de protección térmico [19].

La tecnología de impresión 3D puede ofrecer una alternativa a la fabricación de estructuras ligeras con alta resistencia térmica. En concreto, las estructuras compuestas desarrolladas rGO/SiCN(O) se postulan como candidatas idóneas para el estudio de su estabildiad térmica al incluir una fase cerámica de tipo SiC en su matriz.

Para ello se sometió a la estructura rGO/SiCN(O) a la llama directa de un soplete de butano/aire a $\sim 1000^\circ\text{C}$ (Fig. 6.9a). Para comprobar la protección térmica se realizó el mismo ensayo con una muestra de rGO (Fig. 6.9b).

Figura 6.9. Fotografías del ensayo térmico mediante exposición directa a la llama de un soplete de butano/aire de estructuras 3D de rGO/SiCN(O) (a) y rGO (b).

Ambas estructuras alcanzan temperaturas de más de 900°C tras 30 segundos de exposición a la llama (Fig. 6.10). Sin embargo, la distribución de calor en la estructura compuesta (Fig. 6.10a) es mucho más homogénea que la mostrada por la estructura de rGO (Fig. 6.10b).

Figura 6.10. Imágenes térmicas de las estructuras rGO/SiCN(O) (a) y rGO (b) durante el calentamiento con el soplete.

Se recogieron los datos de enfriamiento de ambas estructuras con ayuda de la cámara fototérmica (Fig. 6.11).

Fig. 6.11. Perfiles de temperaturas de las estructuras rGO y compuesta durante el enfriamiento y la última etapa de calentamiento

La estructura 3D compuesta muestra una velocidad de enfriamiento de ~ 1400 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ con una caída homogénea de la temperatura desde el momento de retirar la llama (Fig. 6.11). Tras en ensayo, no se observan daños estructurales en la muestra 3D de rGO/SiCN(O) (Fig. 6.12a). La estructura de rGO, por otro lado, presenta un perfil de calentamiento más irregular resultado de la calcinación y evaporización de parte de la estructura (Fig. 6.12b). Se observa caída brusca de 500°C al retirar la llama seguido de un ritmo de enfriamiento mucho más lento (Fig. 6.11).

Figura 6.12. Estructuras rGO/SiCN(O) (a) y rGO (b) tras la exposición a la llama del soplete.

Al comparar el estado en que se encuentran ambas estructuras tras la exposición directa a un foco a 1000°C (Fig. 6.12) queda demostrada la aplicabilidad de las estructuras 3D de rGO/SiCN(O) como elemento de protección térmica.

6.3. Dispositivos para disipación de calor.

Al igual que la protección térmica, la disipación de calor es esencial en sistemas que necesitan unas temperaturas de trabajo estables como pueden ser los sistemas electrónicos [23].

La electrónica digital, basada en condensadores, opera según el estado lógico de éstos: encendido cuando el condensador está cargado y apagado cuando está descargado. La energía total que se le suministra a un condensador durante su carga es igual a $C \cdot V^2$, donde C es la capacidad del condensador y V el voltaje de trabajo. Sin embargo, la energía real almacenada por el condensador es igual a $0.5 \cdot C \cdot V^2$. Esta diferencia entre la energía suministrada y almacenada es disipada en forma de calor (efecto Joule) [23]. Los microprocesadores actuales son capaces de trabajar a velocidades de gigahercios, lo que supone un alto consumo energético y por tanto una alta generación de calor a disipar por lo que es necesario establecer mecanismos de evacuación del calor y evitar así la degradación de los materiales. Las tecnologías de impresión 3D pueden ser una herramienta útil en la implementación de estos sistemas ya que pueden conseguir una miniaturización y compactación de estos elementos para disipar calor, ya sea por conducción o convección, para poder integrarlos en sistemas portátiles como móviles, ordenadores o tabletas.

La alta porosidad de las estructuras desarrolladas en esta tesis (> 90 %) las hace potenciales candidatas para funcionar como elementos de disipación de calor. Los procesos de convección se realizan por intercambios energéticos en la superficie de las estructuras con el medio en el que están inmersas (aire) por lo que una alta porosidad equivale a una alta superficie de intercambio energético.

En el apartado 6.3 ya se ha comprobado como la estructura de rGO/SiCN(O) presenta una gran velocidad de enfriamiento ($1400 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). En ese ensayo la disipación se realiza tanto por convección como por conducción al estar la estructura 3D sobre un soporte metálico.

De las diferentes matrices que se han utilizado para obtener estructuras híbridas, la de cobre tiene la conductividad térmica más elevada $385 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [24]. Para comprobar las

propiedades termo-disipativas de las estructuras rGO/Cu se llevaron a cabo dos experimentos: uno en condiciones de máxima conducción y otro de máxima convección.

6.3.1 Disipación por convección y radiación

En este ensayo se trató de exponer la máxima superficie de las estructuras al aire, tanto de la rGO/Cu como la rGO con fines comparativos. Para ello se colocó cada muestra en un soporte elevado sujetado únicamente por dos de sus lados (Fig. 6.13a). Sobre la cara de la estructura enfrentada a la cámara fototérmica se colocó una placa delgada de cobre y ésta fue calentada con la llama de un soplete de butano/aire a 1000°C durante ~ 15s. A continuación, la placa de cobre era retirada y el enfriamiento se registró mediante la cámara fototérmica (Fig. 6.13b). Para poder comparar ambas curvas de enfriamiento se igualó la emisividad de la cara expuesta a la cámara de la estructura electrodepositada a la de la plataforma de rGO. Para ello se pintó con un espray de grafito únicamente la cara enfrentada a la cámara térmica.

Fig. 6.13. Montaje experimental para la determinación de la disipación de calor por convección.

En las curvas de temperatura de ambas estructuras (Fig. 6.13b) se observa una mayor velocidad de enfriamiento de la estructura de rGO ($77.6\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) frente a la rGO/Cu ($73.2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), con una reducción de la tasa enfriamiento para temperaturas mayores a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Las curvas de enfriamiento pueden ser ajustadas a una función compuesta por la suma de dos exponenciales (Ec. 6.5), una de ellas asociada a pérdidas radiativas y la restante a convección. Las exponenciales tienen diferentes constantes de tiempo y amplitudes que definen la prevalencia de una frente a la otra [25].

$$T(t) = T_0 + A_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + A_2 \cdot e^{-t/\tau_2} \quad (\text{Ec. 6.5})$$

Los parámetros del ajuste de las curvas de enfriamiento con la función descrita se encuentran recogidos en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Parámetros de ajuste de las curvas de enfriamiento de las estructuras rGO y rGO/Cu en condiciones de máxima convección.

	rGO	rGO/Cu
T_0 (°C)	29.6 ± 0.2	31.6 ± 0.1
A_1 (°C)	183 ± 4	135 ± 3
τ_1 (°C)	2.74 ± 0.05	6.0 ± 0.1
A_2 (°C)	120 ± 4	139 ± 3
τ_2 (°C)	0.56 ± 0.03	16.5 ± 0.3
R^2	0.999	0.999

En el enfriamiento de la plataforma de rGO, antes de la electrodeposición, se observa un claro dominio de la primera exponencial ($A_1 \gg A_2$) durante un tiempo mucho más largo ($\tau_1 \gg \tau_2$). En un trabajo anterior, donde se estudió el enfriamiento de estructuras de SiC con arquitectura parecida, se asoció este término exponencial a efectos radiativos en la pérdida de calor [26]. Este predominio frente al término convectivo se debe a la alta emisividad de la estructura de rGO y también a una mayor superficie específica ($S_{\text{BET}} \sim 65.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), parámetros que favorecen la disipación por radiación [25].

En el caso de la estructura electrodepositada (Tabla 6.3), se obtienen contribuciones parecidas de ambas exponenciales ($A_1 \approx A_2$). El efecto radiativo prevalece por un tiempo más corto ($\sim 6 \text{ s}$) que el segundo término asociado a efectos convectivos [25], [26], tiempo durante el cual ambos mecanismos de disipación de calor actúan simultáneamente, mientras que la convección claramente prevalece durante el resto del enfriamiento ($\tau_2 \sim 3 \tau_1$). El mayor peso de la convección durante el enfriamiento en las estructuras de rGO/Cu podría deberse a una menor emisividad de la capa de cobre electrodepositada y, además, a la mayor densidad de la estructura de rGO/Cu ($0.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) frente a la rGO ($0.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), ya que la constante de tiempo (τ_2) asociada a la convección depende directamente de la densidad, el calor específico (C_p) y el coeficiente de transferencia de calor (h) [25]:

$$\tau = \frac{\rho \cdot C_p}{h} \quad (\text{Ec. 6.3})$$

6.3.2 Disipación por conducción

Para conseguir las condiciones de máxima conducción se colocó la muestra dentro de una armadura aislante de PLA (ácido poliláctico). De igual manera, se hizo con una estructura de rGO, no electrodepositada, con fines comparativos. El material aislante envuelve a las estructuras dejando expuestos al aire dos lados opuestos de éstas y presenta una pequeña abertura frontal de 2 mm de ancho que permite observar la estructura con la cámara fototérmica, como se muestra en la Fig. 6.14a.

Uno de los lados sin tapar es enfrentado a la zona caliente de una placa Peltier (foco caliente) a 60°C y el otro se sostiene sobre la cara fría de otra placa Peltier (foco frío) a -5 °C (Fig. 6.14a). Al conectar las placas Peltier, y tras 5 minutos, se alcanza un estado estacionario entre los focos caliente y frío y las estructuras rGO/Cu (Fig. 6.14b) y rGO (Fig. 6.14c).

Figura 6.14. Montaje experimental para determinar el flujo de calor con conducción (a) e imágenes termográficas de las estructuras rGO/Cu (b) y rGO (c) en equilibrio térmico entre los focos caliente y frío.

Una vez se alcanzó el estado estacionario se recogieron los perfiles de temperatura de las estructuras a través de una rendija de 2mm de ancho practicada en la armadura aislante (Fig. 6.15)

Figura 6.15. Perfiles de temperatura a lo largo de la rendija una vez alcanzado el equilibrio térmico entre el foco caliente (60 °C) y el frío (-5 °C). La distancia es mostrada en pixels.

Mientras que la estructura de rGO muestra un gradiente ($\Delta T/\Delta x$) de ~ 1.3 °C px⁻¹, el de la estructura rGO/Cu es de ~ 0.3 °C px⁻¹ (Fig. 6.13), ambos calculados en la región entre las líneas de puntos de la figura.

La conducción de calor en un sólido unidireccional viene dada por la expresión Ec. 6.3 [25]. Considerando que los flujos de calor ($\dot{Q}$) son iguales (dados por las condiciones de los ensayos) e igualmente las superficies de intercambio de calor (A) de ambas muestras, la relación entre las conductividades (κ) de ambas estructuras puede estimarse según la expresión Ec. 6.4.

$$\dot{Q} = -\kappa \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (\text{Ec. 6.3})$$

$$\frac{\kappa_{rGO/Cu}}{\kappa_{rGO}} = \frac{\Delta T/\Delta x|_{rGO}}{\Delta T/\Delta x|_{rGO/Cu}} = 4.3 \quad (\text{Ec. 6.4})$$

La estructura 3D rGO/Cu por tanto exhibe un comportamiento disipativo de calor ~ 4 veces superior a la estructura de rGO bajo condiciones estacionarias en que predomine la conducción.

La conductividad térmica efectiva de la estructura (κ^{3D}) puede ser calculada a partir de la conductividad de los rodillos (κ^{rod}) siguiendo el modelo resistencias propuesto para la conductividad eléctrica en el capítulo sobre estas estructuras de rGO/Cu (Capítulo 4):

$\kappa^{3D} = \frac{\phi}{2a} \kappa^{rod}$, donde ϕ es el diámetro del rodillo y a la separación entre ellos.

Considerando un rodillo de la estructura 3D de rGO/Cu como dos cilindros concéntricos, uno interior de rGO y uno exterior más delgado de cobre (Fig. 6.16a), es posible modelizar la transferencia de calor a través de él como un sistema de resistencias en paralelo correspondientes a cada uno de los caminos que puede seguir el flujo de calor: dos a través siempre del mismo material (rGO o Cu) y dos en los que el flujo atraviesa la intercara entre ambos (Fig. 6.16b).

Figura 6.16. Rodillo compuesto rGO/Cu (a) y modelo de resistencias para la transferencia de calor a través de un rodillo de la estructura rGO/Cu (b) y su modelo simplificado al no considerar flujo radial (c).

Al no existir grandes diferencias de temperaturas en dirección radial al rodillo, el flujo de calor en esta dirección es despreciable por lo que el modelo de resistores propuesto puede simplificarse a solo dos resistencias (una por material) dispuestas en paralelo (Fig. 6.16b) donde la resistencia equivalente (R_{eq}) viene dada por la expresión:

$$R_{eq}^{-1} = (R_{rGO}^{-1} + R_{Cu}^{-1}) \quad (\text{Ec. 6.5})$$

La resistencia térmica es calculada según la Ec. 6.6, donde L es la longitud del rodillo, S la superficie de conducción del calor y κ la conductividad térmica. Para el modelo de cilindros concéntricos propuesto, el valor de las superficies de conducción son $1.07 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ para el núcleo de rGO y $1.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ para la envoltura de Cu.

$$R = \frac{L}{\kappa \cdot S} \quad (\text{Ec. 6.6})$$

El valor estimado para la conductividad de la capa exterior de cobre es $327 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Para la obtención de este valor se ha usado la ecuación de Klemens [27] considerando una porosidad de la capa del 13% a partir del análisis de imágenes de MEB de las estructuras pulidas, y el valor teórico de conductividad del cobre ($385 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [28].

Se obtiene entonces la resistencia térmica teórica de un rodillo de la estructura compuesta, y por tanto su conductividad (κ^{rod}), en función de la conductividad del núcleo rGO ($\kappa_{\text{rGO}}^{\text{rod}}$). En la Figura 6.17 se muestra la dependencia de la relación entre las conductividades de las estructuras 3D de rGO/Cu y rGO con la conductividad térmica del rodillo de rGO.

Figura 6.17. Evolución de la relación entre las conductividades de las estructuras 3D rGO/Cu y rGO en función de la conductividad del rodillo de rGO. El punto corresponde con una relación $\kappa_{\text{rGO/Cu}}^{3\text{D}} / \kappa_{\text{rGO}}^{3\text{D}}$ igual a 4 y el correspondiente valor de $\kappa_{\text{rGO}}^{\text{rod}}$.

La relación entre las conductividades térmicas de ambas estructuras decae a medida que aumenta la conductividad del rodillo de rGO. Esta disminución presenta una asíntota en $\kappa_{\text{rGO/Cu}}^{3\text{D}} / \kappa_{\text{rGO}}^{3\text{D}} \sim 4$, similar al valor obtenido en las medidas realizadas con la cámara fototérmica en condiciones de equilibrio térmico ($\kappa_{\text{rGO/Cu}}^{3\text{D}} / \kappa_{\text{rGO}}^{3\text{D}} \sim 4.3$). Considerando esta relación, según la Fig. 6.17 a $\kappa_{\text{rGO}}^{\text{rod}}$ le corresponderá un valor 8 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ y por tanto la conductividad térmica de la estructura de rGO $\kappa_{\text{rGO}}^{3\text{D}}$ se estima en $1.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Este resultado se asemeja al reportado por Pettes y col. [29] para esponjas de grafeno ($\kappa_{\text{eff}} \sim 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) con

igual densidad ($\rho = 0.03 \text{ g cm}^{-3}$) crecidas por CVD sobre esponjas de níquel tras retirarlo (Fig. 6.18).

Figura 6.18. Conductividad térmica de diferentes esponjas de grafeno en función de su densidad. Las estructuras dentro de la zona marcada en violeta han sido crecidas por CVD sobre esponjas de níquel tras retirarlo y realizar un tratamiento térmico a 1000 °C [29]. Se ha marcado en rojo la estructura rGO desarrollada en esta tesis.

Una vez obtenidas las conductividades de ambas estructuras se estudió la disipación de calor en condiciones de mínima convección empleando el mismo montaje experimental (Fig. 6.14a) sustituyendo la placa Peltier inferior por una placa de latón a temperatura ambiente (Fig. 6.19a). Alcanzado el equilibrio térmico en las estructuras situadas entre la placa de latón a temperatura ambiente y la placa Peltier caliente (60 °C) ésta fue retirada dejando a las estructuras enfriar libremente por conducción con la placa de latón. En la Figura 6.19b se observa cómo, tras retirar el foco caliente, la temperatura medida en un punto a media altura de las estructuras 3D evoluciona desde estado estacionario hasta la temperatura ambiente.

Figura 6.19. (a) Montaje experimental para el ensayo de enfriamiento libre de estructuras por conducción y (b) curvas de enfriamiento de las estructuras rGO y rGO/Cu en condiciones de máxima conducción.

Ambas curvas muestran tendencias de enfriamiento lineales precedidas por una pequeña caída exponencial de la temperatura (Fig. 6.19b). Al ajustar la parte lineal de las gráficas a una ecuación del tipo $T (^{\circ}\text{C}) = m \cdot t(\text{s}) + T_0$, donde T es la temperatura de un punto central de la estructura y t el tiempo de enfriamiento libre por conducción, se obtiene que la velocidad de enfriamiento de la estructura rGO/Cu es un 30 % mayor al de la estructura de rGO (Tabla 6.4).

Tabla 6.4. Parámetros de ajuste de la expresión lineal dada por la Ec. 6.12 sobre las curvas de enfriamiento de las estructuras rGO y rGO/Cu durante el régimen lineal.

Estructura	$T_0 (^{\circ}\text{C})$	$m (^{\circ}\text{C s}^{-1})$
rGO	38.62 ± 0.02	-0.0518 ± 0.0004
rGO/Cu	37.54 ± 0.01	-0.0608 ± 0.0002

Conclusiones del capítulo

La estructura compuesta rGO/SiCN(O), con un porcentaje de cerámico del 80 % en masa, presenta unos valores de capacitancia entre los 40 – 50 F g^{-1} , estable tras 7000 ciclos de carga – descarga, con unas densidades de energía (3.8 – 4.9 Wh kg^{-1}) y potencia (25 – 1000

W kg⁻¹) características de un supercondensador, tal y como se establece en el diagrama de Ragone.

La matriz cerámica de las estructuras 3D rGO/SiCN(O) protege a la plataforma original de rGO ante choques térmicos a alta temperatura (1000°C). La matriz de cobre de las estructuras 3D rGO/Cu consigue un aumento del 30% en la capacidad de enfriamiento por conducción de la estructura a la vez que se aumenta hasta 4 veces la conductividad de éstas bajo condiciones de flujo estacionario gobernada por la fase de cobre.

Referencias del capítulo

- [1] N. Abas, A. Kalair, and N. Khan, "Review of fossil fuels and future energy technologies," *Futures*, vol. 69, pp. 31–49, 2015.
- [2] R. Sudhakar, "Mesoporous Materials for High- Performance Electrochemical Supercapacitors."
- [3] B. Scrosati, "History of lithium batteries," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, no. 7–8, pp. 1623–1630, 2011.
- [4] H.-Y. Huang, "CMOS Capacitor Coupling Logic Circuits," in *The Second IEEE Asia Pacific Conference on ASICs*, 2000.
- [5] C. Zhu *et al.*, "Supercapacitors Based on Three-Dimensional Hierarchical Graphene Aerogels with Periodic Macropores," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 6, pp. 3448–3456, 2016.
- [6] V. Ruiz *et al.*, "An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 1, pp. 195–200, 2009.
- [7] G. Gryglewicz, A. Śliwak, and F. Béguin, "Carbon nanofibers grafted on activated carbon as an electrode in high-power supercapacitors," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 8, pp. 1516–1522, 2013.
- [8] Y. Yang *et al.*, "Hierarchically designed three-dimensional macro/mesoporous carbon frameworks for advanced electrochemical capacitance storage," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 16, pp. 6157–6164, 2015.
- [9] Y. Zhao *et al.*, "Supercapacitor Electrodes with Remarkable Specific Capacitance

- Converted from Hybrid Graphene Oxide/NaCl/Urea Films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 27, pp. 22588–22596, 2017.
- [10] M. Horn, B. Gupta, J. MacLeod, J. Liu, and N. Motta, “Graphene-based supercapacitor electrodes: Addressing challenges in mechanisms and materials,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 17, pp. 42–48, 2019.
- [11] X. Xiang *et al.*, “A hybrid supercapacitor constructed by graphene wrapped ordered meso-porous Si based electrode,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 576, no. March, pp. 15–21, 2019.
- [12] I. Heng, F. W. Low, C. W. Lai, J. C. Juan, N. Amin, and S. K. Tiong, “High performance supercapattery with rGO/TiO₂ nanocomposites anode and activated carbon cathode,” *J. Alloys Compd.*, vol. 796, pp. 13–24, 2019.
- [13] J. S. M. Lee, M. E. Briggs, C. C. Hu, and A. I. Cooper, “Controlling electric double-layer capacitance and pseudocapacitance in heteroatom-doped carbons derived from hypercrosslinked microporous polymers,” *Nano Energy*, vol. 46, no. August 2017, pp. 277–289, 2018.
- [14] S. Shiraishi, H. Kurihara, and A. Oya, “Preparation and Electric Double Layer Capacitance of Mesoporous Carbon,” *Carbon Lett.*, vol. 1, no. 3_4, pp. 133–137, 2001.
- [15] J.-S. M. Lee, T.-H. Wu, M. E. B. Ben Alston, T. Hasell, and C.-C. Hu, “Porosity-Engineered Carbons for Supercapacitive Energy Storage Using Conjugated Microporous Polymer Precursors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 20, pp. 7665–7673, 2016.
- [16] P. Díaz-Baizán, “Supercondensadores híbridos asimétricos con especies redox inorgánicas,” Universidad de Oviedo, 2016.
- [17] U. P. Morales, E. V. López, and C. O. Otálora, “Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica,” *DYNA*, vol. 77, no. 162, pp. 13–19, 2010.
- [18] X. Hernandez, “SOLDADURA POR APOORTE EN ALEACIONES DE TITANIO PARA USO EN APLICACIONES AEROESPACIALES EN CONDICIONES DE ELEVADA TEMPERATURA. DESARROLLO DE PROCESO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES,” Universidad del País Vasco, 2017.
- [19] F. C. Campbell, *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*. Elsevier,

2006.

- [20] Huhg O. Pierson, "Graphite Structure and Properties," in *Hnadobook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*, 1993, pp. 62–30.
- [21] D. N. Talwar and J. C. Sherbondy, "Thermal expansion coefficient of 3C-SiC," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 1995, p. 3301, 1995.
- [22] J. D. Buckley and D. D. Edie, *Carbon-carbon Materials and Composites*. 1993.
- [23] D. R. Sulaiman, "Microprocessors thermal challenges for portable and embedded systems using thermal throttling technique," *Procedia Comput. Sci.*, vol. 3, pp. 1023–1032, 2011.
- [24] H. D. Young, *University Physics*, 7^a. Addison Wesley, 1992.
- [25] M. Vollmer, "Newton's law of cooling revisited," *Eur. J. Phys.*, vol. 30, no. 5, pp. 1063–1084, 2009.
- [26] A. Gómez-Gómez, J. J. Moyano, B. Román-Manso, M. Belmonte, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Highly-porous hierarchical SiC structures obtained by filament printing and partial sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 4, pp. 688–695, 2019.
- [27] P. G. Klemens, "Thermal conductivity in homogeneous media," *High Temps-High Press*, vol. 23, pp. 241–248, 1991.
- [28] H. D. Young, *University Physics*, 7th ed. Addison Wesley, 1992.
- [29] M. T. Pettes, H. Ji, R. S. Ruoff, and L. Shi, "Thermal transport in three-dimensional foam architectures of few-layer graphene and ultrathin graphite," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 2959–2964, 2012.

Conclusiones finales

Se han conseguido tintas imprimibles por *robocasting* de diversos materiales 2D tipo GO, GNP y mezclas de ambos utilizando un polielectrolito de carácter catiónico y alternativamente, un polímero con comportamiento termo-gelificante. El tipo de aditivo polimérico no solo es determinante del comportamiento reológico de la tinta, sino que tiene un efecto determinante en las propiedades de las estructuras 3D, como la densidad, la resistencia mecánica o la conductividad eléctrica.

Las estructuras impresas y tratadas térmicamente son en todos los casos mecánicamente estables y ligeras, con ρ que varían desde 0.03 g cm^{-3} para las estructuras GO-PP hasta 0.28 g cm^{-3} para las Mix-GNPgo. La resistencia a la compresión de las estructuras, con el mismo diseño, varía entre 0.03 MPa para las estructuras GO-PP_F y 2.9 MPa para las GO-POLO, y conductividad eléctrica desde 460 S m^{-1} de las GO-PP_{LN} hasta 4205 S m^{-1} en las GNP-POLO.

El método de fabricación aditiva descrito es flexible y adaptable, ya que permite adecuar de forma controlada las características de las estructuras en función del parámetro que se quiera optimizar, bien mezclando distintas estructuras 2D, o bien variando el tipo de aditivo polimérico.

Utilizando un método sencillo de infiltración en vacío de estructuras de 3D rGO, obtenidas por impresión directa, utilizando un polímero precursor precerámico del tipo polisilazano, y procesos de curado+pirólisis, se han conseguido estructuras compuestas 3D rGO/SiCN que mantienen el diseño de impresión y sellan los posibles defectos en el andamiaje de rGO. Las estructuras son mecánicamente más resistentes (10 MPa) comparada a la estructura original (0.01 MPa para la rGO-PP_F y 0.05 MPa para la rGO-PP_{LN}) y además muestran una conductividad eléctrica notable (890 S m^{-1}), que se mantiene hasta temperaturas de 400 (aire) - 700 °C (N₂), según la atmosfera de ensayo.

El método descrito permite obtener estructuras compuestas de rGO con materiales cerámico no oxídicos a temperaturas de solo 800 °C, sin desperdiciar material, lo cual tiene interés económico y ambiental. Además, el método es perfectamente aplicable a otros polímeros precursores en estado líquido para desarrollar diferentes matrices.

A través de un método sencillo y versátil como la electrodeposición se han obtenido estructuras heterogéneas de cobre y rGO a partir de las plataformas originales de rGO-PP_F conservando fielmente la arquitectura inicial. Las estructuras compuestas son más resistentes a la compresión, pasando de 0.01 MPa en la rGO_F a los 0.15 MPa en las rGO/Cu. La conductividad eléctrica de las estructuras también se ve notablemente mejorada, con respecto a las plataformas de partida, al aumentar desde los $\sim 400 \text{ S m}^{-1}$ en las rGO_F a los $\sim 6000 \text{ S m}^{-1}$ en las estructuras rGO/Cu. Esta propiedad está gobernada por la conductividad del recubrimiento de cobre que se crea alrededor de los rodillos de las estructuras durante la electrodeposición.

Se han obtenido estructuras 3D compuestas de rGO y diferentes matrices vítreas (sílice y silicoaluminosa) altamente porosa (<94 %), con dominio de mesoporos (40 nm) en los rodillos, a través de un proceso de infiltrado sencillo con soles de un alcóxido (TEOS). Las estructuras compuestas conservan la arquitectura de partida tras un tratamiento de curado en atmósfera alcalina y aumentan su resistencia mecánica a la compresión respecto a la estructura de rGO de partida (50 kPa) con valores entre los 125 kPa de las rGO/SiO₂_x1 a los 400 kPa de la rGO/SiAl_x2. Pese al carácter aislante de las matrices vítreas empleadas, las estructuras compuestas son conductoras, mostrando valores de conductividad entre los 61.5 S m⁻¹ de las rGO/SiO₂_x2 y los 214.06 S m⁻¹ de las rGO/SiAl_x1.

La estructura compuesta rGO/SiCN(O), con un porcentaje de cerámico del 80 % en masa, presenta unos valores de capacitancia entre los 40 – 50 F g⁻¹, estable tras 7000 ciclos de carga – descarga, con unas densidades de energía (3.8 – 4.9 Wh kg⁻¹) y potencia (25 – 1000 W kg⁻¹) características de un supercondensador, tal y como se establece en el diagrama de Ragone.

La matriz cerámica de las estructuras 3D rGO/SiCN(O) protege a la plataforma original de rGO ante choques térmicos a alta temperatura (1000°C). La matriz de cobre de las estructuras 3D rGO/Cu consigue un aumento del 30% en la capacidad de enfriamiento por conducción de la estructura a la vez que se aumenta hasta 4 veces la conductividad de éstas bajo condiciones de flujo estacionario gobernada por la fase de cobre.

ANEXO A

Técnicas experimentales de impresión y caracterización

A.1. Estabilidad de suspensiones

Se estudió la estabilidad de las suspensiones acuosas de GO por separado y con PEI, determinando sus potenciales zeta (ζ). El potencial zeta es una medida indirecta de la fuerza de repulsión electrostática entre partículas en suspensión. Este valor se calcula a través de la medida de movilidad electroforética de las partículas empleando la ecuación:

$$\zeta = \frac{\eta \mu_e}{E \epsilon_0 \epsilon_s} \quad (\text{Ec. A.1})$$

donde η es la viscosidad del disolvente, μ_e es la movilidad electroforética, E es el campo eléctrico aplicado, ϵ_0 y ϵ_s las permitividades del vacío y del medio [1].

Las medidas se realizaron sobre las soluciones acuosas de GO, y GO-PEI con concentraciones de 0.01 % en masa. El equipo utilizado es un Zetasizer Nano de Marlven (Reino Unido). Se obtuvieron los datos de ζ para un intervalo de valores de pH variable (1.5 – 13.5) ajustados mediante la incorporación de disoluciones 1M de HCl y KOH a la suspensión.

A.2. Medidas reológica de las tintas desarrolladas

La caracterización reológica de las tintas de GNP y GO se realizó mediante un reómetro rotacional con temperatura controlada CVO 100 de Bohlin Instruments (UK). La dispersión (tinta) se coloca en el útil de medida elegido, se le aplica cizalla mediante el rotor y se determina el torque ejercido por la solución al ser arrastrada. Se asume que el flujo de la solución es homogéneo y la cizalla es uniforme en todo el fluido. Para las medidas realizadas en esta investigación se utilizó un sistema de medida tipo Searle en el cual el elemento rotatorio es interior al fijo (Fig. 1) [2]

La medida puede realizarse en modo de esfuerzo controlado (CS) o velocidad controlada (CR) [3]. Para la medida de la viscosidad se empleó el modo de CR ya que el intervalo de viscosidades es suficientemente amplio, permitiendo aumentar el espaciado entre puntos de medida en favor de una medida más rápida. Para la determinación de los módulos elástico y viscoso es necesario emplear el modo CS ya que la variación en la magnitud de la medida es muy pequeña siendo necesario una mayor sensibilidad, además permite medir a velocidades de cizalla muy bajas y así poder determinar el punto de flujo.

Figura A.1. Esquema de los sistemas de geometría de medida cono-plato (a) y cilindros concéntricos(b)

En la Figura A.1 se muestran la geometría empleada para las medidas en las tintas de GNP y GO: cono-plato. El sistema de medida consiste en una placa plano-paralela (parte fija) y un cono de bajo ángulo, 5° en este caso, (parte móvil). Debido a la gran cantidad de agua en las tintas utilizadas y lo crítico de su composición, se colocó una trampa propia del equipo de medida que reduce la evaporación.

En todas las medidas se aplicó una pre-homogenización durante 60 segundos seguido de un tiempo de equilibrio de 100 segundos. Las velocidades de cizalla establecidas comprenden desde 0.0875 s^{-1} hasta 200 s^{-1} tomando 23 puntos equiespaciados en escala logarítmica. Todas las medidas se hicieron a 25°C para simular la temperatura de impresión y obtener unos resultados extrapolables.

La determinación de los módulos elástico y viscoso se realizó mediante un sistema oscilatorio en el cual la parte móvil del útil de medida oscila a una frecuencia determinada (1 Hz en este caso) mientras se aumenta el esfuerzo aplicado (CS). Así se obtienen dos curvas G' (elástico) y G'' (viscoso), que muestran el comportamiento lineal y no lineal de la tinta y el punto de flujo (Fig. A2) determinado como una disminución brusca del módulo elástico [4]. Se estableció un intervalo de esfuerzo de cizalla controlado entre 0.5 Pa y 1500 Pa, tomando 25 puntos equiespaciados en escala logarítmica.

Figura A.2. Ejemplo del resultado de una medición de módulos elástico (G') y viscoso (G'') en modo CS. Las zonas lineal y no lineal están señaladas, así como el punto de flujo.

A.3. Impresión de estructuras 3D y tratamientos

A.3.1 Impresión

El método de fabricación aditiva utilizado para desarrollar las estructuras 3D de GNP y GO estudiadas en esta memoria es un método de impresión directa de tinta conocido como *robocasting* [5][6]. El modelo comercial utilizado es A3200 de 3-D Inks LLC (EE.UU.). Como puede verse en el esquema de la Fig. A.3a, el sistema de impresión consta de un brazo móvil capaz de desplazarse en el plano XY (plano de impresión) a una velocidad controlada, fijada en 10 mm s^{-1} para las impresiones llevadas a cabo en esta tesis doctoral, y en el eje Z (altura). En el brazo se ubican el pistón hidráulico y la jeringa de impresión por la que se extruyen las tintas (Fig. A.3b). El diámetro de la punta de la jeringa determina el diámetro del filamento impreso. En las estructuras desarrolladas en esta tesis se eligió una punta de 410 micras de diámetro. La velocidad de extrusión (V_e), medida como el flujo volumétrico de tinta, es un parámetro derivado de la velocidad de impresión (v) y del diámetro de la punta (D) siguiendo la siguiente expresión:

$$V_e = 0.25\pi D^2 v \quad (\text{Ec. A.2})$$

La impresión de las estructuras se realiza sobre una placa plano-paralela de alúmina, en aire y a temperatura ambiente. Sobre las placas de impresión se aplicaba una fina capa de aceite de parafina para facilitar la separación de la estructura una vez impresa.

Figura A.3. (a) Esquema ejemplo del robocaster utilizado en la impresión de las estructuras[7] y (b) imagen en detalle de la zona de extrusión del equipo ubicado en el ICV-CSIC.

El agua contenida en las estructuras se eliminó por dos métodos distintos, mediante la exposición al ambiente del laboratorio durante 12 horas o bien mediante liofilización. Como paso previo a la liofilización, las estructuras se congelaban: en un congelador convencional durante 12 horas (a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) o por inmersión en nitrógeno líquido (a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante 10 segundos. La liofilización se llevó a cabo en un liofilizador FreeZone Plus12L de Labconco Corporation (EE.UU.)

A.3.2. Tratamientos

- Tratamientos térmicos de las estructuras de GO y GNP

Las estructuras, ya secas, fueron tratadas en un horno de grafito (Astro, Thermal Technology Inc, EE.UU.) a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno (1.1 bar de presión) siguiendo el programa de calentamiento-enfriamiento mostrado en la Fig. A.4.

Figura A.4. Diagrama de temperaturas durante el tratamiento térmico de las estructuras de GO y GNP

- Tratamientos térmicos de estructuras rGO/PSZ

La etapa de curado y pirólisis de las estructuras de rGO infiltradas con el polímero precerámico (organo-polisilazano) se llevó a cabo en un horno tubular de alúmina en flujo continuo de nitrógeno a 200 °C y 800 °C, respectivamente, siguiendo el diagrama de enfriamiento-calentamiento de la Fig. A.5. Las estructuras se colocaban en crisol de alúmina sobre una lámina de platino.

Figura A.5. Diagramas de temperatura utilizados en los tratamientos de curado (a) y pirólisis (b) de las estructuras de rGO infiltradas con polisilazano

- Tratamiento de curado de estructuras rGO/Si y rGO/SiAl

Las estructuras de rGO infiltradas con soles (de Si y SiAl) fueron expuestas a una atmósfera alcalina por la evaporación de amoníaco en disolución acuosa (33 vol%) durante 15 horas para propiciar el curado de la fase vítrea. Para eliminar los restos de amoníaco las muestras se lavaron levemente con etanol y se dejaron secar en aire.

A.4. Caracterización estructural y composicional

A.4.1. Microscopía electrónica de barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, FE-SEM (*field emission scanning electron microscopy*) fue empleada para estudiar la microestructura de las estructuras de grafeno y óxido de grafeno, así como estructuras híbridadas. El equipo utilizado fue un microscopio FE-SEM modelo S-4700 de Hitachi (Japón). El voltaje de aceleración empleado fue de 20 kV y la intensidad de 10 μ A. El equipo dispone además de un sistema de análisis mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, EDS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*), con lo que se pudo estimar la presencia de las diferentes especies atómicas en las muestras, utilizando la corrección Proza (Phi-Rho-Z). Debido a las limitaciones de la técnica, la presencia de elementos de bajo peso atómico (por ej.: O, C, N) solo se pudo determinar de manera cualitativa.

Las microestructuras se observaron tanto en la superficie como en secciones fracturadas, sin necesidad de metalización debido al carácter conductor de las muestras. No obstante, para observar secciones pulidas, las estructuras se embutieron en resina epoxi y se pulieron en pulidora automática utilizando spray con partículas de diamante de 3 μ m, líquido refrigerante y una ligera presión de 5 N. Debido al carácter aislante del epoxi, las pastillas fueron recubiertas por una película de oro de ~ 200 Å mediante pulverización catódica (*sputtering*).

A.4.2. Tomografía 3D computarizada

La técnica de tomografía computarizada permite obtener imágenes del interior de las estructuras sin dañarlas, obteniendo información sobre la distribución de densidades. Debido a la baja densidad del grafeno presente en las muestras, las imágenes únicamente revelan los materiales inorgánicos de las estructuras compuestas: cerámico, cobre y vidrio. El equipo toma imágenes de planos linealmente equiespaciados de la muestra a media que rota. Mediante un software de procesamiento de imágenes se ordenan las imágenes y se hace una reconstrucción 3D de la estructura, pudiendo visualizarse tanto la superficie como planos internos, como se ve en la Fig. A.6.

Figura A.6. a) Estructura 3D de rGO/SiCN(O), b) reconstrucción mediante tomografía computarizada 3D de la fase cerámica de la estructura anterior y c) imagen correspondiente a un corte trasversal

El equipo utilizado es un CT-SCAN XT H 160 de Nikon (Japón)* con una fuente de rayos X microfoco de 225 kV y un punto focal de 3 μm . Se tomaron 1400 imágenes por muestra para su posterior reconstrucción.

A.4.3. Microscopía Raman confocal

La técnica de microscopía Raman confocal fue empleada para estudiar las fases gráficas en las estructuras desarrolladas. Esta técnica no destructiva permite conocer las diferentes fases presentes en la muestra mediante el análisis de la luz emitida por las transiciones de baja energía (principalmente vibracional y rotacional) de moléculas tras la excitación con una fuente luz láser. En los estudios realizados durante esta tesis se empleó un microscopio Raman confocal modelo Alpha 300-R de WITec. El equipo utiliza una fuente de luz láser de Nd:YAG con una longitud de onda láser de 532 nm. La resolución lateral del microscopio es de 250 nm. Los espectros Raman fueron adquiridos en el intervalo de desplazamientos Raman 0 - 4300 cm^{-1} con una resolución espectral de 4.76 cm^{-1} . Tanto la adquisición de datos como su tratamiento (eliminación de fondo y ruido) y estudio posterior se realizó con el software WITec Project 2.08 propio del equipo.

El sistema permite tomar espectros puntuales y realizar mapas de espectros en un área determinada (un espectro por pixel). Con estos mapeos se pueden obtener la distribución de intensidades de una determinada banda (Fig. A.7a), o bien de fases que tengan espectros Raman distintos (Fig. A.7b), asociando la banda o bandas características de una fase a un color determinado.

*El equipo de encuentra en el Servicio de Técnicas No Destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales (Madrid)

Figura A.7. (a) Mapa de intensidades de la banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) del grafito en una muestra de rGO/Cu, (b) mapa de la misma región donde se identifican las fases Cu^+ (verde), Cu^{2+} (azul) y rGO (rojo). (c) espectros Raman característicos de GO y tras un tratamiento térmico de reducción (rGO).

Esta técnica es especialmente relevante en la determinación del grado de reducción de óxido de grafeno que constituyen las estructuras. El grafeno y el GO presentan dos bandas características centradas en $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ (banda D, correspondiente a defectos y efectos de borde) y $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (banda G, asociada a la vibración de los átomos de C en el plano del grafeno) [8]. La relación de intensidades entre ambas bandas permite determinar el grado de oxidación del grafeno. En el GO obtenido por el método Hummers la banda D es generalmente mayor que la G, disminuyendo la relación a medida que el material se reduce. Además, el grafeno monocapa posee una banda estrecha muy característica en $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ [8] (banda 2D) parcialmente apreciable tras una reducción del óxido de grafeno, aunque mucha más ancha (Fig. A.7c).

En el estudio Raman de las estructuras de rGO/Cu, además de la presencia de grafeno se determinaron las dos fases del óxido de cobre. Para el óxido de cobre (I) se localizaron las bandas características centradas en $\sim 213, 396, 485$ y 623 cm^{-1} [9], mientras que para el óxido de cobre (II) sus bandas se localizaron centradas en $\sim 278, 334$ y 601 cm^{-1} [10]. Debido a la estrecha separación entre bandas fue necesario realizar una deconvolución del espectro en funciones lorentzianas para poder identificar correctamente las fases. El cobre metálico no es posible verlo utilizando esta técnica debido a la gran fluorescencia recogida.

A.4.4. Difracción de rayos X

Debido al carácter amorfo de algunas de las fases constituyentes de las estructuras desarrolladas durante esta tesis doctoral, su estudio mediante difracción de rayos-X (DRX) ha

sido reducido, exceptuando las estructuras con cobre electrodepositado. La técnica se fundamenta en la difracción del haz de rayos X, que incide a cierto ángulo (θ) sobre la muestra, por los átomos de la red cristalina. Para muestras totalmente amorfas lo que se observa generalmente es una banda ancha localizada en un ángulo de difracción preferente.

Las medidas de DRX se llevaron a cabo con un difractómetro D8 Advance de Bruker (EE.UU.) utilizando la línea espectral Cu $K_{\alpha 1}$ con un barrido 2θ de 5° a 80° a una velocidad de 2° min^{-1} . La identificación de las fases recogidas en los difractogramas se llevó a cabo con el software DIFRAC.EVA utilizando la base de datos propia del software.

Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de carburo de tungsteno y el polvo resultante se colocó sobre una placa de vidrio que se colocaba en el portamuestras del equipo de difracción.

A.4.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, FT-IR (*Fourier Transform Infrared spectroscopy*) es una herramienta muy útil, complementaria de la espectroscopia Raman, para estudiar las diferentes moléculas determinando las vibraciones propias de cada especie al ser excitadas con radiación del espectro infrarrojo. En los análisis FT-IR de esta tesis se empleó un equipo Spectrum 100 FTIR de Perkin Elmer (EE.UU.), recogiendo el espectro en transmisión atenuada (ATR) lo que permite estudiar la muestra en polvo directamente. Para ello las estructuras fueron pulverizadas finamente con un mortero de carburo de tungsteno.

A.4.6. Análisis elemental

Para determinar la composición en masa de las diferentes estructuras se emplearon dos equipos diferentes de análisis elemental (N, C, H, O) por combustión instantánea de las muestras. El primero de ellos es un analizador OH TC-436 de LECO (EE.UU.) que proporciona simultáneamente el contenido en nitrógeno y oxígeno de la muestra. El segundo de ellos es un analizador CHNS-932 de LECO (EE.UU.)* que además del nitrógeno detecta composición en carbono, hidrógeno y azufre. Para las estructuras de rGO/SiCN(O) el porcentaje de masa correspondiente al silicio se obtuvo sumando todos los porcentajes de los demás elementos

de la estructura (C, N, H) y suponiendo que el resto, hasta completar el 100 %, se corresponde con Si.

A.4.7. Fluorescencia de rayos X

La composición analítica de las fases vítreas en las estructuras de rGO con sílice y sílice con alúmina se determinó mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X, XRF (*X-Ray Fluorescence Spectroscopy*). La técnica se fundamenta en la emisión de rayos X característica de los electrones de las capas externas de un átomo al caer a niveles inferiores.

Las medidas se realizaron con un espectómetro Magic X 2400 de PANalytical (Reino Unido). Para los distintos ensayos fueron mezclados 0.0858g de muestra rGO/Si y 0.0937 g de muestra rGO/SiAl con 5.5g de tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) y fundido a 1100 °C para conformar una perla [11] . Debido a la reducida masa de las muestras analizadas, los resultados obtenidos no pueden tomarse como definitivos y es necesario complementarlos con otras técnicas de caracterización elemental.

A.4.8. Superficie específica y tamaño de poro

La superficie específica de las estructuras desarrolladas se determinó por el método BET mono-punto por fisisorción de nitrógeno [12]. El equipo que se empleó fue un Monosorb Surface Area Analyser MS-13 de Quantachrome (EE.UU.).

Las muestras fueron desgasificadas a 150 ° C durante 60 minutos antes de realizar la medida.

En las estructuras híbridas de grafeno y vidrios, además se determinó el tamaño de poro a partir de las isothermas de adsorción de N_2 aplicando modelos de distribución de porosidad. Debido al proceso absorción y desorción esta técnica solo puede emplearse para determinar micro y meso porosidades siempre que sean abiertas. Se analizaron fragmentos completos de las estructuras para poder determinar fielmente la porosidad. El equipo utilizado fue un ASAP 2020 de Micromeritics (EE.UU.).

A.5. Medidas eléctricas

A.5.1 Conductividad eléctrica

Debido a la elevada conductividad eléctrica intrínseca de los materiales empleados fue necesario realizar medidas de voltaje e intensidad utilizando un montaje de 4 puntas (Fig. A.8a).

Figura A.8. (a) Esquema de una configuración de 4 puntas para conductividad eléctrica. (b) Montaje de una estructura de rGO/SiAl sobre una placa de alúmina con los electrodos de plata pintados sobre ella.

Se pintaron dos caras opuestas de la estructura con tintura de plata (Electrolube, ERSCP03B), de superficie 'S', así como dos caminos paralelos, entre ellos y a las caras pintadas, separados una distancia 'L' entre ellos (Fig. A.8a). Entre las dos caras exteriores 'S' se establecía una diferencia de potencial V_{ap} , a la vez que se recogía la intensidad que circulaba por la estructura I_{med} y la caída de potencial V_{med} en los electrodos de plata interiores. La resistencia 'R' de la estructura fue determinada mediante regresión lineal de los valores de intensidad y voltaje obtenidos. Se calculó la conductividad aparente de la estructura según la ecuación:

$$\sigma_{ap} = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S} \quad (\text{Ec. A.3})$$

Las muestras ensayadas a temperatura ambiente fueron fijadas con plata a una placa de alúmina con la misma pintura a fin de facilitar la toma de valores, ya que se podían conectar las sondas de medida a una pista de plata conectada a cada electrodo en lugar de a la propia muestra, lo que evitaba el posible daño de los filamentos en la estructura (Fig. A.8b). Se realizaron barridos de potenciales desde 100 mV hasta 500 - 600 mV, dependiendo del tipo de muestra, y recogiendo los datos de I_{med} y V_{med} .

El V_{ap} se estableció con una fuente de corriente directa E3646A de Agilent mientras que la I_{med} de determino con un multímetro 34461A de Kevsight conectado en serie. Otro multímetro independiente modelo 34401A de Agilent fue usado para recoger la caída de potencial V_{med} .

Para estudiar el comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la temperatura en las muestras de rGO/SiCN(O) se conectaron hilos de platino (Pt) a cada electrodo pintado con plata en la muestra y todo el conjunto fue introducido en un horno tubular de alúmina conectando las sondas de medida a los hilos de Pt. Se estableció un rango de temperaturas de medida desde temperatura ambiente hasta 800 °C en atmosfera de aire y en flujo de nitrógeno. Para estas medidas se empleó un potencioestato/galvanoestato modelo PGSTAT302N de Autolab (Suiza) en las que para cada temperatura se recogían valores de V_{med} imponiendo corrientes desde 1-10 mA.

Para obtener la conductividad propia del rodillo que conforma la estructura se empleó una ecuación desarrollada en un trabajo previo[13]:

$$\sigma_{ap} = \frac{2 \cdot a}{D} \sigma_{rod} \quad (\text{Ec. A.4})$$

donde a es la separación entre puntos equivalentes entre dos rodillos contiguos y D es el diámetro del rodillo. Los parámetros a y D se muestran en la Tabla 1.

Tabla A.1. Parámetros geométricos de las estructuras tratadas para conductividad eléctrica.

Estructura	a ($\pm 10 \mu\text{m}$)	D ($\pm 10 \mu\text{m}$)
rGO-POLO	600	210
rGO-PP	1150	370
GNP-POLO (T)	1050	350
MIX-GNPgo (T)	1100	360

A.5.2. Medidas electroquímicas

Se estudió la respuesta como supercondensador de las estructuras rGO/SiCN(O) mediante ensayos electroquímicos de ciclovoltametría, carga-descarga e impedancia compleja.

Para realizar las medidas, se enhebró un hilo de cobre recubierto de platino en la estructura y se aseguró la conexión mediante pintura de plata (Electrolube ERSCP03B). El conjunto se dispuso en una celda electrolytica con tres electrodos, inmerso en una disolución acuosa 3 M de KOH, donde la propia muestra actúa de electrodo de trabajo, una placa de platino como contra-electrodo y se eligió un electrodo de Hg/HgO como electrodo de referencia (Fig. 9).

Figura A.9. Esquema de celda electroquímica de tres electrodos: electrodo de trabajo (muestra/estructura), contra-electrodo de platino y electrodo de referencia de Hg/HgO.

La ventana de potencia elegida para las ciclovoltametrías fue de -0.7 a 0.1 V con respecto al electrodo de referencia. Se realizaron ensayos a diferentes velocidades de barrido desde 1 a 200 mV s⁻¹. Para las medidas galvanoestáticas de carga-descarga se utilizó la misma ventana de potencial que en las ciclovoltimetrías estableciendo densidades de corriente de 0.06, 0.6 y 2.4 A g⁻¹.

Los valores de impedancias complejas se recogieron con una unidad electroquímica VMP3 de Bio-Logic SAS (Francia) en circuito abierto, con un voltaje de perturbación de 5 mV y un rango de frecuencias de 10⁶ a 10⁻¹ Hz.

La capacidad específica del supercondensador (C_e) se calculó introduciendo los datos obtenidos de las curvas de carga-descarga en la expresión:

$$C_e (F \cdot g^{-1}) = I \cdot \frac{\Delta t}{\Delta V} \quad (\text{Ec. A.5})$$

donde I es la densidad de corriente en $A \cdot g^{-1}$ en la descarga, ΔV la ventana de potencial en V y Δt es el tiempo de descarga en s.

Las densidades de energía (E_d) y potencia (P_d) para las diferentes densidades de corriente de trabajo se calcularon a partir de los datos de la descarga del condensador empleando las ecuaciones A.5 y A.6 respectivamente:

$$E_d = \frac{1}{2 \cdot 3.6} C_e \cdot \Delta V^2 \quad (\text{Ec. A.6})$$

$$P_d = \frac{E_d}{\Delta t} \cdot 3600 \quad (\text{Ec. A.7})$$

A.6 Medidas térmicas

A.6.1. Cámara termográfica

Las estructuras fueron expuestas a diferentes focos de temperatura. Para comprobar la resistencia frente a rápidos calentamientos térmicos se empleó un soplete de mezcla de gas butano/aire a una distancia muestra-soplete de aproximadamente 6 - 7 cm (Fig. A.10a) que producía en las muestras temperaturas de $\sim 1000^\circ\text{C}$ en ~ 30 s de exposición. Para los análisis a temperaturas inferiores, se utilizó una placa Peltier (618724, RS-Amidata, España) trabajando a 9 A y 3.9 V (DC) (Fig. A.10b) alcanzando una temperatura en su cara caliente de $\sim 60^\circ\text{C}$ y de $\sim -5^\circ\text{C}$ en su cara fría.

Figura A.10. (a) Calentamiento de una estructura rGO/SiCN(O) con el soplete de mezcla de gas butano/aire. (b) Mapa de temperaturas de la muestra calentada en (a) recogido por la cámara termográfica.

Las temperaturas en las muestras fueron recogidas con una cámara fototérmica modelo A325sc de FLIR (EE.UU.). El equipo consta de una lente de óxido de vanadio

conectada a un micro-bolómetro no refrigerado detectando radiación en el infrarrojo cercano (7.5 – 13.0 μm) con una frecuencia de captura de 60 Hz. El software empleado para la toma y tratamiento de datos fue RESEARCHIR propio de la cámara. La temperatura ambiente se fijó en 25 °C y se consideró una humedad relativa media de 30 %. La emisividad de los cuerpos se estableció en 0.95 para lo cual se pintaron con spray de grafito aquellas muestras que presentaban un color distinto al negro. El software permite extraer perfiles temporales de una zona en concreto de la imagen recogida y también la distribución espacial a un determinado momento.

A.6.2. Microscopía de calefacción

Mediante la técnica de microscopía de calefacción se pudo determinar el cambio de tamaño (contracción/expansión) de las estructuras con la temperatura. Los cambios de volumen de las muestras se determinaron con un dilatómetro óptico modelo HR18 de Hesse Instrument (Alemania) en el cual una lámpara de incandescencia proyecta la sombra que forma la muestra, situada en una plataforma dentro del horno, sobre una cámara CCD. Mediante un software de análisis de imagen se determinó la evolución de las dimensiones de la sombra proyectada al aumentar la temperatura. Se siguió el esquema de calentamiento representado en la Fig. A.11, tomando proyecciones de la muestra cada 10 °C. Los coeficientes de dilatación lineal (α) se calcularon mediante un ajuste lineal de la contracción/dilatación, $\frac{L-L_0}{L_0}$, respecto de la temperatura.

Figura A.11. Esquema de velocidades de calentamiento aplicado durante la medida de microscopía de calefacción.

A.7. Resistencia mecánica a compresión

Se estudió la respuesta mecánica de las diferentes estructuras mediante el ensayo de compresión uniaxial (Fig. A.12a), empleando una máquina de ensayos universal ZwickiLine Z5.0 TS de Zwick-Roell (Alemania) con una célula de carga de 5 kN. Los ensayos se realizaron en una dirección perpendicular al plano de impresión (Fig. A.12a) y las dimensiones típicas (Fig. A.12b) de cada tipo de estructura se recogen en la Tabla A.2. Las caras en contacto con los platos de compresión fueron ligeramente rectificadas con papel abrasivo de carburo de silicio (320) para conseguir superficies plano-paralelas que aseguraran la distribución homogénea de la carga en toda la superficie.

Figura A.12. (a) Esquema de ensayo de compresión. (b) Dimensiones tomadas en las estructuras.

La velocidad de desplazamiento de la traviesa se fijó en 0.5 mm min^{-1} , aplicando una precarga de 3N, a una velocidad de 1 mm min^{-1} hasta contacto, el ensayo se finalizaba tras detectar una bajada brusca de la carga.

El equipo proporciona datos de carga-desplazamiento (N mm^{-1}) los cuales fueron transformados en curvas de esfuerzo - deformación nominal dividiendo la carga por la superficie de contacto y referenciando el desplazamiento a la posición inicial del ensayo (contacto inicial).

La resistencia de la estructura (σ_c) se calculó partir de la carga máxima (P) y la superficie de contacto (S):

$$\sigma_c = \frac{P}{S} \quad (\text{Ec. A.8})$$

Para los ensayos de ciclos de carga-descarga, se estableció un límite de deformación máxima, de 5 y 10, según el tipo de estructura. La velocidad de desplazamiento se mantuvo en 0.5 mm min^{-1} .

Dado que las muestras son poco rígidas, se estimó el módulo de Young (E) de algunas estructuras utilizando la parte lineal de la curva carga-desplazamiento (Fig. A.13) y calculando la pendiente. Estos valores servían para comparar distintas muestras de idéntica geometría y ensayadas bajo las mismas condiciones experimentales.

Figura A.13. Ajuste lineal de la curva carga – desplazamiento obtenida en una muestra rGO/Si_x1 para determinar su módulo de Young.

Tabla A.2. Dimensiones típicas de las estructuras desarrolladas durante esta tesis doctoral

Estructura	L1 (mm)	L2 (mm)	h (mm)
GO-PEI liofilizado	12.0 ± 0.2	12.0 ± 0.2	5.0 ± 0.2
rGO-PEI	12.0 ± 0.2	12.0 ± 0.2	5.0 ± 0.2
GO-Poloxamer	7.1 ± 0.2	7.2 ± 0.2	2.5 ± 0.2
rGO-Poloxamer	6.9 ± 0.2	7.0 ± 0.2	2.4 ± 0.2
GNP	12.1 ± 0.2	12.2 ± 0.2	4.2 ± 0.2
GNP tratado a 1200 °C	12.1 ± 0.2	12.2 ± 0.2	4.2 ± 0.2
MIX	12.0 ± 0.2	12.1 ± 0.2	3.8 ± 0.2
MIX tratado a 1200 °C	11.9 ± 0.2	12.0 ± 0.2	3.7 ± 0.2
rGO/SiCN(O)	8.0 ± 0.2	8.0 ± 0.2	2.0 ± 0.2

rGO/Cu	12.3 ± 0.2	12.3 ± 0.2	5.0 ± 0.2
rGO/Si x1	12.0 ± 0.2	11.0 ± 0.2	4.5 ± 0.2
rGO/Si x2	1.0 ± 0.2	11.0 ± 0.2	4.5 ± 0.2
rGO/SiAl x1	11.0 ± 0.2	11.0 ± 0.2	4.5 ± 0.2
rGO/SiAl x2	11.0 ± 0.2	11.0 ± 0.2	4.5 ± 0.2

Referencias del anexo

- [1] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, 1st ed. Academic Press, 1988.
- [2] I. D. E. C. Y. Vidrio and R. Moreno, "Introducción a la reología," pp. 1-25, 2017.
- [3] C. W. Macosko, "Rheology: Principles, Measurements and Applications," Wiley-VCH, 1994.
- [4] R. Moreno, "Reología de suspensiones cerámicas," in 17, 1st ed., Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005, p. 32/.
- [5] J. I. Cesarano and P. D. Calvert, "U.S. Patent No. 6,027,326. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office,," 2000.
- [6] J. I. Cesarano, "A review of robocasting," in *Symposium on Solid Freeform and Additive Fabrication*, 1999.
- [7] J. E. Smay, J. Cesarano, J. a Lewis, and J. C. Iii, "Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures," *East*, vol. 18, no. June, pp. 5429-5437, 2002.
- [8] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, "Raman spectroscopy and imaging of graphene," *Nano Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 273-291, 2008.
- [9] A. Singhal, M. R. Pai, R. Rao, K. T. Pillai, I. Lieberwirth, and A. K. Tyagi, "Copper(I) oxide nanocrystals - One step synthesis, characterization, formation mechanism, and photocatalytic properties," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 14, pp. 2640-2651, 2013.
- [10] W. Wang, Z. Liu, Y. Liu, C. Xu, C. Zheng, and G. Wang, "A simple wet-chemical synthesis and characterization of CuO nanorods," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 3, pp. 417-420, 2003.
- [11] M. Watanabe, "Sample preparation for X-ray fluorescence analysis IV . Fusion bead method part 1 basic principals," *Rigaku J.*, vol. 31, no. 2, pp. 12-17, 2015.
- [12] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309-319, 1938.

- [13] B. Román-Manso *et al.*, "Electrically functional 3D-architected graphene/SiC composites," *Carbon N. Y.*, vol. 100, pp. 318–328, 2016.

ANEXO B

Materiales de partida

B.1 Materiales de Grafeno

B.1.1. Óxido de grafeno

Para la elaboración de las tintas se emplearon nano-escamas de óxido de grafeno (GO) comerciales, tipo N002-PDE de Angstrom Materials Inc. (EE.UU.). Las nano-escamas presentan unas dimensiones nominales de $\sim 7 \mu\text{m}$ en las direcciones x – y con espesores típicos de 2 – 3 nm, superficie específica de $583 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (valores del proveedor). Un análisis elemental de los polvos determinó que el contenido de oxígeno era de 21 % en peso.

B.1.2. Nanoplaquetas de grafeno

Las nanoplaquetas de grafeno (GNP) utilizadas fueron las N-008-P-10 de Angstrom Materials Inc. (EE.UU.), parcialmente funcionalizadas con grupos OH para permitir su estabilidad en agua. El análisis elemental del material determinó que el contenido en oxígeno es del 3 % en masa. Las dimensiones nominales de las nanoplaquetas son $\sim 7 \mu\text{m}$ en las direcciones x – y, con espesores en torno a 30 – 50 nm, y superficie específica de $27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (datos del proveedor).

B.2 Aditivos poliméricos de las tintas

Para la fabricación de las tintas se emplearon diferentes polímeros, utilizando fundamentalmente dos tipos de sistemas: 1) que se estabiliza mediante fuerzas electrostéricas mediante los surfactantes adecuados, 2) se estabiliza utilizando un hidrogel formulado a partir de un polímero termo-sensible.

En el primer caso, se usaron dos tipos de polietilenimina ramificada (PEI), una de alta masa específica (H-PEI, $M_w = 25000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) y otra, de baja (L-PEI, $M_w = 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ en una disolución al 50% en masa) ambos de Aldrich Chemical Co. (EE.UU.), ambos polielectrolitos débilmente catiónicos. La polietilenimina es un polímero constituido por grupos de amina primarias, secundarias y terciarias (Fig. B.1) que, en contacto con un medio polar, se protona formando NH_3^+ .

Figura B.1. Fórmula semidesarrollada de la polietilenimina ramificada.

También se usó polietilenglicol (PEG, $M_w = 8000 \text{ g mol}^{-1}$ en disolución al 60% en masa) de Fisher Scientific (EE.UU.) para incrementar la viscosidad de las tintas (Fig. B.2).

Figura B.2. Fórmula semidesarrollada del polietilenglicol.

En el segundo sistema se empleó el Poloxamer 407 de Aldrich Chemical Co (EE.UU.), un co-polimero de tres bloques cuya estructura monomérica se muestra en la Fig. B.3. Los dos bloques de óxido de polietileno (PEO “polyethylene oxide”) son hidrofílicos y el tercero de óxido de polipropileno (PPO, “polypropylene oxide”) hidrofóbico, con una distribución de pesos: $(\text{PEO})_{100}(\text{PO})_{70}(\text{PEO})_{100}$.

Figura B.3. Fórmula semidesarrollada del Poloxamer 407. Los valores de x , y y z corresponden a la distribución de pesos 100, 90, 100.

El Poloxamer se sirve en forma de polvo el cual se utilizó para realizar disoluciones en diferentes porcentajes en masa 10 - 30 %. La disolución se agitó mediante un molino de palas a 500 r.p.m. durante 10 horas. Fue necesario el uso de un baño frío para mantener la disolución a menos de 8°C , límite a partir del cual la disolución gelifica formando un hidrogel.

B.3 Precursores (cerámicos y vítreos) de tipo poliméricos

Para el desarrollo del material compuesto rGO/SiCN(O) se empleó un polímero precerámico tipo organo-polisilazano, precursor líquido del SiCN. En concreto se empleó Durazane 1800 de Merk Group (Alemania) cuya estructura se muestra en la Figura B.4.

Figura B.4. Esquema de uno de los monómeros constituyentes del órgano-polisilazano empleado en el desarrollo de las estructuras rGO/SiCN(O)

Para la aplicación como condensadores de las estructuras rGO/SiCN(O), fue necesario diluir el precursor cerámico con tolueno extra puro de Merk Group (Alemania).

En las estructuras compuestas rGO - vidrio se emplearon dos tipos de precursores en función del tipo de matriz vítrea. Como precursor de la sílice se empleó tetra ortosilicato (TEOS) en forma de polvo de 98% de pureza de Aldrich Chemical Co (EE.UU.). Para introducir alúmina en la matriz de las estructuras rGO/SiAl se utilizó tricloruro de aluminio, AlCl_3 Msynth®plus de la marca Merck Group (Alemania).

B.4 Precursor metálico (cobre)

Para la formulación del electrolito de base acuosa empleado en la electrodeposición de cobre metálico sobre las estructuras de rGO se usó sulfato de cobre (anhidro, Prs-Codex, Panreac) junto con ácido sulfúrico (98%, Puriss, Panreac). Además, se emplearon los siguientes aditivos para modificar las propiedades del baño: polietilenglicol (BioUltra, Sigma Aldrich), ácido clorhídrico (HCl37%, Technical grade, Panreac) y 3-sulfopropil disulfuro (HPLC, Chem-Impex International)

ANEXO C

Modelo de resistencias y conductividad eléctrica de estructuras rGO/Cu

La resistencia eléctrica experimental obtenida para la estructura 3D de rGO/Cu (*bulk*) es de $0.3 \pm 0.05 \text{ m}\Omega$. Suponiendo una estructura 3D no porosa, de dimensiones $11.6 \times 11.6 \times 5.0 \text{ mm}^3$, su conductividad (σ_e) es de $\sim 6 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$. Tomando esta conductividad se define una conductividad por unidad de superficie, $\sigma_s = \sigma_e / S_b$ con S_b es la superficie por la que circula la corriente en la muestra 3D ($11.6 \times 5.0 \text{ mm}^2$). A partir de este valor se pueden obtener distintas conductividades en función de la superficie por donde circulan las cargas.

En el Capítulo 4.3 se proponen dos caminos diferentes por los cuales puede circular la corriente: la suma de rodillos completos (núcleo de rGO y capa exterior de cobre) orientados en la dirección de la corriente o solamente por la capa exterior de cobre de éstos. En ambos casos el número de rodillos en esta dirección es 80. También en ambos casos se tienen en cuenta las dos paredes de la estructura 3D paralelas a la dirección de la corriente (Fig. C.1).

Figura C.1. (a) Representación 3D de una estructura 3D rGO/Cu con un plano sección marcado en verde perpendicular a la dirección de la corriente. (b) Sección de la estructura 3D de rGO/CU por el plano verde de (a) mostrando los rodillos y paredes de rGO (negro) recubiertos por el cobre (naranja).

En este modelo se han considerado los rodillos como cilindros concéntricos cuya sección (superficie por la que circula la corriente) es un círculo de $365 \mu\text{m}$ diámetro para el rGO rodeado por una corona circular de cobre de espesor $20 \mu\text{m}$. La sección de las paredes se ha tomado como un rectángulo de rGO de dimensiones $365 \times 4760 \mu\text{m}^2$ igualmente rodeado por la capa de cobre (Fig. C.1b).

Establecidas las diferentes superficies de conducción, la conductividad asociada se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\sigma = \sigma_s \cdot A$$

donde A es el área de la sección por la que circula la corriente.

Referencias de la tesis

Capítulo 1: Fundamento teórico: el grafeno, impresión 3D y reología

- [1] A. K. Geim, "Graphene prehistory," *Phys. Scr.*, no. T146, 2012.
- [2] P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite," *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622-634, 1947.
- [3] D. P. DiVincenzo and E. J. Mele, "Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 4, pp. 1685-1694, 1984.
- [4] K. S. Novoselov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science* (80-.), vol. 306, no. October, pp. 666-669, 2004.
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [6] G. Yang, L. Li, W. B. Lee, and M. C. Ng, "Structure of graphene and its disorders: a review," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 613-648, 2018.
- [7] A. K. Geim and A. H. MacDonald, "Graphene: Exploring carbon flatland," *Phys. Today*, vol. 60, no. 8, pp. 35-41, 2007.
- [8] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 109-162, 2009.
- [9] L. Álvarez-Fraga, "Capítulo 2. Sección experimental," in *Materiales híbridos grafeno-metal para detección óptica*. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid., 2017.
- [10] E. V. Castro et al., "Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 21, pp. 8-11, 2007.
- [11] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Raman spectroscopy in graphene," *Phys. Rep.*, vol. 473, no. 5-6, pp. 51-87, 2009.
- [12] L. Ci and J. Bai, "Novel micro/nanoscale hybrid reinforcement: Multiwalled carbon nanotubes on SiC particles," *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 22, pp. 2021-2024, 2004.
- [13] W. Li et al., "The controlled formation of hybrid structures of multi-walled carbon nanotubes on SiC plate-like particles and their synergetic effect as a filler in poly(vinylidene fluoride) based composites," *Carbon N. Y.*, vol. 51, no. 1, pp. 355-364, 2013.
- [14] C. Berger et al., "Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene," *Science* (80-.), vol. 312, pp. 1191-1196, 2006.
- [15] B. Román-Manso, S. M. Vega-Díaz, A. Morelos-Gómez, M. Terrones, P. Miranzo, and M. Belmonte, "Aligned carbon nanotube/silicon carbide hybrid materials with high electrical conductivity, superhydrophobicity and superoleophilicity," *Carbon N. Y.*, vol. 80, no. 1, pp. 120-126, 2014.
- [16] K. V. Emtsev et al., "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 203-207, 2009.

- [17] C. Backes et al., "Production and processing of graphene and related materials," *2D Mater.*, vol. 7, no. 2, p. 022001, 2020.
- [18] A. Ciesielski and P. Samorì, "Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 381–398, 2014.
- [19] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [20] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 228–240, 2010.
- [21] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [22] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013.
- [23] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, 2007.
- [24] A. C. Ferrari et al., "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, pp. 1–4, 2006.
- [25] S. D. Costa et al., "Resonant Raman spectroscopy of graphene grown on copper substrates," *Solid State Commun.*, vol. 152, no. 15, pp. 1317–1320, 2012.
- [26] R. P. Vidano and D. B. Fishbach, "Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites," *Solid State Commun.*, vol. 39, pp. 341–344, 1981.
- [27] G. Anemone et al., "Quality of graphene on sapphire: Long-range order from helium diffraction versus lattice defects from Raman spectroscopy," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 25, pp. 21235–21245, 2016.
- [28] P. Miranzo, M. Belmonte, and M. I. Osendi, "From bulk to cellular structures: A review on ceramic/graphene filler composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017.
- [29] D. Galpaya, M. Wang, M. Liu, N. Motta, E. Waclawik, and C. Yan, "Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites," *Graphene*, vol. 01, no. 02, pp. 30–49, 2012.
- [30] P. Y. Chen, M. Liu, Z. Wang, R. H. Hurt, and I. Y. Wong, "From Flatland to Spaceland: Higher Dimensional Patterning with Two-Dimensional Materials," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 23, 2017.
- [31] L. T. Le, M. H. Ervin, H. Qiu, B. E. Fuchs, and W. Y. Lee, "Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide," *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 4, pp. 355–358, 2011.
- [32] E. B. Secor, P. L. Prabhumirashi, K. Puntambekar, M. L. Geier, and M. C. Hersam, "Inkjet printing of high conductivity, flexible graphene patterns," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 8, pp. 1347–1351, 2013.
- [33] C. Zhu et al., "Supercapacitors Based on Three-Dimensional Hierarchical Graphene Aerogels with Periodic Macropores," 2016.

- [34] S. Navalón, J. R. Herance, M. Álvaro, and H. García, "General aspects in the use of graphenes in catalysis," *Mater. Horizons*, vol. 5, no. 3, pp. 363–378, 2018.
- [35] A. Quintanilla, J. Carbajo, J. A. Casas, P. Miranzo, M. I. Osendi, and M. Belmonte, "Graphene-based nanostructures as catalysts for wet peroxide oxidation treatments: From nanopowders to 3D printed porous monoliths," *Catal. Today*, no. June, pp. 0–1, 2019.
- [36] L. Huang, Y. Huang, J. Liang, X. Wan, and Y. Chen, "Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors," *Nano Res.*, vol. 4, no. 7, pp. 675–684, 2011.
- [37] V. Dua et al., "All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 12, pp. 2154–2157, 2010.
- [38] S. Nardecchia, D. Carriazo, M. L. Ferrer, M. C. Gutiérrez, and F. Del Monte, "Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: Synthesis and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 2, pp. 794–830, 2013.
- [39] Y. Ma and Y. Chen, "Three-dimensional graphene networks: Synthesis, properties and applications," *Natl. Sci. Rev.*, vol. 2, no. 1, pp. 40–53, 2015.
- [40] M. A. Worsley, P. J. Pauzauskie, T. Y. Olson, J. Biener, J. H. Satcher, and T. F. Baumann, "Synthesis of Graphene Aerogel with High Electrical Conductivity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 14067–14069, 2010.
- [41] B. Campbell, Thomas Williams, Christopher Ivanova, Olga Garrett, "Could 3D printing change the world?," 2011.
- [42] N. Travitzky et al., "Additive manufacturing of ceramic-based materials," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 6, pp. 729–754, 2014.
- [43] "Inkjet printing process for Kesterite solar cells," Helmholtz Zentrum Berlin, 2015. .
- [44] "Laminated Object Manufacturing, LOM," Manufacturing Guide Sweden AB, 2018. .
- [45] D. X. Luong et al., "Laminated Object Manufacturing of 3D-Printed Laser-Induced Graphene Foams," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 28, pp. 1–6, 2018.
- [46] C. W. Hull, "Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. U.S. Patent No 4,575,300. Washington DC: Patent and Trademark Office," 1986.
- [47] K. Ikuta and K. Hirowatari, "Real three dimensional micro fabrication using stereo lithography and metal molding," *IEEE Micro Electro Mech. Syst.*, pp. 42–47, 1993.
- [48] J. Kerns, "What's the Difference Between Stereolithography and Selective Laser Sintering?," *Machine Design*, 2015. .
- [49] S. S. Crump, "Modeling apparatus for three-dimensional objects. U.S. Patent No 5,340,433. Washington DC: Patent and Trademark Office," 1994.
- [50] A. Blog, "FDM - Fused Deposition Modeling (or FFF, PJP, LPD)," *3D Printing and Design*, 2017. .
- [51] S. Waheed et al., "Three-Dimensional Printing of Abrasive, Hard, and Thermally Conductive Synthetic Microdiamond-Polymer Composite Using Low-Cost Fused Deposition Modeling Printer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 4, pp. 4353–4363, 2019.

- [52] E. N. Udofia and W. Zhou, "Microextrusion Based 3D Printing – A Review," in *International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*, 2018, pp. 2033–2060.
- [53] A. D. Lantada and P. L. Morgado, "Rapid Prototyping for Biomedical Engineering: Current Capabilities and Challenges," *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 14, no. 1, pp. 73–96, 2012.
- [54] B. Y. Ahn et al., "Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes," *Science (80-.)*, vol. 323, no. 5921, pp. 1590–1593, 2009.
- [55] James E. Smay, Joseph Cesarano, and Jennifer A. Lewis, "Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures," *Langmuir*, vol. 18, no. 14, pp. 5429–5437, 2002.
- [56] J. A. Lewis, "Colloidal Processing of Ceramic," *J. Amer.*, vol. 83, no. 10, pp. 2341–2359, 2000.
- [57] Z. Fu, M. Freihart, L. Wahl, T. Fey, P. Greil, and N. Travitzky, "Micro- and macroscopic design of alumina ceramics by robocasting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 9, pp. 3115–3124, 2017.
- [58] J. A. Lewis, "Direct ink writing of 3D functional materials," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 17, pp. 2193–2204, 2006.
- [59] J. Cesarano, "A review of robocasting technology," *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, vol. 542, pp. 133–139, 1999.
- [60] A. Gómez-Gómez, J. J. Moyano, B. Román-Manso, M. Belmonte, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Highly-porous hierarchical SiC structures obtained by filament printing and partial sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 4, pp. 688–695, 2019.
- [61] K. Cai et al., "Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 8, pp. 2660–2666, 2012.
- [62] S. Zhao, W. Xiao, M. N. Rahaman, D. O'Brien, J. W. Seitz-Sampson, and B. Sonny Bal, "Robocasting of silicon nitride with controllable shape and architecture for biomedical applications," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 14, no. 2, pp. 117–127, 2017.
- [63] G. He, H. DA, C. I. J, and S. JN, "Robocasting and mechanical testing of aqueous silicon nitride slurries. Technical Report, Sandia National Laboratory.," 2000.
- [64] T. Schlördt, F. Keppner, N. Travitzky, and P. Greil, "Robocasting of alumina lattice truss structures," *J. Ceram. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 81–88, 2012.
- [65] M. Belmonte et al., "Multifunctional 3D-Printed Cellular MAX-Phase Architectures," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 4, no. 9, p. 1900375, 2019.
- [66] D. T. Nguyen et al., "3D-Printed Transparent Glass," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 26, pp. 1–5, 2017.
- [67] A. M. Deliormanli and M. N. Rahaman, "Direct-write assembly of silicate and borate bioactive glass scaffolds for bone repair," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 14, pp. 3637–3646, 2012.
- [68] Q. Fu, E. Saiz, and A. P. Tomsia, "Direct ink writing of highly porous and strong glass scaffolds for load-bearing bone defects repair and regeneration," *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 10, pp. 3547–3554, 2011.

- [69] X. Liu, M. N. Rahaman, G. E. Hilmas, and B. S. Bal, "Mechanical properties of bioactive glass (13-93) scaffolds fabricated by robotic deposition for structural bone repair," *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 6, pp. 7025–7034, 2013.
- [70] W. Xiao, M. A. Zaeem, B. S. Bal, and M. N. Rahaman, "Creation of bioactive glass (13-93) scaffolds for structural bone repair using a combined finite element modeling and rapid prototyping approach," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 68, pp. 651–662, 2016.
- [71] Q. Fu, E. Saiz, and A. P. Tomsia, "Bioinspired strong and highly porous glass scaffolds," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 1058–1063, 2011.
- [72] E. Saiz, L. Gremillard, G. Menendez, P. Miranda, K. Gryn, and A. P. Tomsia, "Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 3, pp. 546–550, 2007.
- [73] Y. Maazouz et al., "Robocasting of biomimetic hydroxyapatite scaffolds using self-setting inks," *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 33, pp. 5378–5386, 2014.
- [74] J. Cesarano et al., "Customization of load-bearing hydroxyapatite lattice scaffolds," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 212–220, 2005.
- [75] P. Miranda, A. Pajares, and F. Guiberteau, "Finite element modeling as a tool for predicting the fracture behavior of robocast scaffolds," *Acta Biomater.*, vol. 4, no. 6, pp. 1715–1724, 2008.
- [76] M. Houmard, Q. Fu, M. Genet, E. Saiz, and A. P. Tomsia, "On the structural, mechanical, and biodegradation properties of HA/ β -TCP robocast scaffolds," *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 101, no. 7, pp. 1233–1242, 2013.
- [77] S. Dul, L. Fambri, and A. Pegoretti, "Fused deposition modelling with ABS-graphene nanocomposites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 85, no. March, pp. 181–191, 2016.
- [78] K. Gnanasekaran et al., "3D printing of CNT- and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling," *Appl. Mater. Today*, vol. 9, pp. 21–28, 2017.
- [79] N. Vidakis, M. Petousis, K. Savvakis, A. Maniadi, and E. Koudoumas, "A comprehensive investigation of the mechanical behavior and the dielectrics of pure polylactic acid (PLA) and PLA with graphene (GnP) in fused deposition modeling (FDM)," *Int. J. Plast. Technol.*, no. 0123456789, 2019.
- [80] S. Dul, L. G. Ecco, and A. Pegoretti, "Graphene / Carbon Nanotube Hybrid Nanocomposites: Effect of Compression Molding and Fused Filament Fabrication on Properties," 2020.
- [81] A. Azhari, E. Toyserkani, and C. Villain, "Additive manufacturing of graphene-hydroxyapatite nanocomposite structures," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 8–17, 2015.
- [82] J. H. Sandoval, K. F. Soto, L. E. Murr, and R. B. Wicker, "Nanotailoring photocrosslinkable epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for stereolithography layered manufacturing," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 1, pp. 156–165, 2007.
- [83] D. Lin et al., "3D stereolithography printing of graphene oxide reinforced complex architectures," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 43, p. 434003, 2015.

- [84] J. Z. Manapat, J. D. Mangadlao, B. D. B. Tiu, G. C. Tritchler, and R. C. Advincula, "High-Strength Stereolithographic 3D Printed Nanocomposites: Graphene Oxide Metastability," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 11, pp. 10085–10093, 2017.
- [85] S. M. Lim, B. S. Shin, and K. Kim, "Characterization of products using additive manufacturing with graphene/photopolymer - Resin nano-fluid," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 8, pp. 5492–5495, 2017.
- [86] Z. Feng et al., "Graphene-reinforced biodegradable resin composites for stereolithographic 3D printing of bone structure scaffolds," *J. Nanomater.*, vol. 2019, 2019.
- [87] K. K. Manga, S. Wang, M. Jaiswal, Q. Bao, and K. P. Loh, "High-gain graphene-titanium oxide photoconductor made from inkjet printable ionic solution," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 46, pp. 5265–5270, 2010.
- [88] Y. Xu et al., "Inkjet-printed energy storage device using graphene/polyaniline inks," *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 483–488, 2014.
- [89] K. Chi et al., "Freestanding graphene paper supported three-dimensional porous graphene-polyaniline nanocomposite synthesized by inkjet printing and in flexible all-solid-state supercapacitor," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 18, pp. 16312–16319, 2014.
- [90] B. Dorj, J. E. Won, J. H. Kim, S. J. Choi, U. S. Shin, and H. W. Kim, "Robocasting nanocomposite scaffolds of poly(caprolactone)/hydroxyapatite incorporating modified carbon nanotubes for hard tissue reconstruction," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 101 A, no. 6, pp. 1670–1681, 2013.
- [91] B. Román-Manso, E. Domingues, F. M. Figueiredo, M. Belmonte, and P. Miranzo, "Enhanced electrical conductivity of silicon carbide ceramics by addition of graphene nanoplatelets," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 10, pp. 2723–2731, 2015.
- [92] G. Pierin, C. Grotta, P. Colombo, and C. Mattevi, "Direct Ink Writing of micrometric SiOC ceramic structures using a preceramic polymer," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1589–1594, 2015.
- [93] J. Zhong, G.-X. Zhou, P.-G. He, Z.-H. Yang, and D.-C. Jia, "3D printing strong and conductive geo-polymer nanocomposite structures modified by graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 117, pp. 421–426, 2017.
- [94] S. Eqtesadi, A. Motealleh, R. Wendelbo, A. L. Ortiz, and P. Miranda, "Reinforcement with reduced graphene oxide of bioactive glass scaffolds fabricated by robocasting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 12, pp. 3695–3704, 2017.
- [95] Q. Sun et al., "Fabrication of 3D structures via direct ink writing of kaolin/graphene oxide composite suspensions at ambient temperature," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 15, pp. 18972–18979, 2019.
- [96] M. Areir, Y. Xu, R. Zhang, D. Harrison, J. Fyson, and E. Pei, "A study of 3D printed active carbon electrode for the manufacture of electric double-layer capacitors," *J. Manuf. Process.*, vol. 25, pp. 351–356, 2017.
- [97] H. Korhonen et al., "Fabrication of graphene-based 3D structures by stereolithography," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 213, no. 4, pp. 982–985, 2016.

- [98] K. Y. Shin, J. Y. Hong, and J. Jang, "Micropatterning of graphene sheets by inkjet printing and its wideband dipole-antenna application," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 18, pp. 2113–2118, 2011.
- [99] K. Y. Shin, J. Y. Hong, and J. Jang, "Flexible and transparent graphene films as acoustic actuator electrodes using inkjet printing," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 30, pp. 8527–8529, 2011.
- [100] F. Torrisi et al., "Inkjet-printed graphene electronics," *ACS Nano*, vol. 6, no. 4, pp. 2992–3006, 2012.
- [101] E. García-Torres et al., "Printing in three dimensions with Graphene," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 10, pp. 1688–1693, 2015.
- [102] C. Zhu et al., "Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices," *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–8, 2015.
- [103] G. De La Osa, D. Pérez-Coll, P. Miranzo, M. I. Osendi, and M. Belmonte, "Printing of Graphene Nanoplatelets into Highly Electrically Conductive Three-Dimensional Porous Macrostructures," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 17, pp. 6321–6328, 2016.
- [104] K. Huang et al., "Anisotropy of graphene scaffolds assembled by three-dimensional printing," *Carbon N. Y.*, vol. 130, pp. 1–10, 2018.
- [105] Y. Jiang et al., "Direct 3D Printing of Ultralight Graphene Oxide Aerogel Microlattices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 16, pp. 1–8, 2018.
- [106] J. Ma, P. Wang, L. Dong, Y. Ruan, and H. Lu, "Highly conductive, mechanically strong graphene monolith assembled by three-dimensional printing of large graphene oxide," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 534, pp. 12–19, 2019.
- [107] E. Ganz, A. B. Ganz, L. M. Yang, and M. Dornfeld, "The initial stages of melting of graphene between 4000 K and 6000 K," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 5, pp. 3756–3762, 2017.
- [108] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [109] E. M. Romero, "Aditivos de procesamiento en el conformado de estructuras porosas: relevancia de la sinergia partícula-gel," Universidad Autónoma de Madrid, 2016.
- [110] W. H. Herschel and R. Bulkley, "Ronsistenzmessungen yon (ummi-BenzollGsungen," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 39, 1926.
- [111] S. Mueller, E. W. Llewellyn, and H. M. Mader, "The rheology of suspensions of solid particles," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 466, pp. 1201–1228, 2010.
- [112] G. Schramm, *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. HAAKE GmbH, 2000.
- [113] R. Moreno, "Reología de suspensiones cerámicas," in 17, 1st ed., Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005, p. 32/.

Capítulo 2: Estructuras tridimensionales de grafeno

- [1] J. A. Lewis, "Direct ink writing of 3D functional materials," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 17, pp. 2193–2204, 2006.
- [2] A. M'Barki, L. Bocquet, and A. Stevenson, "Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2017.
- [3] J. J. Moyano, A. Gómez-Gómez, D. Pérez-Coll, M. Belmonte, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Filament printing of graphene-based inks into self-supported 3D architectures," *Carbon N. Y.*, vol. 151, pp. 94–102, 2019.
- [4] E. García-Tuñón et al., "Printing in three dimensions with Graphene," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 10, pp. 1688–1693, 2015.
- [5] E. García-Tuñón, E. Feilden, H. Zheng, E. D'Elia, A. Leong, and E. Saiz, "Graphene Oxide: An All-in-One Processing Additive for 3D Printing," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 38, pp. 32977–32989, 2017.
- [6] S. Roy et al., "Enhanced molecular level dispersion and interface bonding at low loading of modified graphene oxide to fabricate super nylon 12 composites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 5, pp. 3142–3151, 2015.
- [7] T. Tsoufis, F. Katsaros, Z. Sideratou, B. J. Kooi, M. A. Karakassides, and A. Siozios, "Intercalation study of low-molecular-weight hyperbranched polyethyleneimine into graphite oxide," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 26, pp. 8129–8137, 2014.
- [8] L. Zhang, Z. Lu, Q. Zhao, J. Huang, H. Shen, and Z. Zhang, "Enhanced chemotherapy efficacy by sequential delivery of siRNA and anticancer drugs using PEI-grafted graphene oxide," *Small*, vol. 7, no. 4, pp. 460–464, 2011.
- [9] C. Zhu et al., "Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices," *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–8, 2015.
- [10] G. De La Osa, D. Pérez-Coll, P. Miranzo, M. I. Osendi, and M. Belmonte, "Printing of Graphene Nanoplatelets into Highly Electrically Conductive Three-Dimensional Porous Macrostructures," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 17, pp. 6321–6328, 2016.
- [11] Y. Jiang et al., "Direct 3D Printing of Ultralight Graphene Oxide Aerogel Microlattices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 16, pp. 1–8, 2018.
- [12] C. K. Choudhury and S. Roy, "Structural and dynamical properties of polyethylenimine in explicit water at different protonation states: A molecular dynamics study," *Soft Matter*, vol. 9, no. 7, pp. 2269–2281, 2013.
- [13] J. D. Ziebarth and Y. Wang, "Understanding the protonation behavior of linear polyethylenimine in solutions through Monte Carlo simulations," *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 1, pp. 29–38, 2010.
- [14] U. Han, Y. Seo, and J. Hong, "Effect of pH on the structure and drug release profiles of layer-by-layer assembled films containing polyelectrolyte, micelles, and graphene oxide," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. March, pp. 1–10, 2016.

- [15] H. Kim, R. Namgung, K. Singha, I. K. Oh, and W. J. Kim, "Graphene oxide-polyethylenimine nanoconstruct as a gene delivery vector and bioimaging tool," *Bioconjug. Chem.*, vol. 22, no. 12, pp. 2558-2567, 2011.
- [16] X. Zhu, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, and Y. Sakka, "Effect of polyethylenimine on hydrolysis and dispersion properties of aqueous Si₃N₄ suspensions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 3, pp. 797-804, 2007.
- [17] L. Avadiar, Y. K. Leong, and A. Fourie, "Effects of polyethylenimine dosages and molecular weights on flocculation, rheology and consolidation behaviors of kaolin slurries," *Powder Technol.*, vol. 254, pp. 364-372, 2014.
- [18] J. E. Smay, J. Cesarano, J. a Lewis, and J. C. Iii, "Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures," *East*, vol. 18, no. June, pp. 5429-5437, 2002.
- [19] R. Villaseñor-Madero, "Obtención de estructuras porosas tridimensionales basadas en grafeno mediante impresión 3D directa," Universidad Politécnica de Madrid, 2018.
- [20] S. Z. Zu and B. H. Han, "Aqueous dispersion of graphene sheets stabilized by pluronic copolymers: Formation of supramolecular hydrogel," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 31, pp. 13651-13657, 2009.
- [21] J. W. T. Seo, A. A. Green, A. L. Antaris, and M. C. Hersam, "High-concentration aqueous dispersions of graphene using nonionic, biocompatible block copolymers," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 9, pp. 1004-1008, 2011.
- [22] R. Moreno, "Viscoelasticidad," in *Reología de suspensiones cerámicas*, 2005, pp. 89-121.
- [23] B. Román-Manso et al., "Electrically functional 3D-architected graphene/SiC composites," *Carbon N. Y.*, vol. 100, pp. 318-328, 2016.
- [24] K. Cai et al., "Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 8, pp. 2660-2666, 2012.
- [25] G. W. Scherer, "Theory of Drying," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 3-14, 1990.
- [26] B. Román-Manso, J. J. Moyano, D. P. Coll, M. Belmonte, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Polymer - derived ceramic / graphene oxide 3D structures," no. 1, p. 28043, 2018.
- [27] S. Park et al., "Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 6592-6594, 2008.
- [28] W. Chen, L. Yan, and P. R. Bangal, "Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 4, pp. 1146-1152, 2010.
- [29] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, "Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide," *Langmuir*, vol. 25, no. 10, pp. 5957-5968, 2009.
- [30] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210-3228, 2012.

- [31] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013.
- [32] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, "Raman spectroscopy and imaging of graphene," *Nano Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 273–291, 2008.
- [33] James E. Smay, Joseph Cesarano, and Jennifer A. Lewis, "Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures," *Langmuir*, vol. 18, no. 14, pp. 5429–5437, 2002.
- [34] J. Pappis and S. L. Blum, "Properties of Pyrolytic Graphite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 12, pp. 592–597, 1961.
- [35] B. Román-Manso, "Architected cellular and bulk ceramic materials based on SiC and graphene / SiC with enhanced transport properties," Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
- [36] Q. Zhang, F. Zhang, S. P. Medarametla, H. Li, C. Zhou, and D. Lin, "3D Printing of Graphene Aerogels," *Small*, vol. 12, no. 13, pp. 1702–1708, 2016.
- [37] Y. A. Samad, Y. Li, A. Schiffer, S. M. Alhassan, and K. Liao, "Graphene foam developed with a novel two-step technique for low and high strains and pressure-sensing applications," *Small*, vol. 11, no. 20, pp. 2380–2385, 2015.
- [38] L. J. Gibson and M. F. Ashby, "The Mechanics of Three-Dimensional Cellular Materials," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 382, no. 1782, pp. 43–59, 1982.
- [39] M. F. Ashby, "Cellular Solids - Scaling of Properties," in *Cellular Ceramics*, M. Sheffler and P. Colombo, Eds. 2005, pp. 3–17.
- [40] F. P. KNUDSEN, "Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, no. 8, pp. 376–387, 1959.
- [41] X. Yang and D. K. L. Tsang, "Evaluating Young's modulus of porous nuclear graphite by a novel multi-scale method," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 18, pp. 10959–10971, 2017.
- [42] J. R. Cost, K. R. Janowski, and R. C. Rossi, "Elastic properties of isotropic graphite," *Philos. Mag.*, vol. 17, no. 148, pp. 851–854, 1968.
- [43] M. C. Ramírez Maglione, "Materiales multifuncionales de nitruro de silicio con nanoestructuras reforzantes basadas en grafeno," 2014.
- [44] J. Ma, P. Wang, L. Dong, Y. Ruan, and H. Lu, "Highly conductive, mechanically strong graphene monolith assembled by three-dimensional printing of large graphene oxide," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 534, pp. 12–19, 2019.
- [45] X. Zhang et al., "Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 18, pp. 6494–6497, 2011.
- [46] S. H. Huh and S. Korea, "Thermal Reduction of Graphene Oxide," 2010.

Capítulo 3: Estructuras 3D compuestas de rGO/SiCN(O)

- [1] E. Bernardo, L. Fiocco, G. Parciannello, E. Storti, and P. Colombo, "Advanced ceramics from preceramic polymers modified at the nano-scale: A review," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 3, pp. 1927–1956, 2014.
- [2] M. Wang et al., "Polymer-derived silicon nitride ceramics by digital light processing based additive manufacturing," *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 0–3, 2019.
- [3] B. Román-Manso, J. J. Moyano, D. Pérez-Coll, M. Belmonte, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Polymer-derived ceramic/graphene oxide architected composite with high electrical conductivity and enhanced thermal resistance," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 5, pp. 2265–2271, 2018.
- [4] B. Román-Manso, J. J. Moyano, D. P. Coll, M. Belmonte, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Polymer - derived ceramic / graphene oxide 3D structures," no. 1, p. 28043, 2018.
- [5] P. E. De Jongh and T. M. Eggenhuisen, "Melt infiltration: An emerging technique for the preparation of novel functional nanostructured materials," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 46, pp. 6672–6690, 2013.
- [6] T. Konegger, C. C. Tsai, and R. K. Bordia, "Preparation of polymer-derived ceramic coatings by dip-coating," *Mater. Sci. Forum*, vol. 825–826, pp. 645–652, 2015.
- [7] A. Lavedrine et al., "Pyrolysis of polyvinylsilazane precursors to silicon carbonitride," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 4, pp. 221–227, 1991.
- [8] Ricardo Chavez, E. Ionescu, C. Balan, C. Fasel, and R. Riedel, "Effect of Ambient Atmosphere on Crosslinking of Polysilazanes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, pp. 794–802, 2011.
- [9] L. J. Bellamy, *Advanced in Infrared Group Frequencies*, 2nd ed., vol. 2. 1968.
- [10] S. Peter, S. Bernütz, S. Berg, and F. Richter, "FTIR analysis of a-SiCN:H films deposited by PECVD," *Vacuum*, vol. 98, pp. 81–87, 2013.
- [11] M. C. Matos, L. M. Ilharco, and R. M. Almeida, "The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 147–148, no. C, pp. 232–237, 1992.
- [12] C. W. Chen, T. C. Chang, P. T. Liu, T. M. Tsai, and T. Y. Tseng, "Effects of oxygen plasma ashing on barrier dielectric SiCN film," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 2004–2006, 2005.
- [13] P. Greil, "Polymer derived engineering ceramics," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 339–348, 2000.
- [14] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, and G. D. Sorar??, "Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 7, pp. 1805–1837, 2010.
- [15] J. Bill et al., "Structure analysis and properties of Si-C-N ceramics derived from polysilazanes," *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 166, no. 1, pp. 269–296, 1998.
- [16] A. Lukacs, "Polysilazane precursors to advanced ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 86, no. 1, pp. 9301–9306, 2007.

- [17] V. L. Nguyen, E. Zera, A. Perolo, R. Campostrini, W. Li, and G. D. Sorarù, "Synthesis and characterization of polymer-derived SiCN aerogel," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 12, pp. 3295–3302, 2015.
- [18] G. Pierin, C. Grotta, P. Colombo, and C. Mattevi, "Direct Ink Writing of micrometric SiOC ceramic structures using a preceramic polymer," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1589–1594, 2016.
- [19] P. L. De Andres, F. Guinea, and M. I. Katsnelson, "Bending modes, anharmonic effects, and thermal expansion coefficient in single-layer and multilayer graphene," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 14, pp. 1–5, 2012.
- [20] D. K. L. Tsang, B. J. Marsden, S. L. Fok, and G. Hall, "Graphite thermal expansion relationship for different temperature ranges," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 14, pp. 2902–2906, 2005.
- [21] Z. L. Sun et al., "Mechanical and thermal physical properties of amorphous SiCN(O) ceramic bulks prepared by hot-press sintering," *Mater. Lett.*, vol. 72, pp. 57–59, 2012.
- [22] D. Galusek, F. L. Riley, and R. Riedel, "Nanoindentation of a Polymer-Derived Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 5, pp. 1164–1166, 2001.
- [23] J. Pappis and S. L. Blum, "Properties of Pyrolytic Graphite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 12, pp. 592–597, 1961.
- [24] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, "Raman spectroscopy and imaging of graphene," *Nano Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 273–291, 2008.
- [25] G. Mera, R. Riedel, F. Poli, and K. Müller, "Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 13, pp. 2873–2883, 2009.
- [26] L. Cui et al., "Prediction of novel SiCN compounds: First-principles calculations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 42, pp. 21943–21948, 2013.
- [27] P. Jana, O. Santoliquido, A. Ortona, P. Colombo, and G. D. Sorarù, "Polymer-derived SiCN cellular structures from replica of 3D printed lattices," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 7, pp. 2732–2738, 2018.
- [28] Z. C. Eckel, C. Zhou, J. H. Martin, A. J. Jacobsen, W. B. Carter, and T. A. Schaedler, "Additive manufacturing of polymer-derived ceramics," *Science (80-.)*, vol. 351, no. 6268, pp. 58–62, 2016.
- [29] X. Wang, F. Schmidt, D. Hanaor, P. H. Kamm, S. Li, and A. Gurlo, "Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry," *Addit. Manuf.*, vol. 27, pp. 80–90, 2019.
- [30] G. Liu, Y. Zhao, G. Wu, and J. Lu, "Origami and 4D printing of elastomer-derived ceramic structures," *Sci. Adv.*, vol. 4, no. 8, pp. 1–11, 2018.
- [31] L. J. Gibson and M. F. Ashby, "The Mechanics of Three-Dimensional Cellular Materials," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 382, no. 1782, pp. 43–59, 1982.
- [32] M. F. Ashby, "Cellular Solids - Scaling of Properties," in *Cellular Ceramics*, M. Sheffler and P. Colombo, Eds. 2005, pp. 3–17.

- [33] P. Moongkhamklang, V. S. Deshpande, and H. N. G. Wadley, "The compressive and shear response of titanium matrix composite lattice structures," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 8, pp. 2822–2835, 2010.
- [34] N. I. Fainer et al., "Synthesis and physicochemical properties of nanocrystalline silicon carbonitride films deposited by microwave plasma from organoelement compounds," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 31, no. 4, pp. 427–432, 2005.
- [35] J. R. Cost, K. R. Janowski, and R. C. Rossi, "Elastic properties of isotropic graphite," *Philos. Mag.*, vol. 17, no. 148, pp. 851–854, 1968.
- [36] C. Haluschka, H.-J. Kleebe, R. Franke, and R. Riedel, "Silicon carbonitride ceramics derived from polysilazanes Part I. Investigation of compositional and structural properties," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 9, pp. 1355–1364, 2000.
- [37] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 183–191, 2007.
- [38] E. V. Castro et al., "Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 21, pp. 8–11, 2007.
- [39] G. G. Roberts, "Temperature dependent electronic conduction in semiconductors," *Phys. Rep.*, vol. 2, no. 60, pp. 59–150, 1980.
- [40] J. Tersoff, "Contact resistance of carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 15, pp. 2122–2124, 1999.
- [41] C. Ramirez et al., "Graphene nanoribbon ceramic composites," *Carbon N. Y.*, vol. 90, pp. 207–214, 2015.
- [42] C. Ramírez et al., "Synthesis of conducting graphene/Si₃N₄ composites by spark plasma sintering," *Carbon N. Y.*, vol. 57, pp. 425–432, 2013.
- [43] B. Román-Manso, E. Domingues, F. M. Figueiredo, M. Belmonte, and P. Miranzo, "Enhanced electrical conductivity of silicon carbide ceramics by addition of graphene nanoplatelets," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 10, pp. 2723–2731, 2015.
- [44] C. Ramirez, F. M. Figueiredo, P. Miranzo, P. Poza, and M. I. Osendi, "Graphene nanoplatelet/silicon nitride composites with high electrical conductivity," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 10, pp. 3607–3615, 2012.

Capítulo 4: Estructuras 3D compuestas de rGO y cobre

- [1] D. N. Nebojsa, *Moderns aspects of electrochemistry, No.48: Electrodeposition. Theory and practice*, vol. 32. Springer US, 2010.
- [2] L. J. J. Janssen and J. G. Hoodland, "The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer," *Electrochim. Acta*, vol. 14, pp. 1013–1023, 1970.
- [3] D. N. Nebojsa and K. I.P., "Hydrogen co-deposition effects on the structure of electrodeposited copper," in *Moderns aspects of electrochemistry, No.48: Electrodeposition. Theory and practice.*, vol. 32, S. S. Djokic, Ed. Springer US, 2010, pp. 1–67.
- [4] J. P. Glas and J. W. Westwater, "Measurements of the growth of electrolytic bubbles," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 7, no. 12, pp. 1427–1443, 1964.

- [5] N. D. Nikolić, K. I. Popov, L. J. Pavlović, and M. G. Pavlović, "Phenomenology of a formation of a honeycomb-like structure during copper electrodeposition," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 11, no. 5, pp. 667–675, 2007.
- [6] A. M. Sadegh and William M. Worek, *Marks' Standard Handbook for Mechanical Engineers*, 12th ed. McGraw Hill Education, 2018.
- [7] F. R. S. Mott, "Oxidation of metals and the formation of protective films," *Nature*, vol. 145, no. 3687, pp. 996–1000, 1940.
- [8] S. Moniri, M. Ghoranneviss, M. R. Hantehzadeh, and M. A. Asadabad, "Synthesis and optical characterization of copper nanoparticles prepared by laser ablation," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 37–43, 2017.
- [9] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 502–520, 2016.
- [10] A. Singhal, M. R. Pai, R. Rao, K. T. Pillai, I. Lieberwirth, and A. K. Tyagi, "Copper(I) oxide nanocrystals - One step synthesis, characterization, formation mechanism, and photocatalytic properties," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 14, pp. 2640–2651, 2013.
- [11] W. Wang, Z. Liu, Y. Liu, C. Xu, C. Zheng, and G. Wang, "A simple wet-chemical synthesis and characterization of CuO nanorods," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 3, pp. 417–420, 2003.
- [12] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, "Raman spectroscopy and imaging of graphene," *Nano Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 273–291, 2008.
- [13] M. F. Ashby, "Cellular Solids - Scaling of Properties," in *Cellular Ceramics*, M. Sheffler and P. Colombo, Eds. 2005, pp. 3–17.
- [14] P. Moongkhamklang, V. S. Deshpande, and H. N. G. Wadley, "The compressive and shear response of titanium matrix composite lattice structures," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 8, pp. 2822–2835, 2010.
- [15] J. Zhao, R. Pan, and R. Sun, "High-conductivity reduced-graphene-oxide/copper aerogel for energystorage," *Nano Energy*, vol. 60, pp. 760–767, 2019.
- [16] B. Román-Manso et al., "Electrically functional 3D-architected graphene/SiC composites," *Carbon N. Y.*, vol. 100, pp. 318–328, 2016.
- [17] C. Subramaniam, T. Yamad, K. Kobashi, A. Sekiguchi, D. N. Futaba, and M. Yumura, "One-hundred-fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2202, 2013.
- [18] J. E. Moore, "The birth of topological insulators," *Nature*, vol. 464, pp. 194–198, 2010.
- [19] H. Crew, *General physics: an elementary textbook for colleagues*, 2nd ed. The University of Michigan: The Macmillan Company, 1910.

Capítulo 5: Estructuras 3D compuestas de rGO y matriz vítrea

- [1] L. . Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process," *Chem. Rev.*, vol. 90, pp. 33–72, 1990.

- [2] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Aluminium, Gallium, Indium and Thallium," in *Chemistry of the Elements*, Oxford: Butterworth & Heinemann, 1984, pp. 216–265.
- [3] F. Cao, L. Ren, and X. Li, "Synthesis of high strength monolithic alumina aerogels at ambient pressure," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 23, pp. 18025–18028, 2015.
- [4] P. Bai, P. Wu, Z. Yan, and X. S. Zhao, "A reverse cation-anion double hydrolysis approach to the synthesis of mesoporous γ -Al₂O₃ with a bimodal pore size distribution," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 118, no. 1–3, pp. 288–295, 2009.
- [5] B. Gaweł, K. Gaweł, and G. Øye, "Sol-gel synthesis of non-silica monolithic materials," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 4, pp. 2815–2833, 2010.
- [6] P. B. Sarawade, J. K. Kim, H. K. Kim, and H. T. Kim, "High specific surface area TEOS-based aerogels with large pore volume prepared at an ambient pressure," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 2, pp. 574–579, 2007.
- [7] M. C. Matos, L. M. Ilharco, and R. M. Almeida, "The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 148, pp. 232–237, 1992.
- [8] S. Musić, D. Dragčević, S. Popović, and N. Vdović, "Chemical and microstructural properties of Al-oxide phases obtained from AlCl₃ solutions in alkaline medium," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 59, no. 1, pp. 12–19, 1999.
- [9] X. Wu, G. Shao, S. Cui, L. Wang, and X. Shen, "Synthesis of a novel Al₂O₃-SiO₂ composite aerogel with high specific surface area at elevated temperatures using inexpensive inorganic salt of aluminum," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 874–882, 2016.
- [10] A. Du, B. Zhou, Z. Zhang, and J. Shen, "A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 3, pp. 941–968, 2013.
- [11] G. Paglia et al., "Boehmite Derived γ -Alumina System. 1. Structural Evolution with Temperature, with the Identification and Structural Determination of a New Transition Phase, γ' -Alumina," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 220–236, 2004.
- [12] F. I. Hurwitz et al., "Optimization of Alumina and Aluminosilicate Aerogel Structure for High-Temperature Performance," *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 276–286, 2014.
- [13] G. Zu et al., "Nanoengineering super heat-resistant, strong alumina aerogels," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 23, pp. 4757–4764, 2013.
- [14] T. Horiuchi, T. Osaki, T. Sugiyama, K. Suzuki, and T. Mori, "Maintenance of large surface area of alumina heated at elevated temperatures above 1300 °C by preparing silica-containing pseudoboehmite aerogel," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 291, no. 3, pp. 187–198, 2001.
- [15] T. Horiuchi et al., "High surface area alumina aerogel at elevated temperatures," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, no. 17, pp. 2573–2578, 1994.
- [16] B. E. Yoldas, "Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃," *J. Mater. Sci.*, vol. 10, no. 11, pp. 1856–1860, 1975.
- [17] P. F. Belleville and H. G. Floch, "Ammonia hardening of porous silica antireflective coatings," *Sol-Gel Opt. III*, vol. 2288, p. 25, 2004.

- [18] M. Boudot, V. Gaud, M. Selmane, and D. Grosso, "Sol – Gel Based Hydrophobic Antireflective Coatings on Organic Substrates: A Detailed Investigation of Ammonia Vapor Treatment (AVT)," 2014.
- [19] P. Joos, P. Van Remoortere, and M. Bracke, "The kinetics of wetting in a capillary," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 136, no. 1, pp. 189–197, 1990.
- [20] E. W. Washburn, "The dynamics of capillary flow," *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 3, pp. 273–283, 1921.
- [21] F. G. Araújo, G. P. LaTorre, and L. L. Hench, "Structural evolution of a porous type-VI sol-gel silica glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 185, no. 1–2, pp. 41–48, 1995.
- [22] J. M. Fernandez-Navarro, "Propiedades de los vidrios. Densidad," in *El Vidrio*, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003, pp. 345–353.
- [23] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 502–520, 2016.
- [24] D. C. L. Vasconcelos, E. H. M. Nunes, and W. L. Vasconcelos, "AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 11, pp. 1374–1379, 2012.
- [25] G. Zu et al., "Preparation and characterization of monolithic alumina aerogels," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 15, pp. 2903–2906, 2011.
- [26] D. C. L. Vasconcelos, E. H. M. Nunes, and W. L. Vasconcelos, "AES and FTIR characterization of sol – gel alumina films," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, pp. 1374–1379, 2012.
- [27] A. Bertoluzza, V. Gottardi, M. Guglielmi, C. Fagnano, and M. A. Morelli, "Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving Toward Glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 48, pp. 117–128, 1982.
- [28] H. D. Ruan, R. L. Frost, and J. T. Kloprogge, "Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspore and boehmite," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 32, no. 9, pp. 745–750, 2001.
- [29] P. Moongkhamklang, V. S. Deshpande, and H. N. G. Wadley, "The compressive and shear response of titanium matrix composite lattice structures," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 8, pp. 2822–2835, 2010.
- [30] D. T. Nguyen et al., "3D-Printed Transparent Glass," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 26, pp. 1–5, 2017.
- [31] A. M. Deliormanli and M. N. Rahaman, "Direct-write assembly of silicate and borate bioactive glass scaffolds for bone repair," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 14, pp. 3637–3646, 2012.
- [32] S. Baharom, S. Ahmad, and M. I. Mohd Ramli, "The effect of different silica compositions to the properties of silica foam fabricated using slurry method," *Mater. Sci. Forum*, vol. 888 MSF, no. Cmc, pp. 121–125, 2017.
- [33] W. L. Huo, X. Zhang, Z. Hu, Y. Chen, Y. Wang, and J. Yang, "Silica foams with ultra-large specific surface area structured by hollow mesoporous silica spheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 3, pp. 955–961, 2019.

- [34] Y. Zhong, Y. Kong, X. Shen, S. Cui, X. Yi, and J. Zhang, "Synthesis of a novel porous material comprising carbon/alumina composite aerogels monoliths with high compressive strength," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 172, pp. 182–189, 2013.
- [35] S. Ding, Y. P. Zeng, and D. Jiang, "Fabrication of mullite ceramics with ultrahigh porosity by gel freeze drying," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 7, pp. 2276–2279, 2007.
- [36] X. Deng et al., "Preparation and characterization of porous mullite ceramics via foam-gelcasting," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 7, pp. 9009–9017, 2015.
- [37] S. Akpınar, I. M. Kusoglu, O. Ertugrul, and K. Onel, "In situ mullite foam fabrication using microwave energy," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 4, pp. 843–848, 2012.
- [38] J. M. Fernández-Navarro, "Propiedades Mecánicas. Elasticidad," in *El Vidrio*, 3a., Madrid, 2003, pp. 373–377.
- [39] AZoM, "Silica - Fused Silica (Silicon Dioxide)," *CiDRA Precision Services- Machining of Materials*, 2002. [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1387>. [Accessed: 21-Oct-2019].
- [40] AZoM, "Alumina - Aluminium Oxide - Al₂O₃ - A Refractory Ceramic Oxide," 2001. .
- [41] S. Watcharotone et al., "Graphene-silica composite thin films as transparent conductors," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 7, pp. 1888–1892, 2007.
- [42] C. Xiang, Y. Pan, X. Liu, X. Shi, X. Sun, and J. Guo, "Electrical properties of multiwalled carbon nanotube reinforced fused silica composites," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 12, pp. 3835–3841, 2006.
- [43] K. Ahmad, W. Pan, and S. L. Shi, "Electrical conductivity and dielectric properties of multiwalled carbon nanotube and alumina composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 13, 2006.
- [44] M. Davis, K. Zhang, S. Wang, and L. J. Hope-Weeks, "Enhanced electrical conductivity in mesoporous 3D indium-tin oxide materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 38, pp. 20163–20165, 2012.

Capítulo 6: Aplicaciones

- [1] N. Abas, A. Kalair, and N. Khan, "Review of fossil fuels and future energy technologies," *Futures*, vol. 69, pp. 31–49, 2015.
- [2] R. Sudhakar, "Mesoporous Materials for High- Performance Electrochemical Supercapacitors."
- [3] B. Scrosati, "History of lithium batteries," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, no. 7–8, pp. 1623–1630, 2011.
- [4] H.-Y. Huang, "CMOS Capacitor Coupling Logic Circuits," in *The Second IEEE Asia Pacific Conference on ASICs*, 2000.
- [5] C. Zhu et al., "Supercapacitors Based on Three-Dimensional Hierarchical Graphene Aerogels with Periodic Macropores," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 6, pp. 3448–3456, 2016.

- [6] V. Ruiz et al., "An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 1, pp. 195–200, 2009.
- [7] G. Gryglewicz, A. Śliwak, and F. Béguin, "Carbon nanofibers grafted on activated carbon as an electrode in high-power supercapacitors," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 8, pp. 1516–1522, 2013.
- [8] Y. Yang et al., "Hierarchically designed three-dimensional macro/mesoporous carbon frameworks for advanced electrochemical capacitance storage," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 16, pp. 6157–6164, 2015.
- [9] Y. Zhao et al., "Supercapacitor Electrodes with Remarkable Specific Capacitance Converted from Hybrid Graphene Oxide/NaCl/Urea Films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 27, pp. 22588–22596, 2017.
- [10] M. Horn, B. Gupta, J. MacLeod, J. Liu, and N. Motta, "Graphene-based supercapacitor electrodes: Addressing challenges in mechanisms and materials," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 17, pp. 42–48, 2019.
- [11] X. Xiang et al., "A hybrid supercapacitor constructed by graphene wrapped ordered meso-porous Si based electrode," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 576, no. March, pp. 15–21, 2019.
- [12] I. Heng, F. W. Low, C. W. Lai, J. C. Juan, N. Amin, and S. K. Tiong, "High performance supercapattery with rGO/TiO₂ nanocomposites anode and activated carbon cathode," *J. Alloys Compd.*, vol. 796, pp. 13–24, 2019.
- [13] J. S. M. Lee, M. E. Briggs, C. C. Hu, and A. I. Cooper, "Controlling electric double-layer capacitance and pseudocapacitance in heteroatom-doped carbons derived from hypercrosslinked microporous polymers," *Nano Energy*, vol. 46, no. August 2017, pp. 277–289, 2018.
- [14] S. Shiraishi, H. Kurihara, and A. Oya, "Preparation and Electric Double Layer Capacitance of Mesoporous Carbon," *Carbon Lett.*, vol. 1, no. 3_4, pp. 133–137, 2001.
- [15] J.-S. M. Lee, T.-H. Wu, M. E. B. Ben Alston, T. Hasell, and C.-C. Hu, "Porosity-Engineered Carbons for Supercapacitive Energy Storage Using Conjugated Microporous Polymer Precursors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 20, pp. 7665–7673, 2016.
- [16] P. Díaz-Baizán, "Supercondensadores híbridos asimétricos con especies redox inorgánicas," Universidad de Oviedo, 2016.
- [17] U. P. Morales, E. V. López, and C. O. Otálora, "Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica," *DYNA*, vol. 77, no. 162, pp. 13–19, 2010.
- [18] X. Hernandez, "SOLDADURA POR APORTE EN ALEACIONES DE TITANIO PARA USO EN APLICACIONES AEROESPACIALES EN CONDICIONES DE ELEVADA TEMPERATURA. DESARROLLO DE PROCESO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES," Universidad del País Vasco, 2017.
- [19] F. C. Campbell, *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*. Elsevier, 2006.
- [20] Huhg O. Pierson, "Graphite Structure and Properties," in *Hnadobook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*, 1993, pp. 62–30.

- [21] D. N. Talwar and J. C. Sherbondy, "Thermal expansion coefficient of 3C-SiC," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 1995, p. 3301, 1995.
- [22] J. D. Buckley and D. D. Edie, *Carbon-carbon Materials and Composites*. 1993.
- [23] D. R. Sulaiman, "Microprocessors thermal challenges for portable and embedded systems using thermal throttling technique," *Procedia Comput. Sci.*, vol. 3, pp. 1023-1032, 2011.
- [24] H. D. Young, *University Physics*, 7a. Addison Wesley, 1992.
- [25] M. Vollmer, "Newton's law of cooling revisited," *Eur. J. Phys.*, vol. 30, no. 5, pp. 1063-1084, 2009.
- [26] A. Gómez-Gómez, J. J. Moyano, B. Román-Manso, M. Belmonte, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Highly-porous hierarchical SiC structures obtained by filament printing and partial sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 4, pp. 688-695, 2019.
- [27] P. G. Klemens, "Thermal conductivity in homogeneous media," *High Temps-High Press*, vol. 23, pp. 241-248, 1991.
- [28] H. D. Young, *University Physics*, 7th ed. Addison Wesley, 1992.
- [29] M. T. Pettes, H. Ji, R. S. Ruoff, and L. Shi, "Thermal transport in three-dimensional foam architectures of few-layer graphene and ultrathin graphite," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 2959-2964, 2012.

Anexo A: Técnicas experimentales de impresión y caracterización

- [1] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, 1st ed. Academic Press, 1988.
- [2] I. D. E. C. Y. Vidrio and R. Moreno, "Introducción a la reología," pp. 1-25, 2017.
- [3] C. W. Macosko, "Rheology: Principles, Measurements and Applications," Wiley-VCH, 1994.
- [4] R. Moreno, "Reología de suspensiones cerámicas," in 17, 1st ed., Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005, p. 32/.
- [5] J. I. Cesarano and P. D. Calvert, "U.S. Patent No. 6,027,326. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office,," 2000.
- [6] J. I. Cesarano, "A review of robocasting," in *Symposium on Solid Freeform and Additive Fabrication*, 1999.
- [7] J. E. Smay, J. Cesarano, J. a Lewis, and J. C. Iii, "Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures," *East*, vol. 18, no. June, pp. 5429-5437, 2002.
- [8] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, "Raman spectroscopy and imaging of graphene," *Nano Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 273-291, 2008.
- [9] A. Singhal, M. R. Pai, R. Rao, K. T. Pillai, I. Lieberwirth, and A. K. Tyagi, "Copper(I) oxide nanocrystals - One step synthesis, characterization, formation mechanism, and photocatalytic properties," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 14, pp. 2640-2651, 2013.

- [10] W. Wang, Z. Liu, Y. Liu, C. Xu, C. Zheng, and G. Wang, "A simple wet-chemical synthesis and characterization of CuO nanorods," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 3, pp. 417–420, 2003.
- [11] M. Watanabe, "Sample preparation for X-ray fluorescence analysis IV . Fusion bead method part 1 basic principals," *Rigaku J.*, vol. 31, no. 2, pp. 12–17, 2015.
- [12] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [13] B. Román-Manso et al., "Electrically functional 3D-architected graphene/SiC composites," *Carbon N. Y.*, vol. 100, pp. 318–328, 2016.