

Evaluación a tensión de películas de óxido de grafeno

Roberto Edú Arriaga Medina

Instituto Tecnológico de Celaya
roberto.edu.arriaga.medina@gmail.com

Luis Alejandro Alcaraz Caracheo

Instituto Tecnológico de Celaya
alejandro.alcaraz@itcelaya.edu.mx

Sofía Magdalena Vega Díaz

Instituto Tecnológico de Celaya
sofia.vega@iqcelaya.itc.mx

Miguel Ángel García Zúñiga

Instituto Tecnológico de Celaya
angel.garciaiqc@gmail.com

Resumen

El óxido de grafeno, que es un material utilizado principalmente como precursor en la obtención de grafeno, posee características mecánicas que podrían resultar interesantes y que no se han estudiado completamente hasta el momento. Debido a esto, en el presente trabajo se realizaron algunos ensayos a tensión, simples y cíclicos, en películas de óxido de grafeno, estudiando su comportamiento característico y la influencia de la histéresis tanto en la parte elástica como en la zona plástica. Los resultados permiten tener una mejor comprensión del funcionamiento mecánico a tensión de este material.

Palabra(s) Clave(s): Curva esfuerzo-deformación, ensayos a tensión, óxido de grafeno.

1. Introducción

Las películas de óxido de grafeno son de gran interés en la actualidad, pues pueden ser reducidas químicamente en grafeno, siendo este su principal uso [1]. Debido a los avances en la investigación científica del grafeno y a su relación con el óxido de grafeno, éste último ha comenzado a estudiarse desde hace algunos años, considerándolo como potencial componente estructural, de acuerdo al buen comportamiento mecánico que ha mostrado.

Las primeras publicaciones sobre las propiedades del óxido de grafeno contienen información, producto del uso de las simulaciones, mientras que poco a poco se ha pasado a la obtención de resultados experimentales.

En el 2004, en el artículo de A. Incze et al. [2] se hace un estudio sobre el impacto de la oxidación en las propiedades mecánicas de este tipo de materiales.

En una de las primeras publicaciones sobre el óxido de grafeno, en el 2007, J. T. Paci et al. [3] presentan la zona elástica de una curva esfuerzo-deformación e indican el efecto de la temperatura en la estructura y la resistencia última del óxido de grafeno, lo cual fue obtenido mediante estudios computacionales. En el mismo año Dikin et al. [4], en su estudio sobre la preparación y caracterización de papel de óxido de grafeno, se reportan los resultados de algunos ensayos de tensión y flexión utilizando diferentes temperaturas y espesores de hoja y de analiza la microestructura de este material, la cual se forma de capas de pequeñas escamas que presentan esfuerzos cortantes al someterse a estiramiento.

Posteriormente, en el 2008, en el trabajo de Park et al. [5], se realiza una comparación entre módulos elásticos de óxido de grafeno sin modificar y modificado por iones divalentes, reportando algunos valores obtenidos mediante el uso de un analizador mecánico dinámico.

En la publicación de J. W. Suk et al., en el 2010 [6], calculan valores de módulo elástico para el óxido de grafeno utilizando una técnica de microscopía y el método de elemento finito.

En el estudio de Ravikumar et al. en el 2012 [7], se obtienen un módulo elástico y la resistencia última a la tensión, realizando pruebas mecánicas experimentales en papel de óxido de grafeno con contenido de azufre, además de que se presenta una curva esfuerzo-deformación donde pueden apreciarse tanto la parte elástica como la plástica de este material.

Además, han comenzado a estudiarse las propiedades mecánicas del óxido de grafeno en otras presentaciones, como en lo reportado por R. Cruz-Silva en el 2014 [8], donde se obtuvieron y analizaron fibras de este material, además de reportar algunos valores de módulo elástico para películas, o según lo reportado en el artículo de C. Zhu, del 2015 [9], se menciona que este material es utilizado como tinta para producir una estructura celular mediante el uso de la impresión 3D.

Como podrá notarse, el comportamiento mecánico del óxido de grafeno ha sido estudiado muy poco y es muy reciente, por lo que en este trabajo se pretende profundizar un poco más en este tema, presentando una curva típica de este material, donde pueden distinguirse algunas etapas características y los resultados de ensayos de tensión cíclicos, en donde se hace referencia a la histéresis que se exhibe.

2. Desarrollo

2.1 Procedimiento de obtención

El óxido de grafeno es sintetizado a partir de polvo de grafito mediante un método modificado de Hummers como el seguido en [10]. Primero, 50 ml de H_2SO_4 se calientan a $90^\circ C$ para luego agregar $K_2S_2O_8$ (10g) y P_2O_5 (10 g). La mezcla se agita hasta que los componentes se disuelvan y se enfría a $80^\circ C$. Se agregan 12 g de polvo de grafito a la mezcla, manteniéndola a $80^\circ C$ por 4.5 horas. Después se detiene el calentamiento y

la mezcla se diluye con 2 litros de agua destilada y se deja toda la noche. Al siguiente día, la mezcla se filtra y se lava para retirar todo rastro de ácido. De este proceso se obtiene óxido de grafito.

Luego, 460 ml de H_2SO_4 se enfrían a $0^\circ C$ y se agrega el grafito pretratado, agitando la mezcla. Se agregan 60 g de $KMnO_4$ lentamente mientras continúa agitándose la mezcla. La temperatura se monitorea para que no sobrepase los $10^\circ C$. Después de eso, la mezcla se lleva a $35^\circ C$, permitiéndole reaccionar, luego de agregarle 920 ml de agua destilada. La temperatura de la mezcla al adicionar el agua puede elevarse demasiado, así que se controla con un baño de hielo, de manera que no sobrepase los $50^\circ C$. Mientras se agita por 2 horas, se agregan 2.8 litros de agua a la mezcla. Poco después de haber añadido los 2.8 litros de agua, 50 ml de H_2O_2 al 30% se agregan, resultando en una mezcla burbujeante amarillo brillante. La mezcla resultante se deja al menos un día, hasta que la materia flotante se decante. Los componentes resultantes son centrifugados y lavados con un total de 5 litros de HCl diluido al 10%, seguido por 5 litros de agua destilada para remover el ácido.

2.2 Elaboración de películas

El sólido resultante (una mezcla de óxido de grafeno con agua) se extiende sobre una superficie lisa de teflón, formando una fina capa que se deja secar al aire a condiciones ambientales hasta que se forma una película café semitransparente. Después se cortan cuidadosamente las tiras que se utilizan para los ensayos de tensión.

2.3 Características de las pruebas

Las probetas utilizadas tuvieron forma de tiras rectangulares de 100 mm de longitud de calibración, 10 mm de ancho y un espesor de $6 \mu m$ (ver Fig. 1), las cuales se ensayaron a tensión en un analizador de texturas TA.XT plus, con una velocidad de prueba

constante de 1 mm/min. Tanto las medidas como las condiciones en que se realizaron los ensayos fueron en referencia a la norma ASTM D882.



Fig. 1. Película de óxido de grafeno.

Se ensayaron al menos tres probetas para cada tipo de prueba, a tensión simple (ver Fig. 2) y a ciclos de carga y descarga con bajas deformaciones en la zona elástica y deformaciones considerables en la zona plástica (deformación del 0.46% entre cada final de carga).

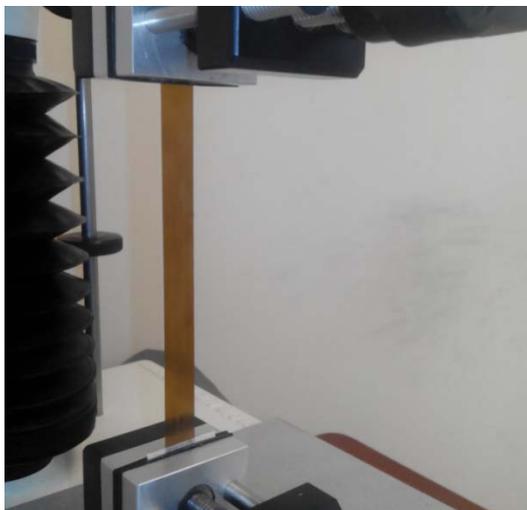


Fig. 2. Ensayo de tensión.

3. Resultados y discusión

3.1 Curva esfuerzo-deformación típica

En la Fig. 3 se muestra una curva esfuerzo-deformación típica para una película de óxido de grafeno ensayado a tensión. El material exhibe un comportamiento que puede dividirse en tres etapas. La primera (I), corresponde a la elasticidad. La segunda parte (II), que comienza en un esfuerzo de alrededor de 13 MPa, se debe al comportamiento plástico, en donde puede observarse un endurecimiento por deformación. En la tercera etapa (III), la cual inicia al acercarse al valor de 39 MPa, hay deformación plástica y existe un aumento mayor en el esfuerzo al deformar el material, en comparación con la etapa anterior. Las etapas I y II son como las identificadas en [4], sin embargo, los valores de esfuerzo no son reportados.

El cambio de resistencia en la zona plástica (de la etapa II a la III en la Fig. 3) podría indicar una transición en el comportamiento predominante, ya sea por parte de la estructura química o de la microestructura formada por capas de pequeñas escamas, (estructura que se menciona en [4]).

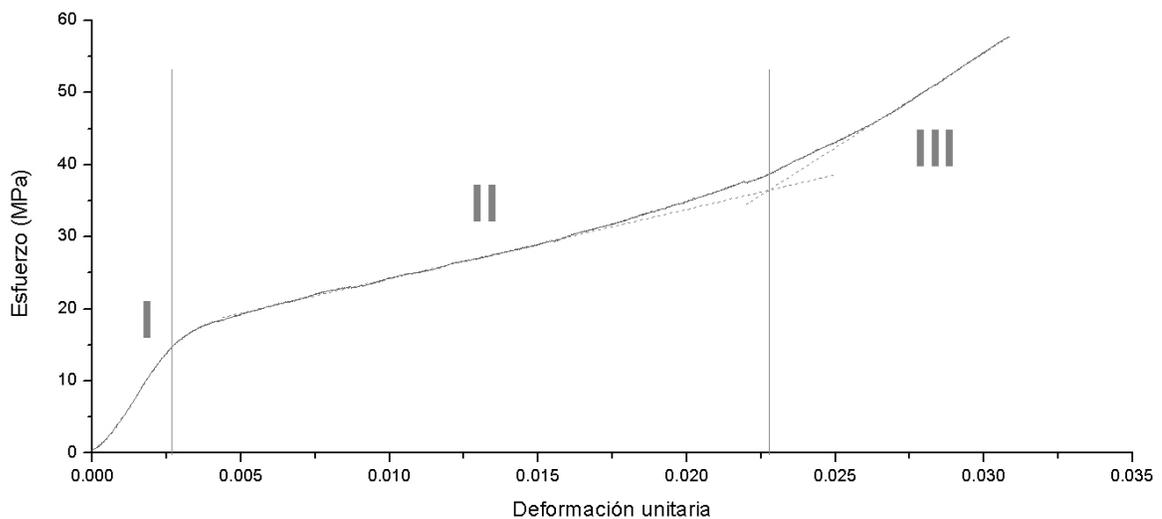


Fig. 3. Curva esfuerzo-deformación típica del óxido de grafeno.

Un detalle detectado en los ensayos fue que para cada probeta se presentaron distintas deformaciones máximas, y por consecuencia, esfuerzos últimos diferentes. Tales fallas prematuras podrían ser causadas por defectos inevitables en la fabricación de las películas, como la formación de líneas o burbujas de aire que pueden ser percibidas o no visualmente (ver Fig. 4) o por las impurezas atrapadas entre las escamas (agua), interfiriendo con los esfuerzos cortantes presentes en las uniones en las escamas de óxido de grafeno [4], debilitando las probetas.



Fig. 4. Defecto en la formación de las películas.

3.2 Histéresis

Algunas muestras fueron sometidas a muy bajas deformaciones, mediante pruebas de carga y descarga, con el objeto de estudiar la energía que se disipa en la zona elástica. En la Fig. 5 se muestra la histéresis en la zona elástica de una probeta representativa.

La histéresis registrada en fue de entre el 5 y el 20 % de la energía en la carga y puede notarse cómo no se sigue la misma línea en todas las cargas y descargas realizadas. En otras palabras, existió energía disipada al deformar elásticamente cada probeta, indicando que existe fricción interna en el óxido de grafeno, afectando su comportamiento elástico, lo que podría indicar un posible comportamiento viscoelástico.

También se realizaron cuatro ciclos de carga y descarga, para cada probeta, a deformaciones más altas (ver Fig. 6), en donde se observó una diferencia de entre el 54% y el 66% de la energía aplicada en la carga, en comparación con la descarga correspondiente, lo cual indica una gran disipación de energía. De acuerdo a la estructura de las películas de óxido de grafeno reportada en [4], esa disipación de energía podría ser atribuida a la fricción interna del material presente en el reacomodo de las uniones entre escamas y en las dislocaciones producidas en su estructura química.

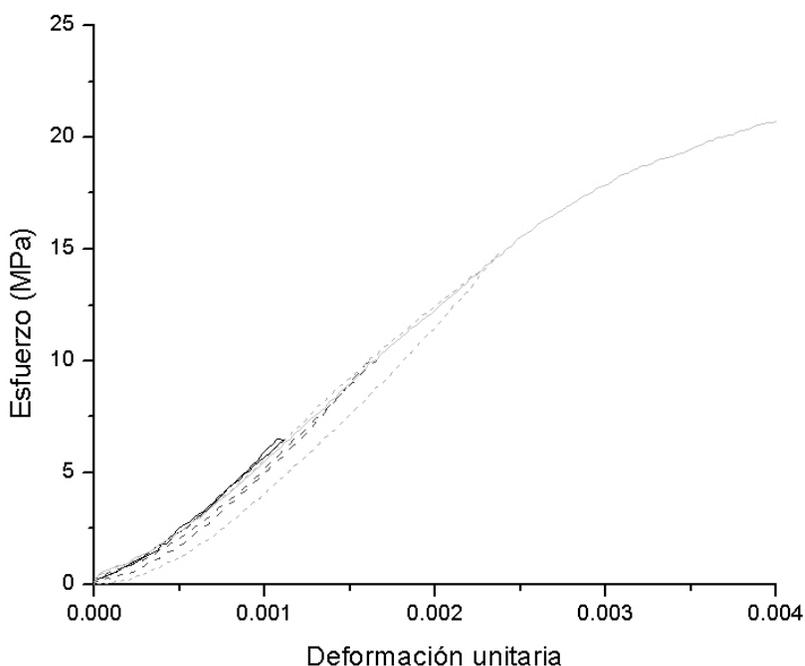


Fig. 5. Ciclos de carga y descarga, en la zona elástica del óxido de grafeno.

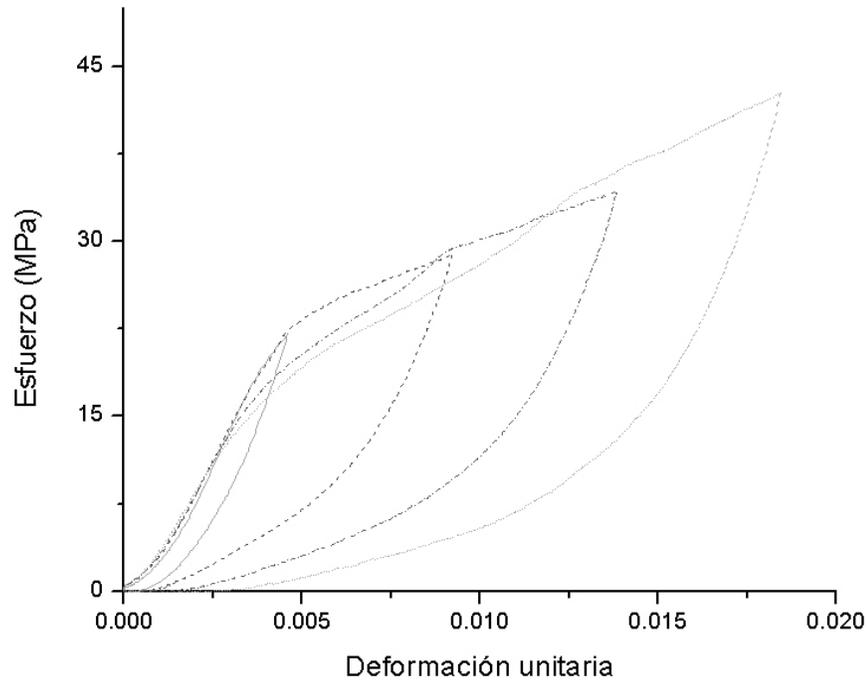


Fig. 6. Ciclos de carga y descarga, a grandes deformaciones unitarias.

4. Conclusiones

Se evaluó el comportamiento mecánico de películas de óxido de grafeno al realizar ensayos de tensión simples y con ciclos de carga y descarga. Se encontró que mientras más se estire el material más resistencia opone, ya sea elástica o plásticamente. Tal comportamiento se puede observar en la curva esfuerzo-deformación típica obtenida. Una observación que surgió de las pruebas fue la variabilidad de la deformación a la que ocurre el esfuerzo último, que seguramente es debida a las imperfecciones resultantes en la elaboración de las películas. También se identificaron tres etapas en la curva típica mencionada, las cuales podrían corresponder a los cambios del predominio de la resistencia de los enlaces moleculares y de las capas de escamas que conforman su estructura.

En cuanto a las pruebas cíclicas se obtuvo una baja histéresis en la zona elástica, mientras que para la zona plástica la histéresis es muy alta, lo que podría estar relacionado con la fricción interna al alterarse la unión entre las escamas de la estructura del material.

Se propone que para estudios posteriores se realicen ensayos de relajación del material para determinar si puede ser capaz de utilizarse con fines de absorción de energía. También se sugiere determinar el efecto del agua atrapada en la estructura en las propiedades mecánicas.

Referencias

- [1] C. R. González, O. V. Kharissova, "Propiedades y aplicaciones del grafeno". *Ingenierías*. 11(38). 2008. 19-23.
- [2] A. Incze, A. Pasturel, "Mechanical properties of graphite oxides Ab initio simulations and continuum theory". *Physical Review B*. 70(21). 2004. 212103.
- [3] J. T. Paci, T. Belytschko, "Computational studies of the structure, behavior upon heating, and mechanical properties of graphite oxide". *The Journal of Physical Chemistry C*. 111(49). 2007. 18099-18111.
- [4] D. A. Dikin, S. Stankovich, "Preparation and characterization of graphene oxide paper". *Nature*. 448(7152). 2007. 457-460.
- [5] S. Park, K. S. Lee, "Graphene oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking". *ACS nano*. 2(3). 2008. 572-578.
- [6] J. W. Suk, R. D. Piner, "Mechanical properties of monolayer graphene oxide". *ACS nano*. 4(11). 2010. 6557-6564.

- [7] Ravikumar, K. Scott, "Freestanding sulfonated graphene oxide paper: a new polymer electrolyte for polymer electrolyte fuel cells". *Chemical Communications*. 48 (45). 2012. 5584-5586.
- [8] R. Cruz-Silva, A. Morelos-Gomez, "Super-stretchable Graphene Oxide Macroscopic Fibers with Outstanding Knotability Fabricated by Dry Film Scrolling". *ACS nano*. 8(6). 2014. 5959-5967.
- [9] C. Zhu, T. Y. Han, "Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices". *Nature Communications* 6. 2015.
- [10] S. Gilje, S. Han, "A chemical route to graphene for device applications". *Nano letters*. 7(11). 2007. 3394-3398.